

1 9 6 6

Nr 4 (21)

INSTYTUT ŁĄCZNOŚCI

WARSZAWA — MIEDZESZYN

PROBLEMY

ŁĄCZNOŚCI



MINISTERSTWO ŁĄCZNOŚCI

PROBLEMY ŁĄCZNOŚCI

ROK 6

WARSZAWA 1966

NR 4(21)

INSTYTUT ŁĄCZNOŚCI

Ośrodek Informacji Techniczno-Ekonomicznej

Kolegium Redakcyjne:

Przewodniczący - mgr inż. Zenon Szpigler
Z-ca Przewodniczącego - mgr inż. Władysław Cetner

Członkowie:

mgr inż. Władysław Adaszewski, inż. Edmund Janowski,
prof. Stefan Jasiński, mgr inż. Stanisław Kobus,
mgr inż. Adam Moniuszko, mgr inż. Józef Możejko,
mgr Zofia Życińska

Sekretarz Redakcji - Irena Kulko

Adres Redakcji:

Instytut Łączności

Ośrodek

Informacji Techniczno-Ekonomicznej
Warszawa-Miedzeszyn, ul. Szachowa 1

Redaktor: J. Borkowska Montaż tekstu: B. Drabik

Dział Wydawniczy Instytutu Łączności
Format B5. Nakład 710. Druk ukończono
we wrześniu 1967 r.

PROBLEMY ŁĄCZNOŚCI

SPIS TREŚCI

	Str.
1. Ludwik Dąbski - Organizacja i koordynacja prac w dziedzinie badań korozyjnych i ochrony tworzyw konstrukcyjnych przed korozją	1
2. Jerzy Bralewski - Pomiary różnicy potencjałów przy badaniach korozyjnych	9
3. Olimpia Skiba-Rogalska - Ochrona elektrochemiczna podziemnych kabli przed korozją	54
4. Seweryn Dąbrowski - Pomiary potencjału oksydoredukcyjnego przy analizowaniu warunków korozyjnych gleby	115
5. Jerzy Bralewski - Urządzenia drenażu wzmocnionego i stacje katodowe opracowane przez Instytut Łączności	126

Ludwik Dąbski

ORGANIZACJA I KOORDYNACJA PRAC W DZIEDZINIE
BADAN KOROZYJNYCH I OCHRONY TWORZYW KONSTRUKCYJNYCH
PRZED KOROZJĄ

WSTĘP

Wysokie tempo rozwoju przemysłu powoduje wzrost bogactwa narodowego w postaci budynków, hal fabrycznych, urządzeń produkcyjnych, sieci trakcyjnych, sieci kablowych, rurociągowych itp. Wszystkie te obiekty obliczone na wieloletni okres użytkowania, niestety od początku swojej eksploatacji narażone są na niszczące działanie środowiska otaczającego, czyli korozję (przy czym termin korozji odnosi się nie tylko do tworzyw metalowych, jak to początkowo przyjmowano, lecz także do betonu, ceramiki, wyrobów z drewna, tekstyliów, tworzyw syntetycznych i innych).

Problemy wynikające ze zbyt szybkiego niszczenia tworzyw konstrukcyjnych spowodowały konieczność prowadzenia systematycznych badań nad rozwiązywaniem teoretycznych i praktycznych zagadnień korozyjnych, ważnych dla naszej gospodarki narodowej.

W październiku 1957 r. powstała, w ramach Komitetu Nauk Chemicznych PAN, Komisja do Spraw Ochrony Tworzyw przed Korozją, która w 1960 r. przekształciła się w Komitet do Spraw Ochrony Tworzyw przed Korozją. Komisja za-

początkowała prace zmierzające do ustalenia stanu szkód korozyjnych w naszej gospodarce i potrzeb w celu rozwiązania najważniejszych zagadnień korozyjnych.

Po wstępnym rozeznaniu zorientowano się, że problem ten wymaga rozwiązania w skali ogólnopństwowej i że akcja zwalczania korozji tylko wtedy przyniesie odpowiednie korzyści, jeśli prowadzona będzie przy ścisłej współpracy poszczególnych resortów. Dalszym aktem normującym skuteczną walkę z korozją było Zarządzenie Prezesa Rady Ministrów Nr 136 z dnia 19.XII.1963 r. oraz wytyczne Przewodniczącego KNiT z 22.IV.1964 r. w sprawie ochrony przed korozją w gospodarce narodowej. Na podstawie zarządzenia nr 36 Przewodniczącego KNiT z dnia 25.VI.1964 r. powstaje zespół do koordynacji i realizacji prac naukowo-badawczych przy udziale jednostek wiodących. Trzeba tu zaznaczyć, że również w krajach bloku socjalistycznego w ramach RWPG powołany został specjalny zespół zajmujący się problemem walki z korozją.

W artykule niniejszym omówiony będzie podział tematyczny jednostek wiodących oraz ich zadanie.

JEDNOSTKI WIODĄCE W ZAKRESIE OCHRONY PRZED KOROZJĄ

Zagadnieniami korozji i ochrony zajmuje się w Polsce około 50 placówek badawczych przy poszczególnych resortach. Aby uniknąć zbędnego paralelizmu w prowadzeniu badań i w celu skoordynowania prac dotyczących ochrony przed korozją, Przewodniczący Komitetu Nauki i

Techniki wydał Zarządzenie Nr 46 z dnia 27 lipca 1964 r. w sprawie ustalenia jednostek wiodących w zakresie ochrony przed korozją. W załączniku do tego Zarządzenia podano wykaz jednostek wiodących w poszczególnych dziedzinach ochrony przed korozją.

Podział tematyki został dokonany wg metod ochrony (poz. od 1 do 11 tabeli 1) oraz wg przedmiotu ochrony w szczególnych środowiskach korozyjnych (poz. od 12 do 17 tabeli 1).

T a b e l a 1

Zestawienie jednostek wiodących
w dziedzinie korozji i ochrony

Lp.	Jednostka wiodąca	Dziedzina ochrony przed korozją
1	2	3
1	Instytut Chemii Fizycznej PAN Warszawa, ul. Kasprzaka 44/52	Teoria procesów korozji Inhibitory korozji
2	Instytut Łączności Warszawa-Miedzeszyn ul. Szachowa 1	Ochrona anodowa Ochrona katodowa Ochrona przed korozją, wywołaną prądami błędzącymi
3	Instytut Farb i Lakerów Gliwice, ul. Górne Wały 26	Antykorozyjne farby i lakiery
4	Instytut Mechaniki Precyzyjnej Warszawa, ul. Duchnicka 3	Przygotowanie powierzchni metali pod powłoki ochronne

1	2	3
		<p>Powłoki metaliczne (galwaniczne, zanurzeniowe, natryskiwane)</p> <p>Powłoki konwersyjne</p> <p>Powłoki niemetaliczne (z tworzyw sztucznych, malarские, ceramiczne itp.)</p> <p>Technologia nakładania</p> <p>Ochrona czasowa wyrobów metalowych</p> <p>Atmosfery ochronne w procesach obróbki cieplnej</p>
5	Instytut metali nieżelaznych, Gliwice, ul. Sobieskiego 11	Metale nieżelazne odporne na korozję
6	Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice, ul. Karola Miarki 12	Stale odporne na korozję
7	Instytut Odlewnictwa Kraków, ul. Zakopiańska 73	<p>Antykorozyjne żeliwa, staliwa i inne stopy odlewnicze</p> <p>Emalie chemoodporne</p>
8	Instytut Technologii Drewna Poznań, ul. Winiarska 1	Metody zabezpieczenia drewna, tworzyw drzewnych oraz wyrobów z drewna i tworzyw drzewnych
9	Instytut Przemysłu Gumowego Warszawa, ul. Czerska 8	Powłoki i wykładziny gumowe

1	2	3
10	Instytut Spawalnictwa Gliwice, ul. Wiatroka 16/18	Połączenia spawane odporne na korozję
11	Instytut Tworzyw Sztucznych Warszawa, ul. Rydygiera 8	Tworzywa sztuczne odporne na korozję
12	Instytut Chemii Ogólnej Warszawa, ul. Łączności 8	Zagadnienia ochrony aparatury i urządzeń przemysłu chemicznego Ochrona rurociągów podziemnych
13	Instytut Morski Gdańsk, ul. Długi Targ 41/42	Badania korozyjności w środowisku morskim i metody ochrony w warunkach morskich
14	Instytut Elektrotechniki Warszawa-Międzylesie, ul. Pożaryskiego 28	Badania korozji w warunkach klimatu tropikalnego
15	Instytut Techniki Budownictwa, Warszawa, ul. Wawelska 2	Zabezpieczenie przed korozją materiałów budowlanych i budowli
16	Centrum Badań Techniki Panczernej i Samochodowej MON	Metody ochrony przed korozją uzbrojenia i wojskowego sprzętu technicznego
17	Instytut Badań Jądrowych	Badanie korozji materiałów reaktorowych i ochrony przed korozją w warunkach promieniowania

ZADANIA JEDNOSTEK WIODĄCYCH

Zadaniem jednostek wiodących jest koordynacja w skali krajowej całokształtu prac naukowo-badawczych, konstrukcyjnych, prototypowych i doświadczalnych prowadzonych przez placówki naukowe: Polskiej Akademii Nauk, placówki szkół wyższych, instytuty naukowo-badawcze, centralne laboratoria, biura konstrukcyjne, biura projektowe, ośrodki badawcze itp. oraz przedsiębiorstwa.

Ponadto jednostki wiodące zobowiązane są do:

1) analizowania potrzeb gospodarki narodowej w zakresie prac naukowo-badawczych, konstrukcyjnych, doświadczalnych i technologicznych,

2) oceny poziomu technicznego ochrony przed korozją w danej dziedzinie,

3) wytyczania kierunków podejmowanych prac oraz zgłaszania wniosków w sprawie podjęcia konkretnych tematów przez placówki zaplecza naukowo-technicznego i przedsiębiorstwa pracujące w danej dziedzinie,

4) bieżącego prowadzenia rejestru prac planowanych, prowadzonych, zakończonych i wdrażanych w zakresie, w jakim dana placówka jest wiodąca.

Jednostki wiodące prowadzą również całokształt prac w danej dziedzinie ochrony przed korozją, wynikających ze współpracy w ramach Stałej Komisji Koordynacji Badań Naukowych i Technicznych RWPG.

Jednostki wiodące powinny zorganizować, dla potrzeb placówek współpracujących i użytkowników, udostępnianie i rozpowszechnianie informacji o ważniejszych pracach - prowadzonych i zakończonych - w danej dziedzinie ochrony przed korozją.

JEDNOSTKI WSPÓLPRACUJĄCE Z INSTYTUTEM ŁĄCZNOŚCI

Instytut Łączności jako jednostka wiodąca ma za zadanie współpracę, zgodnie z wymienionymi zasadami, z instytucjami zajmującymi się problematyką ochrony elektrochemicznej metalowych urządzeń. W tabeli 2 podano zestawienie tych jednostek.

T a b e l a 2

Zestawienie instytucji współpracujących z Instytutem Łączności w zakresie badań i realizacji ochrony elektrochemicznej urządzeń metalowych

Lp.	Nazwa instytucji i resort	Zakres badań i prac w dziedzinie ochrony elektrochemicznej
1	2	3
1	Instytut Łączności (Ministerstwo Łączności)	Ochrona katodowa metalowych urządzeń telekomunikacyjnych przed korozją elektrochemiczną (glebową i od prądów błędzących)
2	Politechnika Gdańska (Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego)	Ochrona katodowa metalowych urządzeń (pływających i stałych) przemysłu okrętowego przed korozją elektrochemiczną

1	2	3
3	Instytut Morski (Ministerstwo Żeglugi)	Ochrona katodowa metalowych urządzeń (pływających i stałych) przemysłu okrętowego przed korozją elektrochemiczną
4	Instytut Gospodarki Komunalnej (Ministerstwo Gospodarki Komunalnej)	Ochrona katodowa metalowych urządzeń komunalnych przed korozją elektrochemiczną
5	Centralny Ośrodek Badań i Rozwoju Techniki Kolejnictwa (Ministerstwo Komunikacji)	Ochrona katodowa metalowych urządzeń kolejowych przed korozją elektrochemiczną
6	Centralny Ośrodek Badawczy Przemysłu Okrętowego (Ministerstwo Przemysłu Ciężkiego)	Ochrona katodowa metalowych urządzeń (pływających i stałych) przemysłu okrętowego przed korozją elektrochemiczną
7	Centralne Laboratorium Gazownictwa (Ministerstwo Górnictwa i Energetyki)	Ochrona katodowa gazociągów
8	Biuro Studiów i Projektów Łączności (Ministerstwo Łączności)	Prace projektowe w zakresie ochrony katodowej kabli telekomunikacyjnych

1	2	3
9	Biuro Projektów Gazownictwa (Ministerstwo Górnictwa i Energetyki)	Prace projektowe w zakresie ochrony katodowej gazociągów
10	Biuro Projektów "CPN" "Naftoprojekt"	Prace projektowe w zakresie ochrony katodowej naftociągów

Jerzy Bralewski

POMIARY RÓŻNICY POTENCJAŁÓW PRZY BADANIACH KOROZYJNYCH

1. CEL STOSOWANIA POMIARÓW RÓŻNICY POTENCJAŁÓW

Pomiary różnicy potencjałów między danym metalowym urządzeniem podziemnym a elektrodą odniesienia lub innym metalowym urządzeniem są podstawą przy badaniach korozyjnych.

Pomiary te, często nieściśle określane w języku potocznym jako pomiary potencjału urządzenia w stosunku do ziemi, wykonuje się w celu ustalenia:

- stopnia zagrożenia korozyjnego konstrukcji na skutek działania innych czynników sprzyjających procesom korozyjnym w danym ośrodku, poza prądami błędzącymi,

- stopnia zagrożenia korozyjnego konstrukcji na skutek działania prądów błędzących,
- stopnia spolaryzowania konstrukcji w przypadku działania ochrony katodowej,
- zasięgu działania ochrony katodowej,
- oddziaływania ochrony katodowej na sąsiednie niechronione konstrukcje,
- rozkładu i zasięgu stref anodowych i katodowych na urządzeniach będących źródłem prądów błędzących.

Pomiary różnicy potencjałów między różnymi metalowymi urządzeniami podziemnymi prowadzi się w celu ustalenia:

- parametrów ochrony katodowej,
- miejsc instalowania urządzeń ochrony katodowej,
- połączenia metalicznego między badanym urządzeniem a sąsiednimi metalowymi urządzeniami (np. połączenia szyn trakcji z kablami telekomunikacyjnymi).

2. METODY POMIARÓW RÓŻNICY POTENCJAŁÓW

Ogniwa korozyjne, prądy błędzące, urządzenia ochrony katodowej są źródłem różnic potencjałów określanych w czasie pomiarów korozyjnych. Napięcia mierzone, zależne od wielu czynników, zawierają się w granicach od kilku miliwoltów do kilkudziesięciu woltów. Są to napięcia stałe, jednak, w przypadku występowania prądów błędzących,

mogą ulegać częstym i raptownym zmianom, tak co do wielkości jak i znaku. Zależnie od charakteru tych zmian pomiary wykonuje się bezpośrednio za pomocą woltomierzy lub metodą kompensacyjną za pomocą różnego typu kompensatorów.

3. WOLTOMIERZE DO POMIARÓW KOROZYJNYCH

Do bezpośredniego pomiaru różnic potencjałów służą woltomierze magnetoelektryczne, woltomierze lampowe, tranzystorowe i rejestrujące z różnego typu wzmacniaczami. Przyrządy te stosowane są zarówno do pomiaru wartości stałych jak i zmieniających się w czasie.

Pomiar bezpośredni jest najwygodniejszy (prosty, szybki) i zapewnia w warunkach terenowych, przy zastosowaniu odpowiednich woltomierzy, wystarczającą dokładność rzędu od 0,5 do 2,5%.

Od woltomierzy stosowanych do terenowych pomiarów korozyjnych wymagane jest, aby miały zero pośrodku lub na jednej trzeciej skali dużą oporność wewnętrzną, krótki czas ustalania się wskazówki, mały pobór energii ze źródła zasilania, dużą wytrzymałość mechaniczną, oraz aby były lekkie i łatwe w transporcie.

Woltomierze magnetoelektryczne, w celu spełnienia warunku dużej oporności wewnętrznej, muszą mieć bardzo czułe wskaźniki, a to wymaganie nie zawsze daje się pogodzić z wysoką wytrzymałością mechaniczną. Obecnie produkowane tego typu przyrządy mają oporność $100000 \Omega/V$.

Dużą oporność wejściową zapewniają woltomierze lampo-

we i tranzystorowe. Wymagają one jednak źródeł zasilania i dość częstej kontroli pozycji zerowej, tzw. "zera elektrycznego", które ulega przesunięciu na skutek zmian temperatury, parametrów wzmacniacza prądu stałego i baterii zasilających.

Rejestrujące woltomierze, jeżeli nie są wyposażone w układy wzmacniające, mają na ogół niską oporność wejściową rzędu kilku lub kilkunastu kiloomów. Tłumaczy to fakt, że układ rejestrujący jest stosunkowo ciężki i dla uruchomienia go jest konieczna większa moc. Szybkość przesuwu taśmy w tych przyrządach jest zwykle regulowana za pomocą doboru odpowiedniej przekładni kół zębatych. Według norm niemieckich [1] prędkość przesuwu papieru powinna być od 300 do 600 mm na godzinę.

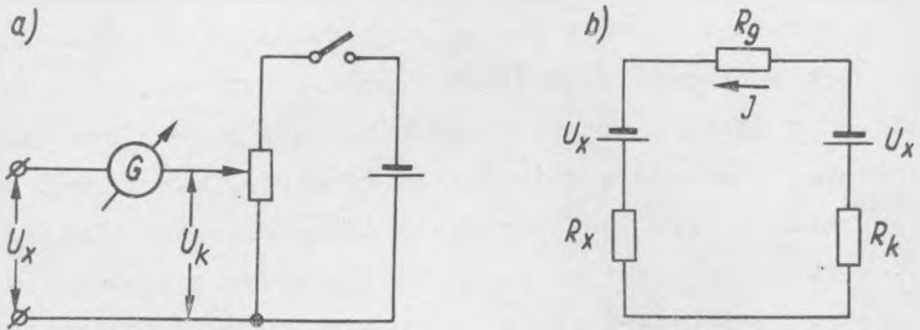
Oporność wewnętrzna woltomierzy stosowanych do pomiarów różnicy potencjałów między metalowym urządzeniem podziemnym a elektrodą odniesienia nie powinna być niższa od $50000 \Omega/V$ [2]. Oporność zaś woltomierzy stosowanych do pomiarów różnic potencjałów między dwoma metalowymi urządzeniami podziemnymi ze względu na małą oporność przejścia między nimi a ziemią może być niższa, ale nie mniejsza niż $10000 \Omega/V$.

4. KOMPENSATORY DO POMIARÓW KOROZYJNYCH

Do pomiarów wartości stałych lub nie ulegających szybkim zmianom stosuje się kompensatory. Metody kompensacyjne są bardziej skomplikowane od metod bezpośrednich, ale dają dokładniejsze wyniki.

Kompensatory stosowane do pomiarów korozyjnych powinny: umożliwić pomiar w zakresie od kilku miliwoltów do kilku woltów, bez względu na biegunowość badanego źródła prądu, nie obciążać mierzonego źródła prądu w czasie wykonywania kompensacji, pobierać małą ilość energii z baterii zasilającej, być proste i łatwe w obsłudze [3].

Zasadę układu kompensacyjnego podano na rys. 1.



Rys. 1. Schemat pomiaru napięcia metodą kompensacyjną: a/ schemat podstawowego układu, b/ schemat układu zastępczego

Przy pomiarze przed osiągnięciem pełnej kompensacji w obwodzie pomiarowym płynie prąd, którego wartość określa wyrażenie

$$I = \frac{U_k - U_x}{R_g + R_k + R_x} \quad [A] \quad (1)$$

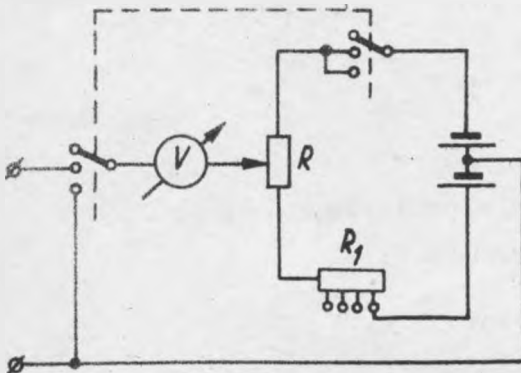
gdzie:

- I - prąd w obwodzie pomiarowym, A;
- U_x - napięcie mierzone, V;
- U_k - napięcie kompensujące, V;

R_g, R_k, R_x - odpowiednie oporności wewnętrzne galwanometru, obwodu kompensatora i obwodu mierzonego.

Znak dodatni wyrażenia 1 odpowiada przypadkowi, gdy napięcie kompensujące ma wyższą wartość niż napięcie mierzone, a znak ujemny określa odwrotną sytuację. Rozwiązania kompensatora w układzie podanym na rys. 1 w pomiarach korozyjnych nie stosuje się ze względu na bardzo duże zmiany jego oporności wejściowej w czasie pomiaru, co z kolei powoduje znaczne zmiany natężenia prądu w obwodzie kompensowanym, które mogą polaryzować elektrody mierzonego źródła prądu. W celu wyeliminowania tej możliwości w układach stosowanych w praktyce korozyjnej zamiast galwanometru, jako wskaźnika zera, stosuje się wysokoomowy woltomierz, za pomocą którego po zrównoważeniu układu określa się napięcie kompensujące.

Na rysunku 2 podano schemat układu kompensatora, który umożliwia wykonanie pomiaru bez względu na sposób dołączenia biegunów źródła mierzonego napięcia oraz zmiany zakresu pomiaru.

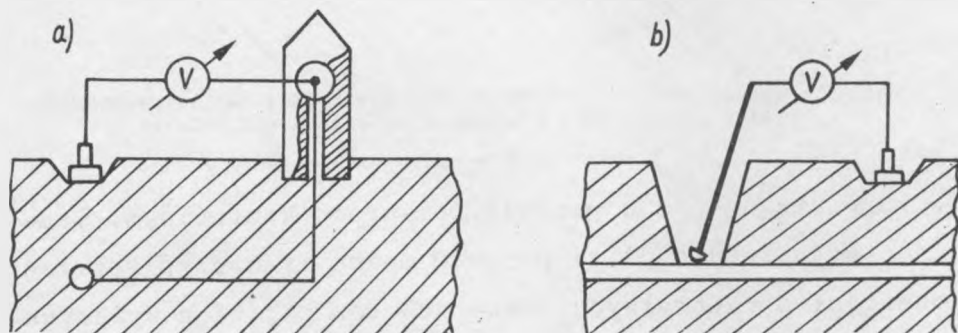


Rys. 2. Schemat kompensatora

W układzie tym ważne jest, aby oporność woltomierza była około stu razy większa od połowy oporności opornika R.

5. WYKONYWANIE POMIARÓW RÓŻNICY POTENCJAŁÓW

Dla dokonania pomiaru różnicy potencjałów między metalowym urządzeniem a elektrodą odniesienia jeden zacisk przyrządu łączy się z badanym urządzeniem, a drugi z elektrodą ustawioną nad nim na ziemi w jego osi pionowej. Dołączenie przyrządu (woltomierza lub kompensatora) do metalowego urządzenia podziemnego może być wykonane

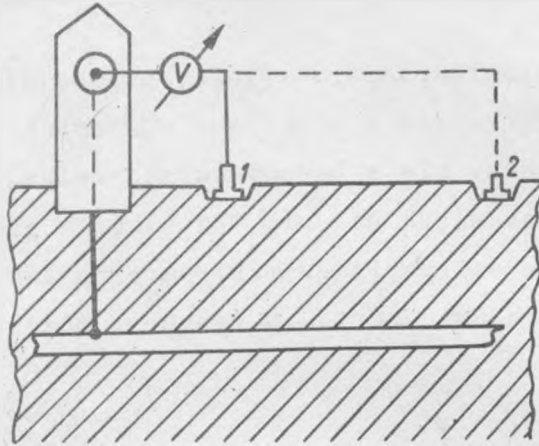


Rys. 3. Schemat pomiaru różnicy potencjałów między metalowym urządzeniem podziemnym a elektrodą odniesienia: a/ w punkcie pomiarowo-kontrolnym, b/ za pośrednictwem drążka stykowego

w punkcie pomiarowo-kontrolnym (rys. 3a) lub za pośrednictwem drążka stykowego, dociśniętego do powierzchni metalu danego urządzenia (rys. 3b). W punktach pomiarowo-kontrolnych dołączone są na stałe do urządzenia specjalne izolowane przewody.

W przypadku konieczności wykonania pomiarów między punktami kontrolnymi wzdłuż metalowego urządzenia pod-

ziemnego stosuje się metodę wynoszenia elektrody (rys 4). Polega ona na tym, że elektrodę odniesienia ustawia się na ziemi nad badanym urządzeniem w żądanym miejscu i łączy długim przewodem z przyrządem pomiarowym dołączonym



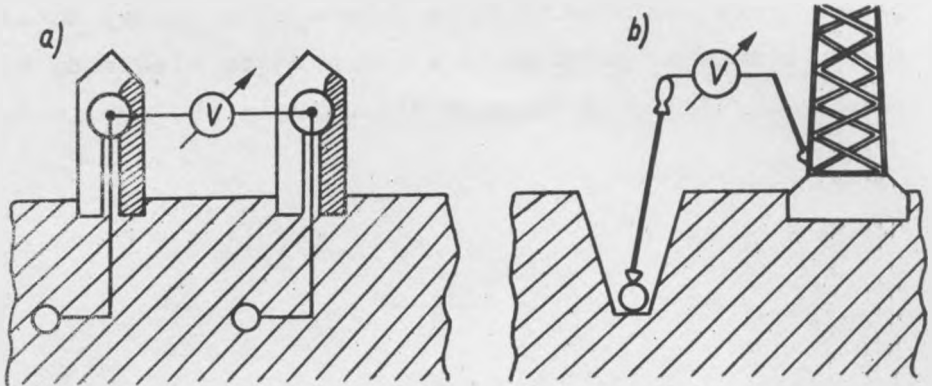
Rys. 4. Schemat pomiaru różnicy potencjałów między metalowym urządzeniem podziemnym a wymienioną elektrodą odniesienia

1,2 - kolejne miejsca ustawienia elektrody

do tego urządzenia w punkcie pomiarowo-kontrolnym. Stosując odpowiednio długi przewód można wyznaczyć rozkład potencjałów w dowolnych odstępach bez częstego wykonywania uciążliwych wykopów. W praktyce nie stosuje się jednak przewodów dłuższych niż 300 m.

Przy pomiarach różnic potencjałów między dwoma metalowymi urządzeniami podziemnymi korzysta się z punktów pomiarowo-kontrolnych (rys. 5a) lub drążków stykowych (rys. 5b).

W strefach działania prądów błędzących, przy stosowaniu woltomierzy nierejestrujących, w każdym punkcie pomiarowym dokonuje się co najmniej 50 odczytów mierzonej wartości, w odstępach co 10 sekund, notując jej znak.



Rys. 5. Pomiar różnicy potencjałów między dwoma metalowymi urządzeniami podziemnymi: a/ za pośrednictwem punktów pomiarowo-kontrolnych, b/ za pośrednictwem drążków stykowych

Pomiar przeprowadza się w godzinach największego nasilenia ruchu pociągów, jeżeli prądy te są pochodzenia trakcyjnego, przy czym w czasie pomiaru powinien przejechać chociaż jeden elektrowóz.

6. OBLICZANIE WYNIKÓW POMIARÓW

Wyniki pomiarów wpisuje się do zeszytu lub na specjalnie przygotowanych do tego celu drukach. Notuje się tam: datę, godzinę i miejsce pomiaru, stan pogody, typ przyrządu, zakres pomiaru, typ elektrody odniesienia oraz dane dotyczące usytuowania badanego urządzenia w stosunku do innych metalowych urządzeń podziemnych i szyn trakcyjnej. Przykład druku protokołu stosowanego przez Instytut Łączności podano w załączniku.

Przy pomiarach różnicy potencjałów między dwoma metalowymi urządzeniami podziemnymi oddzielnie oblicza się średnie wartości dodatnie i ujemne. Analogicznie postępu-

je się przy pomiarze różnicy potencjałów między metalowym urządzeniem podziemnym a uziemiającą elektrodą odniesienia. Wartości średnie oblicza się według wzorów:

$$U_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} a_i}{n} \quad [V] \quad (2)$$

$$-U_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} b_i}{n} \quad [V] \quad (3)$$

gdzie:

U_s - średnia wartość zmierzonej różnicy potencjałów ze znakiem plus lub minus, V;

a_i - chwilowe wartości dodatnie zmierzonej różnicy potencjałów, V;

b_i - chwilowe wartości ujemne, V;

k - liczba dodatnich wartości różnicy potencjałów oraz równych zero;

m - liczba ujemnych wartości różnicy potencjałów oraz równych zero;

$n = k + m$ - ogólna liczba zmierzonych wartości;

W przypadku pomiaru różnicy potencjałów między metalowym urządzeniem a niepolaryzującą się elektrodą Cu/CuSO₄ rozróżnia się cztery przypadki:

1. Gdy wszystkie odczyty wartości chwilowych A_i są dodatnie, to średnia wartość różnicy potencjałów jest dodatnia i oblicza się ją ze wzoru:

$$U_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} |A_i|}{n} + 0,32 \quad [V] \quad (4)$$

2. Gdy wszystkie odczyty wartości chwilowych B_i są ujemne a ich bezwzględna wartość jest większa od 0,32 V, to średnia wartość różnicy potencjałów jest ujemna i oblicza się ją ze wzoru:

$$-U_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} |B_i|}{n} - 0,32 \quad [V] \quad (5)$$

3. Gdy wszystkie odczyty wartości chwilowych C_i są ujemne a ich wartość bezwzględna jest mniejsza od 0,32 V, to średnia wartość potencjału jest dodatnia i oblicza się ją ze wzoru:

$$U_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} |C_i|}{n} + 0,32 \quad [V] \quad (6)$$

4. Gdy odczyty wartości chwilowych są różne, to oddzielnie oblicza się ujemne i dodatnie średnie wartości potencjałów.

Średnią wartość ujemnych potencjałów B_i , których wartość bezwzględna jest większa od 0,32 V, wyznacza się ze wzoru:

$$-U_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=p} |B_i|}{n} + 0,32 \quad [V] \quad (7)$$

Srednią dodatnią wartość potencjałów oblicza się według niżej podanego wzoru z wartości dodatnich A_i i ujemnych C_i takich, których bezwzględna wartość jest mniejsza od 0,32 V.

$$U_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=t} |A_i| + \sum_{i=1}^{i=s} |C_i|}{n} + 0,32 \quad [V] \quad (8)$$

gdzie:

p - liczba odczytów ujemnych różnic potencjałów, których wartości bezwzględne są większe od 0,32 V,

t - liczba odczytów dodatnich różnic potencjałów,

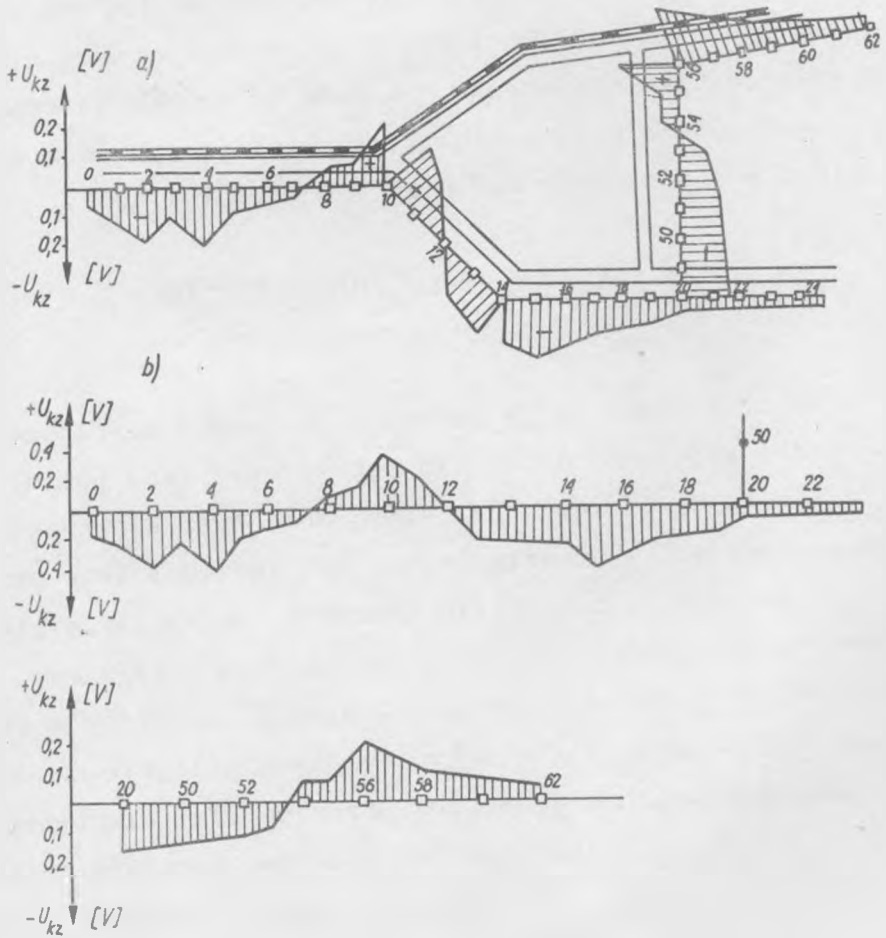
s - liczba odczytów ujemnych różnic potencjałów, których wartości bezwzględne są mniejsze od 0,32 V,

$n = p + t + s$ - całkowita liczba odczytów.

7. WYKRESY ROZKŁADU POTENCJAŁÓW

W celu łatwiejszego zorientowania się w rozkładzie stref katodowych i anodowych wzdłuż metalowego urządzenia podziemnego, wyboru miejsca ochrony, stwierdzenia jej zasięgu i skuteczności sporządza się wykres. Na wy-

kres w punktach odpowiadających miejscom dokonania pomiarów nanosi się w odpowiedniej skali odczytane lub obliczone (wartości średnie) wyniki. Wykres może być wykonany dwojako: albo na planie przebiegu danego urządzenia albo na wyprostowanym jego schemacie - oba sposoby zilustrowano na rys. 6.



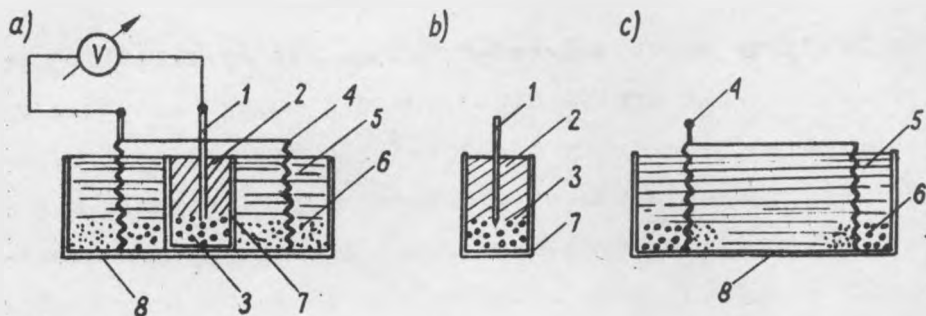
Rys. 6. Wykres rozkładu różnic potencjałów między metalową powłoką kabla a elektrodą Cu/CuSO_4 ; a/ naniesiony na plan, b/ naniesiony na schemat wyprostowany przebiegu kabla

Metoda sporządzania wykresu na planie sytuacyjnym urządzenia jest przydatna dla obiektów położonych na terenie miast, szczególnie przy występowaniu prądów błędnych. Pozwala na łatwiejsze zorientowanie się w rozplywie tych prądów. Wadą jej jest konieczność stosowania planów o dużej skali i trudność wykonywania wykresów. Prostszy sposobem, szczególnie przydatnym dla długich przebiegów urządzeń podziemnych przez tereny mało uprzemysłowione, jest wykonanie wykresów na schemacie wyprostowanym danego urządzenia. Przejrzystość wykresów uzyskuje się przez dobór dla nich odpowiedniej skali.

8. ZASADA POMIARU RÓŻNICY POTENCJAŁÓW W BADANIACH KOROZYJNYCH

Przy pomiarze różnicy potencjałów badane metalowe urządzenie podziemne łączy się poprzez przyrząd pomiarowy z elektrodą odniesienia, którą może być: elektroda niepolaryzująca się, uziemiająca lub inne metalowe urządzenie podziemne. Taki układ tworzy w elektrolicie glębowym ogniwo galwaniczne, w którym jednym półogniwem jest badane urządzenie metalowe, drugim natomiast - elektroda odniesienia. Każde z wymienionych półogniw składa się ze stykających się ze sobą przewodników: elektronowego i jonowego. Na granicy faz tych przewodników występuje różnica potencjałów, którą w praktyce określa się jako względny potencjał elektrody w odniesieniu do normalnej elektrody wodorowej. Siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa jest wówczas równa różnicy między względnymi potencjałami obu elektrod [4].

Obwód pomiaru różnicy potencjałów, przy zastosowaniu elektrody uziemiającej, można przyrównać do zamkniętego poprzez woltomierz obwodu ogniwa Leclanche'a, gdyż obie elektrody znajdują się w tym samym elektrolicie. Natomiast obwód pomiarowy z elektrodą niepolaryzującą się podobny jest do obwodu ogniwa Daniela (rys. 7), w któ-



Rys. 7. Przekrój ogniwa Daniela: a/ widok ogólny, b/ półogniwo Cu/CuSO₄, c/ półogniwo Zn/ZnSO₄

1 - pręt miedziany, 2 - roztwór nasycony Cu/CuSO₄, 3 - kryształy CuSO₄,
4 - pierścień cynkowy, 5 - roztwór nasycony ZnSO₄, 6 - kryształy ZnSO₄,
7 - naczynie porowate, 8 - obudowa

rym każdą z elektrod umieszczono w różnych elektrolitach stykających się ze sobą poprzez porowatą przegrodę.

Z powyższego wynika, że potencjał urządzenia jest wartością względną i do jego określenia konieczna jest znajomość potencjału zastosowanej elektrody odniesienia.

Określenie potencjału badanego półogniwa wiąże się z definicją umownego potencjału zerowego. Definicja ta podaje, że potencjał odwracalnej elektrody wodorowej, w której wodór gazowy pod ciśnieniem jednej atmosfery znajduje się w równowadze z roztworem jonów wodorowych o aktywności równej jedności, uważa się za równy zeru we

wszystkich temperaturach [4]. Zgodnie z tym potencjał normalnej elektrody wodorowej jest umownym potencjałem zerowym. Potencjały półogniw odniesione do tego umownego zera noszą nazwę "potencjałów w skali wodorowej".

8.1. Pomocnicze elektrody odniesienia (elektrody niepolaryzujące się)

Względny potencjał urządzenia można by określić po zmierzeniu SEM ogniwa utworzonego z danego urządzenia i normalnej elektrody wodorowej. Ze względu na trudności sporządzenia takiej elektrody i posługiwania się nią w codziennej praktyce opracowano szereg typów pomocniczych elektrod odniesienia, których potencjały względem elektrody wodorowej są znane.

8.1.1. Elektroda kalomelowa

W warunkach laboratoryjnych najczęściej stosowana jest nasycona elektroda kalomelowa. Składa się ona z elektrody rtęciowej w kontakcie z chlorkiem rtęciowym (kalomelem) i nasyconym roztworem chlorku potasu. Potencjał nasyconej elektrody kalomelowej w odniesieniu do elektrody wodorowej wynosi [5]

$$E = + 0,242 - 7,6 \cdot 10^{-4} (t-25), \quad (9)$$

gdzie t - temperatura w stopniach Celsjusza.

Istnieje cały szereg konstrukcji elektrod kalomelo-

wych, jedna z nich jest opisana niżej [6]. Właściwa elektroda umieszczona jest w wąskiej rurce szklanej znajdującej się w szerszej rurce z zamkniętymi końcami. Przestrzeń między rurkami wypełniona jest roztworem KCl i stanowi łącznik elektrolityczny. Roztwór łącznika ma połączenia z zawartością rurki elektrodowej oraz z roztworem, w którym półogniwo ma być zanurzone. Przed wypadnięciem zawartości (rtęci i kalomelu) z rurki elektrodowej do roztworu łącznika chroni pakiecik waty lub azbestu umieszczony w dolnym końcu rurki. Połączenie galwaniczne między roztworem łącznika elektrolitycznego a roztworem, w którym jest zanurzone półogniwo, stanowi wtopione włókno azbestowe, przez które roztwór KCl bardzo powoli przenika. W górnej części rurki znajduje się otwór, przez który wlewa się nasycony roztwór KCl. W górny koniec rurki elektrodowej zatopiony jest drucik platynowy mający połączenie z zaciskiem pomiarowym elektrody i rtęcią.

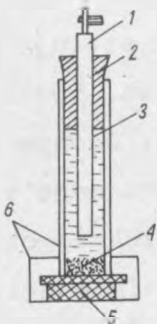
8.1.2. Elektroda chlorosrebrowa

Przy pomiarach potencjałów w neutralnych roztworach chlorkowych, między innymi w wodzie morskiej, stosuje się często elektrodę odniesienia chlorosrebrową. Sposobów przygotowania takiej elektrody jest kilka. Jednym z nich może być anodowe chlorkowanie drutu srebrzonego w rozcieńczonym roztworze kwasu solnego. Powierzchnię czynną, a także kształt elektrody dobiera się w zależności od warunków.

Potencjał elektrody chlorosrebrowej, podobnie jak elektrody kalomelowej, zmienia się w zależności od stężenia jonów chlorkowych, a mianowicie ze wzrostem stężenia staje się bardziej ujemny. Potencjał normalny elektrody chlorosrebrowej w temp. 25°C w roztworach chlorkowych, przy aktywności jonu chlorkowego równej jedności, wynosi $-0,222\text{ V}$ [7].

8.1.3. Elektroda siarczanomiedziowa

Przy pomiarach potencjału metalowych urządzeń podziemnych najszersze zastosowanie znalazła ze względu na swą łatwą i mocną konstrukcję elektroda siarczanomiedziowa Cu/CuSO_4 . Elektroda ta składa się z rury wykonanej z tworzywa sztucznego lub porcelany pokrytej glazurą. Jeden z otworów rury zamknięty jest porowatą wkładką, a drugi szczelnym korkiem, przez który przepuszczono pręt z miedzi elektrolitycznej. Wnętrze tak utworzonego naczynia wypełnione jest nasyconym roztworem siarczanu miedzi i niewielką ilością kryształów tego siarczanu. Wygląd elektrody Cu/CuSO_4 stosowanej do pomiarów



Rys. 8. Elektroda Cu/CuSO_4 , wykonana w Instytucie Łączności

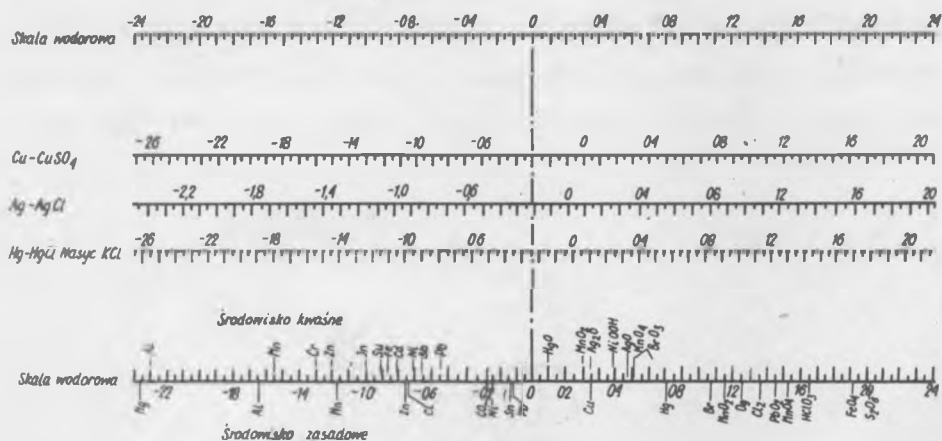
1 - pręt Cu, 2 - korek gumowy, 3 - nasycony roztwór CuSO_4 , 4 - kryształy CuSO_4 , 5 - drewniana wkładka porowata, 6 - obudowa

terenowych przez Instytut Łączności pokazano na rys. 8. Potencjał elektrody siarczano-miedziowej względem standardowej elektrody wodorowej wynosi $+0,316\text{ V}$ [7,8], a współczynnik temperaturowy $0,0011\text{ V}/^{\circ}\text{C}$.

8.1.4. Skala porównawcza elektrod odniesienia

Często w praktyce pomiarów korozyjnych trzeba porównać ze sobą wartości potencjałów odniesione do różnych elektrod.

Na rysunku 9 podano wykresy, pozwalające na łatwe przeliczanie dowolnej wartości zmierzonego potencjału.



Rys. 9. Skala porównawcza elektrod odniesienia i potencjałów elektrochemicznych metali w środowisku kwaśnym i zasadowym

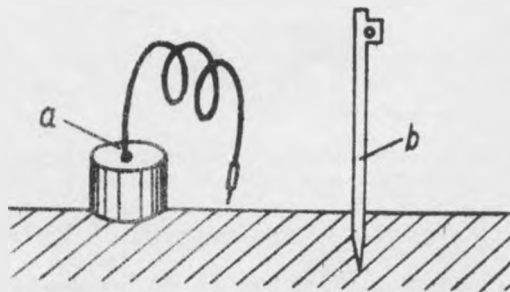
Na wykresie tym usytuowano, odpowiednio względem siebie, wartości potencjałów elektrod: wodorowej, siarczano-miedziowej, chlorosrebrowej oraz kalomelowej [7].

Ponadto przedstawiono tam potencjały różnych metali w środowisku kwaśnym i zasadowym. Odpowiadające sobie wartości potencjałów leżą na prostopadłych do prostych,

na których naniesiono potencjały poszczególnych elektrod.

8.1.5. Elektrody uziemiające

W praktyce korozyjnej stosuje się często w charakterze elektrod odniesienia kawałki stali lub ołowiu. Ma to miejsce w przypadkach dużych bezwzględnych wartości potencjałów, gdy błąd wynikający z polaryzacji elektrod można pominąć. Jako zasadę przyjęto stosowanie do pomiarów elektrody odniesienia z takiego samego metalu, z jakiego wykonano badane metalowe urządzenie podziemne, eliminując w ten sposób możliwość tworzenia się między metalem urządzenia i metalem elektrody ogniwa o znacznej SEM, która zniszczyłaby wynik pomiaru. Ten ro-

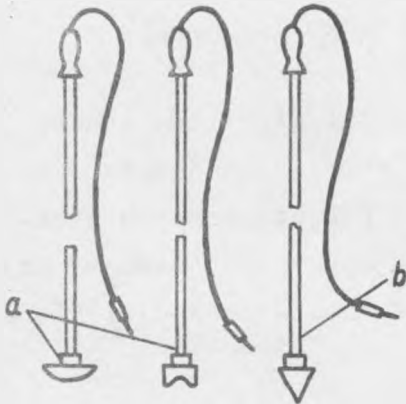


Rys.10. Elektrody uziemiające: a/ ołowiane, b/ stalowe

dzaj elektrod nazywany jest popularnie uziemiającymi elektrodami (rys. 10). Elektrody takie w danym elektrolicie glebowym mają potencjał zbliżony do potencjału niekorodującego metalu badanego urządzenia. Wzatem, pomiar za ich pomocą pozwala określić zmiany potencjału danego urządzenia na skutek procesów korozyjnych i jest obarczony błędem spowodowanym spolaryzowaniem się metalu elektrody uziemiającej w określonym środowisku.

8.2. Drażki stykowe

Dla uzyskania kontaktu elektrycznego z metalem badanego urządzenia, tam gdzie nie ma do tego celu specjalnie wyprowadzonych przewodów, stosuje się przy pomiarach



Rys. 11. Drażki stykowe stosowane przez Instytut Łączności z końcówką: a/ ołowianą, b/ stalową

potencjałów drażki stykowe z końcówkami ołowianymi lub stalowymi rys. 11. Tu również panuje zasada używania drażka stykowego z końcówką z takiego samego metalu, z jakiego wykonane jest badane urządzenie. Ma to na celu wyeliminowanie tworzenia się w czasie pomiaru ogniwa kontaktowego z dwóch różnych metali.

8.3. Przyczyny powstawania błędów przy pomiarach różnicy potencjałów między metalowym urządzeniem podziemnym a elektrodą odniesienia

Wyniki pomiarów różnicy potencjałów między metalowym urządzeniem podziemnym a elektrodą odniesienia mogą być obarczone błędami na skutek:

- polaryzacji elektrod układu pomiarowego,
- niewłaściwego stosunku oporności przyrządu pomiarowego do oporności mierzonego układu,
- dużej oporności przejścia elektrody odniesienia,
- złego usytuowania elektrody odniesienia.

8.3.1. Polaryzacja elektrod

Metal badanego urządzenia i metal elektrody odniesienia w elektrolicie glebowym tworzy, jak już wspomniano, ogniwo galwaniczne. Przed połączeniem obu elektrod tego ogniwa każda z nich ma ustalony potencjał stacjonarny: elektroda bardziej dodatnia - potencjał E_k^0 , a bardziej ujemna - E_a^0 .

W założeniu, że $E_k^0 > E_a^0$, początkowe natężenie prądu w chwili zwarcia ogniwa będzie:

$$I_p = \frac{E_k^0 - E_a^0}{R} \quad [A] \quad (10)$$

gdzie R - oporność obwodu.

Wartość natężenia prądu I_p z chwilą połączenia obu elektrod szybko maleje i po pewnym czasie, zależnie od wielkości oporności obwodu, staje się równa jakiejś nieznannej wartości I , mniejszej od wartości początkowej.

Ze względu na to, że oporność obwodu pozostaje stała, obserwowaną zmianę natężenia prądu można wytłumaczyć zmianą potencjałów E_k^0 i E_a^0 , przebiegającą w taki sposób, że z biegiem czasu różnica potencjałów katody i anody zmniejsza się do wartości potencjałów E_k i E_a , odpowiadających ustalonej wartości natężenia prądu I w obwodzie. A zatem:

$$I = \frac{E_k - E_a}{R} \quad [A] \quad (11)$$

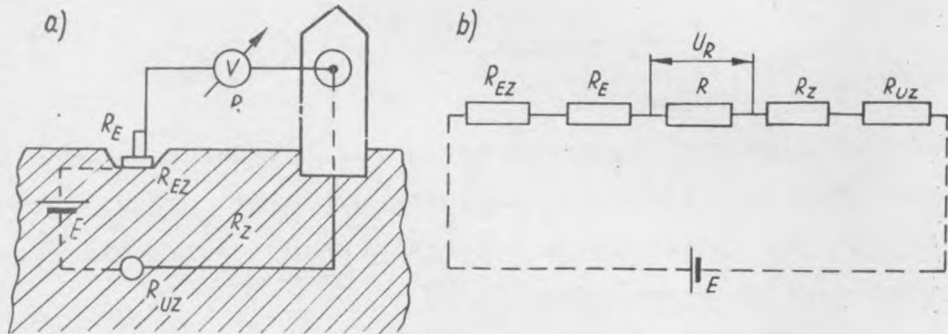
Zmniejszenie się początkowej różnicy potencjałów między elektrodami ogniwa na skutek przepływu prądu, prowadzące do zmniejszenia natężenia prądu po zwarcie ogniwa nosi nazwę polaryzacji [9].

Ponieważ zmiany potencjału obu elektrod ogniwa na skutek polaryzacji nie są możliwe do ustalenia w toku wykonywania stosowanych powszechnie pomiarów, powoduje to błąd w ocenie rzeczywistej różnicy potencjałów. Aby błąd ten możliwie zmniejszyć, stosuje się w pomiarach korozyjnych niepolaryzujące się elektrody odniesienia, gdyż przy stosowaniu elektrod uziemiających nawet mały przepływ prądu przez elektrodę może powodować znaczne zmiany jej potencjału.

8.3.2. Niewłaściwy stosunek oporności przyrządu pomiarowego do oporności mierzonego układu

Wielkość natężenia prądu w obwodzie pomiarowym uzależniona jest od metody pomiaru i sprzętu zastosowanego do tego celu.

Najmniejszy błąd dają układy kompensujące, które umożliwiają praktycznie pomiar bez poboru prądu. Choć i w tych przypadkach może mieć miejsce polaryzacja elektrod spowodowana przepływem prądu przed zrównoważeniem układu pomiarowego.



Rys. 12. Schemat obwodu do pomiaru różnicy potencjałów "urządzenie elektroda odniesienia" oraz jego układ zastępczy

W praktyce najczęściej stosuje się przy pomiarach potencjałów woltomierze, które w mniejszym lub większym stopniu obciążają dany układ. Na rys. 12 podano schemat obwodu pomiarowego i jego układ zastępczy.

Oporności, wchodzące w skład obwodu pomiarowego, są to: oporność przejścia między urządzeniem a gruntem R_{UZ} , oporność właściwa gruntu R_Z , oporność przejścia między elektrodą odniesienia a gruntem R_{EZ} , oporność wewnątrz-

na elektrody odniesienia R_{we} oraz oporność wewnętrzną woltomierza R .

Wartość napięcia U , wskazywaną przez woltomierz, można określić z wyrażenia:

$$U = \frac{ER}{R + R_{uz} + R_z + R_{ez} + R_{we}} \quad [V] \quad (12)$$

gdzie: E - SEM mierzonego ogniwa.

Oznaczając przez:

$$B = R_{uz} + R_z + R_{ez} + R_{we},$$

błąd pomiaru można wyrazić w procentach w sposób następujący:

$$\Delta = \frac{B}{R + B} \cdot 100 \quad [\%] \quad (13)$$

Z wyrażenia tego widać, że wraz ze wzrostem oporności wewnętrznej woltomierza maleje błąd pomiarowy. Przy założeniu, że wskazania woltomierza nie mogą być obciążone większym błędem niż 1%, jego oporność wewnętrzna R musi być 99 razy większa od sumy B pozostałych oporności obwodu

$$R = 99 \cdot B \quad (14)$$

Ilustracją powyższego może być przykład pomiaru napięcia o wartości 1 V między dwoma punktami obwodu o o-

porności wewnętrznej 1000Ω przy użyciu dwóch woltomierzy o oporności wewnętrznej 1000Ω i 99000Ω ,

W pierwszym przypadku woltomierz wskaże wartość $0,5 V$, a więc błąd pomiaru będzie wynosić 50% , a w drugim - $0,99 V$, to jest tylko o 1% mniej niż wartość rzeczywista.

Jeżeli do pomiaru nie można zastosować przyrządu o żądanej oporności wewnętrznej, to dla wyliczenia wartości rzeczywistej mierzonego napięcia wykonuje się w przypadku przyrządu wielozakresowego dwa odczyty wskazań na różnych jego zakresach.

W przypadku zaś przyrządu jednozakresowego przeprowadza się dodatkowy odczyt wartości mierzonej po dołączeniu w szereg z przyrządem znanego oporu o wartości kilkakrotnie wyższej od oporności wewnętrznej przyrządu. Rzeczywistą wartość mierzonego napięcia E oblicza się z niżej podanego wzoru:

$$E = \frac{U_1 U_2 \left(\frac{R_1}{R_2} - 1 \right)}{U_2 \frac{R_1}{R_2} - U_1} \quad [V] \quad (15)$$

gdzie:

U_1 - wskazanie przyrządu o oporności wewnętrznej R_1 ,

U_2 - wskazanie przyrządu o oporności wewnętrznej R_2 ,

8.3.3. Oporność przejścia między elektrodą odniesienia a gruntem

Na oporność tę składa się oporność wewnętrzna elektrody, oporność styku elektrody z gruntem oraz oporność właściwa gruntu.

Wartość oporności przejścia w różnych warunkach terenowych może wahać się w bardzo szerokich granicach od kilkunastu do kilkuset omów, a nawet na terenach suchych piaszczystych notowano wartości sięgające 2400Ω . Oporność ta ma duży wpływ na wartości mierzonych różnic potencjałów "urządzenie - elektroda odniesienia" przy pomiarach woltomierzami obciążającymi w pewnym stopniu układ pomiarowy.

Decydujący wpływ na oporność wewnętrzną elektrody niepolaryzującej ma oporność porowatej przekładki (denka), oddzielającej elektrolit od gruntu. Oporność ta zależy od jej wymiarów geometrycznych i materiału, z jakiego jest wykonana przekładka, oraz stopnia przesyce-
nia jej elektrolitem.

Ilustracją wpływu oporności elektrody Cu/CuSO_4 na wynik pomiaru mogą być dane Applegate'a [10] (tabela 1) z pomiarów przeprowadzonych za pomocą elektrod Cu/CuSO_4 , zanurzonych na głębokość 12,7 mm w wodzie (wodociągowej) nalanej do cynkowego naczynia o powierzchni $12,5 \text{ dcm}^2$. Elektrody te miały następujące konstrukcje:

a) obudowa bakelitowa z przekładką porowatą o średnicy 15,9 mm z prętem miedzianym o średnicy 6,35 mm, zanurzonym na głębokość 150 mm w nasyconym roztworze CuSO_4 ;

b) obudowa z przezroczystego plastyku z przekładką o średnicy 25,4 mm i prętem miedzianym o średnicy 6,35 mm, zanurzonym na głębokość 100 mm w roztworze CuSO_4 ;

c) obudowa jak poprzednio, z tą różnicą, że średnica przekładki porowatej była 31,8 mm;

d) obudowa w postaci rury miedzianej o długości 76,2 mm i średnicy zewnętrznej 20,7 mm;

e) obudowa w postaci rury miedzianej o długości 70 mm i średnicy zewnętrznej 33,4 mm

T a b e l a 1

Procentowy błąd pomiaru przy stosowaniu różnych typów elektrod Cu/CuSO_4 i woltomierzy o różnych opornościach

Oporność woltomierza	Elektroda odniesienia				
	a	b	c	d	e
Nieskończenie duża	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100000	0,6	0,4	0,4	0,5	0,3
50000	1,0	0,6	0,6	0,7	0,5
20000	2,9	1,1	1,9	2,0	1,0
10000	7,0	1,9	3,6	4,0	1,8
5000	14,3	5,4	6,8	7,5	5,3
2000	28,5	9,4	14,1	15,8	9,2
1000	44,2	16,2	23,2	26,3	15,9

Tabela 1 ilustruje wpływ zarówno oporności wewnętrznej woltomierza, jak i wymiarów przekładki porowatej na błąd pomiaru.

Przekładki porowate w elektrodach Cu/CuSO_4 , stosowanych do pomiarów terenowych, wykonywane są z drewna nieżywicznego, szkła spiekanego lub innych materiałów ceramicznych. Przekładki z drewna mają oporność małą w porównaniu z innymi materiałami o takim samym stopniu porowatości.

W celu odpowiedniego przesylenia drewnianych przekładek elektrolitem, przed wmontowaniem ich do elektrod, gotuje się je przez kilka godzin w roztworze siarczanu miedzi.

Oporność styku elektrody odniesienia z gruntem jest uzależniona nie tylko od powierzchni przekładki porowatej, ale także od rodzaju gruntu i stopnia jego nawilżenia. Dlatego elektrody odniesienia ustawia się około 15 cm poniżej powierzchni gruntu na wilgotnej warstwie gleby. W przypadkach gleb wysuszonych miejsce ustawienia elektrod zalewa się wodą zasoloną lub roztworem siarczanu miedzi.

8.3.4. Usytuowanie elektrody odniesienia

Do oceny procesów korozyjnych a także przy realizacji ochrony katodowej miarodajnym wskaźnikiem jest potencjał na granicy faz: metal - ośrodek elektrolityczny, a nie potencjał dowolnego punktu gleby, w którym umieszczono elektrodę odniesienia. Jest to szczególnie ważne,

gdy przez ośrodek elektrolityczny przepływają prądy, np. ochrony katodowej, które powodują na drodze "metal-elektroda odniesienia" spadek napięcia (omowy), zmieniający w większym lub mniejszym stopniu rzeczywisty wynik pomiaru.

W warunkach laboratoryjnych wykonanie pomiaru różnicy potencjałów na granicy faz bywa możliwe, natomiast w terenie jest to w większości przypadków niewykonalne ze względu na trudności umieszczenia elektrody odniesienia w bezpośrednim sąsiedztwie badanego urządzenia podziemnego. Aby błąd pomiarowy był jak najmniejszy, elektrodę odniesienia ustawia się w możliwie najmniejszej odległości od urządzenia. Najkorzystniej jest umieszczać ją na powierzchni ziemi na osi pionowej urządzenia. Rzeczywista wartość różnicy potencjałów U_R na granicy faz "urządzenie-elektrolit glebowy" można określić z wyrażenia:

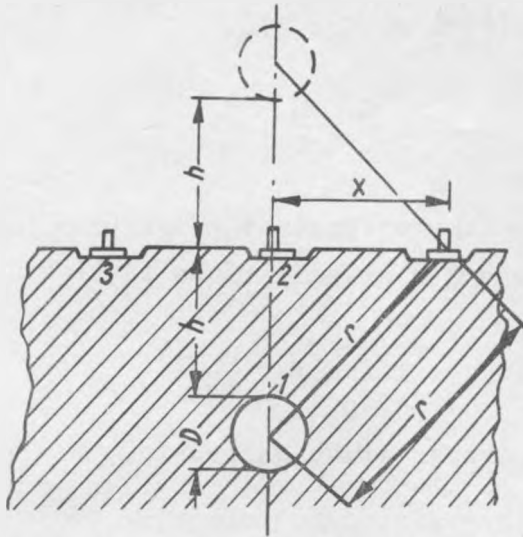
$$U_R = U - U_{IR} \quad [V] \quad (16)$$

gdzie:

U - zmierzona różnica potencjałów między urządzeniem a elektrodą odniesienia,

U_{IR} - spadek napięcia w gruncie na drodze: urządzenie - elektroda odniesienia.

W przypadku gruntu jednorodnego i równomiernej gęstości prądu na powierzchni chronionego urządzenia (rurociągu) obliczenie spadku napięcia w ziemi, można przeprowadzić w sposób następujący [11] :



Rys. 13. Zwierciadlane odbicie metalowego urządzenia podziemnego
1,2,3 - miejsca ustawienia elektrody odniesienia

Stacjonarne pole wywołujące strumień linii sił w rurociągu równa się:

$$\varphi_{idl} = i_2 \pi r l = j \pi D l \quad (17)$$

gdzie:

- i - średnia gęstość prądu w ziemi,
- j - średnia gęstość prądu ochrony katodowej w ziemi, w bezpośrednim otoczeniu urządzenia metalowego,
- r - promieniowa współrzędna miejsca,
- D - średnica rurociągu,
- l - długość badanego odcinka rurociągu,
- h - głębokość ułożenia rurociągu.

Z wyrażenia (17) wynika, że

$$i = j \frac{D}{2} \cdot \frac{1}{r} \quad (18)$$

Według różniczkowej postaci prawa Ohma natężenie pola elektrycznego E w gruncie równa się:

$$E = i \varrho = i \varrho \frac{D}{2r} \quad (19)$$

gdzie: ϱ - oporność właściwa gruntu.

Stąd w ogólnym przypadku potencjał

$$\varphi = \text{Edr} = j \varrho \frac{D}{2} \ln r + \text{const} \quad (20)$$

ponieważ

$$\varrho \frac{D}{2} \ln r = 1,15 \varrho D \lg r \quad (21)$$

oraz zakładając, że:

$$f = 1,15 \varrho D$$

otrzymamy

$$\varphi = j f \lg r + \text{const} \quad (22)$$

Zgodnie z teorią pola elektrycznego można określić potencjał rurociągu metodą odbicia zwierciadlanego (rys. 13). Po opuszczeniu stałych całkowania potencjał w punkcie 1 na granicy faz jest równy

$$\varphi_1 = jf \left[\lg \frac{D}{2} + \lg \left(2h - \frac{D}{2} \right) \right] = jf \lg \left(Dh - \frac{D^2}{4} \right) \quad (23)$$

Przy założeniu, że $h \gg \frac{D}{4}$,

$$\varphi_1 = jf \lg Dh \quad (24)$$

Potencjały w punkcie 2 i 3 równają się:

$$\varphi_2 = jf(\lg h + \lg h) = jf \lg h^2, \quad (25)$$

$$\varphi_3 = jf(\lg \sqrt{x^2 + h^2} + \lg \sqrt{x^2 + h^2}) = jf \lg(x^2 + h^2) \quad (26)$$

Różnica między potencjałem obliczonym dla punktu 2 i 1 określa spadek napięcia w gruncie znajdującym się między badanym urządzeniem a punktem na powierzchni ziemi, leżącym na pionowej osi symetrii rurociągu i równa się

$$U_{IR} = \varphi_2 - \varphi_1 = jf \lg \frac{h}{D} \quad [V] \quad (27)$$

Natomiast różnica potencjałów (spadek napięcia U_x) między punktem 2, znajdującym się nad osią pionową rurociągu, i punktem 3, leżącym na prostej prostopadłej do jego osi wzdlużnej, określa wyrażenie:

$$U_x = \varphi_3 - \varphi_2 = jf \lg \frac{x^2 + h^2}{h} \quad [V] \quad (28)$$

zakładając, że $x = 10 h$:

$$U_x = 2,308 \varrho j D \quad [V] \quad (29)$$

stąd

$$j = \frac{U_x}{2,308 \varrho D} \quad [A/m^2] \quad (30)$$

A zatem rzeczywisty potencjał rurociągu, gdy elektroda odniesienia znajduje się w punkcie 3, wynosi:

$$U_R = U - \frac{U_x}{2,308 \varrho D} \cdot 1g \frac{h}{D} \quad [V] \quad (31)$$

gdzie:

- U_R - potencjał rurociągu w stosunku do elektrody odniesienia, znajdującej się w bezpośrednim jego sąsiedztwie, V;
- U - potencjał rurociągu w stosunku do elektrody odniesienia, znajdującej się na powierzchni ziemi, V;
- U_x - różnica potencjałów zmierzona między dwiema elektrodami odniesienia, umieszczonymi na powierzchni ziemi na linii prostopadłej do osi rurociągu przy odległości między elektrodami dziesięciokrotnie większej od głębokości ułożenia rurociągu, V;
- ϱ - oporność gruntu, $\Omega \cdot m$,
- D - średnica rurociągu, m.

Dla źle izolowanych urządzeń metalowych spadek napięcia na oporności w glebie jest duży i wprowadzać może znaczne błędy w ocenie rzeczywistego potencjału chronionego urządzenia.

Ilustracją tego mogą być zestawione w tabeli 2 wyniki eksperymentalnych pomiarów wykonane na krótkim odcinku kabla chronionego przez stację katodową. W każdym punkcie pomiarowym znajdowały się dwie elektrody Cu/CuSO_4 : jedna w bezpośrednim sąsiedztwie kabla, a druga nad nim na powierzchni ziemi (do pomiarów stosowano woltomierz o oporności $100000 \Omega/V$).

Whalley [12] podaje, że dla określenia rzeczywistej różnicy potencjałów między chronionym rurociągiem a elektrodą odniesienia, znajdującą się w otaczającym go bezpośrednio środowisku, należy wykonać pomiary przy normalnym prądzie ochrony I oraz przy zwiększeniu jego natężenia do wartości I_1 . Mierzy się przy tym różnicę potencjałów:

- E - między rurociągiem a elektrodą odniesienia ustawioną w jego osi pionowej na powierzchni ziemi,
- E_1 - między rurociągiem a elektrodą ustawioną w odległości 1 m od niego,
- E_2 - między poprzednią elektrodą a drugą ustawioną w odległości 9 m od niej, na linii prostopadłej do osi wzdłużnej rurociągu.

Szukaną wartość określa wyrażenie

Tabela 2

Porównanie wyników z pomiarów różnicy potencjałów dla różnych usytuowań elektrody Cu/CuSO₄ z wartościami obliczonymi

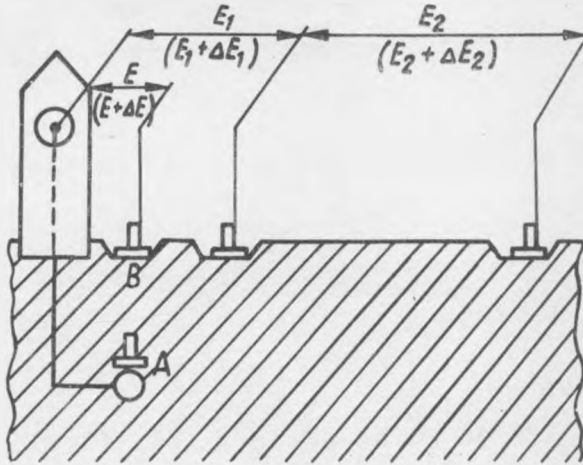
	Miejsce pomiaru			
	1	2	3	4
Kabel TKDVFta D = 33,4 mm h = 1000 mm ρ = 330 m				
Usytuowanie elektrod Cu/CuSO ₄	Zmierzona różnica potencjałów [V]			
Na powierzchni ziemi nad kablem	2,01	2,08	1,88	1,78
Pod powierzchnią ziemi obok kabla	1,90	1,61	1,06	1,49
Na powierzchni ziemi dwie elektrody Cu/CuSO ₄ (odstęp 10 m)	0,34	0,62	1,51	0,39
Wartość różnicy potencjałów obliczona ze wzoru (31)	1,80	1,70	0,95	1,52

$$U_R = E_1 - \frac{E_2 \Delta E_1}{\Delta E_2} \quad [V] \quad (32)$$

gdzie:

E_1, E_2 - różnice potencjałów zmierzone przy prądzie I ,

$\Delta E_1, \Delta E_2$ - przyrosty różnic potencjałów E_1 i E_2 na skutek wzrostu natężenia prądu do wartości I_1 .



Rys. 14. Schemat pomiaru dla określenia rzeczywistej różnicy potencjałów między rurociągiem a otaczającym go bezpośrednio środowiskiem

Według przykładu podanego przez Whalley'a różnica potencjałów E zmierzona w punkcie A (rys. 14) była - 620 mV, a w punkcie B - 1290 mV. Natomiast wartość obliczona według proponowanej przez niego metody wynosiła - 559 mV, a zatem była zbliżona do wartości rzeczywistej.

9. PRZYRZĄDY STOSOWANE DO POMIARÓW RÓŻNIC POTENCJAŁÓW W KOROZYJNYCH BADANIACH TERENOWYCH

Do pomiarów różnic potencjałów w strefach działania prądów błędzących, tam gdzie oporność przejścia między metalowym urządzeniem podziemnym a otaczającym je środowiskiem jest niewielka, mogą być używane woltoamperomierze opracowane przez Instytut Łączności. W przyrządach tych zastosowano mierniki magnetoelektryczne HEA-1 z zerem pośrodku skali. Zmiana zakresów pomiarowych dokonywana jest za pomocą pokrętnego przełącznika.

Dane techniczne tych przyrządów są następujące:

Zakresy napięciowe:

- w serii I: 0,2-2-20-50 V - skala 20 działek po obu stronach zera
- w serii II, III: 0,1-1-10-100 V - skala 25 działek po obu stronach zera.

Zakresy prądowe:

- w serii I, II: 10-50 A, w serii III: 10-100 A.

Dokładność wskazań:

- w serii I, II, III - ok. \pm 2%.

Czas ustalania wskazówki:

- w serii I, II, III - ok. 1 sek.

Oporność wewnętrzna na zakresach napięciowych:

- w serii I - 30000 Ω /V
- w serii II i III - 25000 Ω /V.

Spadek napięcia na oporności wewnętrznej przyrządu na zakresach prądowych:

- w serii I, II i III - rzędu 60 mV.

Wygląd zewnętrzny:

- seria I - pudło drewniane z pokrywą. Wymiary przyrządu 140 x 230 x 100 mm.

- seria II, III - pudło metalowe z pokrywą. Wymiary przyrządu 190 x 240 x 100 mm.

Ponadto w Instytucie Łączności opracowano tranzystorowy miliwoltomierz do pomiarów korozyjnych, typ MT1, którego dane techniczne są następujące:

Zakresy napięciowe (zero pośrodku skali) 30, 100, 300 mV z podziałką co jedna pięćdziesiąta; 1, 3, 10, 30, 100 V z podziałką co jedna trzydziesta.

Oporność wewnętrzna: 330 k Ω /V.

Uchyb wskazań $\leq 5\%$ dla każdego zakresu pomiarowego w granicach temperatur od -5° do $+30^{\circ}$ C.

Zasilanie z baterii płaskiej 4,5 V typu 3R12.

Pobór mocy ≤ 100 mVA.

Stabilność punktu zerowego układu: w ciągu 0,5 godziny ≤ 1 działka skali.

Pozycja pracy pozioma.

Wymiary obudowy: 240 x 160 x 105.

Ciężar przyrządu: ~ 3 kG.

Obudowa z blachy lakierowanej piecowo.

Do pomiarów różnic potencjałów, tam gdzie wartości mierzone nie zmieniają znaku w czasie pomiaru oraz gdzie wymagana jest duża oporność wewnętrzna woltomierza, można stosować jeden z niżej wymienionych przyrządów.

- a. Woltoamperomierz uniwersalny typ MUR-3 do pomiaru prądu i napięcia stałego, produkowany przez Techniczną Spółdzielnię Pracy "Energia" w Warszawie

Dane techniczne przyrządu:

Zakresy napięciowe

- 500 mV; 1,5; 10; 20; 50; 100; 200; 500; 2000 V.

Zakresy prądowe:

- 0,2; 1,5; 20; 50; 200 mA 1,5 A.

Zakresy pomiaru oporności

- $100 \Omega + 10 \text{ k}\Omega$, $1 + 100 \text{ k}\Omega$, $10 + 1000 \text{ k}\Omega$ przy baterii 4,5 V oraz $1 \text{ M}\Omega + 100 \text{ M}\Omega$ przy zastosowaniu źródła prądu stałego 200 V.

Oporność wewnętrzna na zakresach napięciowych: $50000 \Omega/V$.

Spadek napięcia na oporności wewnętrznej przyrządu na zakresach prądowych: 0,5 V.

Dokładność wskazań przy temp. $20^{\circ}\text{C} \pm 1,5\%$.

- b. Woltoamperomierz uniwersalny typ MUR-3A do pomiaru prądu i napięcia stałego, produkowany przez Techniczną Spółdzielnię Pracy "Energia" w Warszawie.

Dane techniczne przyrządu:

Zakresy napięciowe:

- 150 mV; 0,6; 1,5; 6; 15; 60; 150; 300; 600; 1500 V

Zakresy prądowe:

- 30 μ A; 0,15; 0,6; 3; 15; 60; 300 mA; 1,5; 6 A.

Zakresy pomiaru oporności:

- 100 Ω + 10 k Ω , 1 + 100 k Ω , 10 + 1000 k Ω przy baterii 4,5 V oraz 1 M Ω + 50 M Ω przy zastosowaniu źródła prądu stałego 200 V.

Oporność wewnętrzna na zakresach napięciowych 50000 Ω /V.

Spadek napięcia na oporności wewnętrznej przyrządu na zakresach prądowych 150 mV.

Dokładność wskazań przy temp. 20°C \pm 1,5%.

c. Woltoamperomierz uniwersalny do pomiarów prądu, napięcia stałego oraz napięcia zmiennego typ Unigor 4, firmy Goerz lub nowsze wykonanie Unigor 4S.

Dane techniczne przyrządu:

Zakresy napięciowe prądu stałego:

- 100 mV; 0,5; 2,5; 10; 25; 100; 250; 1000; 5000 V.

Zakresy napięciowe prądu zmiennego:

- 10; 50; 250; 1000 V.

Zakresy prądowe:

- 10; 50; 250 μ A; 1,5; 25; 100 mA; 1 A.

Zakresy pomiaru oporności prądem stałym:

- 1+200 Ω , 20 Ω + 50 k Ω , 2 k Ω + 5 M Ω przy wewnętrznej baterii 1,5 V oraz 0,2 M Ω + 500 M Ω przy zastosowaniu źródła prądu stałego o napięciu 100-140 V.

Zakres pomiaru oporności prądem zmiennym:

- 20 k Ω + 50 M Ω przy zastosowaniu źródła prądu zmiennego 100 + 240 V.

Zakres pomiaru pojemności: 200 pF - 5 μ F przy zastosowaniu źródła prądu zmiennego 100 + 240 V.

Oporność wewnętrzna dla zakresów napięciowych prądu zmiennego 20000 Ω /V.

Spadek napięcia na oporności wewnętrznej przyrządu na zakresach prądowych 240 mV.

Dokładność wskazań:

- dla zakresów napięciowych, prądowych prądu stałego + 1,5%,
- dla zakresów napięciowych prądu zmiennego + 2,5%.

d. Woltoamperomierz uniwersalny typ PL do pomiaru prądu i napięcia stałego firmy EAW (NRD).

Dane techniczne przyrządu:

Zakresy napięciowe:

- 0,03; 0,06; 0,15; 0,30; 0,60; 150; 600; 1500; 6000 mV.

Zakresy prądowe:

- 0,015; 0,060; 0,150; 0,600; 1,50; 6; 15; 60; 150; 600; 1500; 6000 mA.

Oporność wewnętrzna na zakresach napięciowych: $100000 \Omega/V$.

Spadek napięcia na oporności wewnętrznej przyrządu na zakresach prądowych 100 mV.

Dokładność wskazań: 1,5%.

e. Miliwoltoamperomierz rejestrujący ze wzmacniaczem fotoelektrycznym typ N 373-3, firma ZIP /ZSRR/ do pomiarów napięć i prądu stałego.

Dane techniczne przyrządu:

Zakresy napięciowe:

- 0,5; 1,5; 5; 15; 50; 75; 150 mV

- 0,5; 1,5; 5; 15; 50; 150 V.

Zakresy prądowe:

- 5; 15; 50; 150 $\mu A.$,

- 0,5; 1,5; 5; 15; 50; 150 mA.

Dokładność wskazań: + 1,5%.

Oporność wejściowa: $66,6 k \Omega/V$.

Prędkość przesuwu taśmy: 20, 60, 180 mm/godz.

Zasilanie: zasilacz typ P-373 (akumulator 6 V i przetwornica).

Wymiary obudowy: 210 x 280 x 380.

Ciężar przyrządu: 16,5 kG.

	Praca Nr	Lp.	Lp.	Lp.	Lp.	Lp.
Instytut Łączności Zakład Sieci Przewodowych Pracownia Zagadnień Korozji		1	24		47	70
		2	25		48	71
	Protokół Nr ...	3	26		49	72
	Pomiarów potencjału przy badaniu prądów biadających	4	27		50	73
		5	28		51	74
		6	29		52	75
		7	30		53	76
PRZYRZĄDY		8	31		54	77
1.zakres... φ ...=...	Data.....196..r.	9	32		55	78
2.zakres... φ ...=...	pocz.pomiaru....godz....min.	10	33		56	79
elektroda	koniec pomiaru....godz.....	11	34		57	80
	Odczyty co	12	35		58	81
		13	36		59	82
Charakterystyka badanego obiektu:	UWAGI:	14	37		60	83
	15	38		61	84
Odległość od szyn..... m	16	39		62	85
Głębokość zakopaniam	17	40		63	86
Właściwość trasy	18	41		64	87
.....	19	42		65	88
OPRACOWANIE WYNIKÓW:	U = + śr U=+	20	43		66	89
Potencjał	- -	21	44		67	90
Potencjał	U = + śr U=+	22	45		68	91
	- -	23	46		69	92

WYKAZ LITERATURY

1. VDE. 0150a/12.60.
2. Miller M.S.: Elektriczeskije izmiritielnyje pribory dla korrozjonnych issledowanji i katodnoj zaszczyty, ich swojstwa i primienjenje w polewych usłowjach. Sbornik picriewodow "Korrozja mietalłow". Izd. inostrannoj litieratury. Moskwa 1953.
3. Afonskij K.N.: Mietod kompiensacji w issledowaniach korrozji. Trudy Wsiesojuznoj Miezvuzowskoj Naucznoj Konfierencji po Dorbie z korrozjej. Gostoptiechizdat. Moskwa 1962.
4. Glasstone S.: An Introduction To Electrochemistry. New York 1951.
5. James J. Lingane: Elektroanalytical Chemistry. Interrcience Publishers, Inc. New York 1958.
6. Modrzejewski B.: Pomiary pH. PWT Warszawa 1952.
7. Uhlig H.H.: Corrosion and corrosion control. I.Wiley and Sons. Inc. New York 1963.
8. Morgan I.H.: Cathodic protection i Hill L. (Boks) LTD, London 1959.
9. Tomaszow N.D.: Teorija Korrozji i zaszczyty mietalłow. Izdatielstwo Akademii Nauk ZSRR, Moskwa 1960 r.
10. Lindsay M. Applegate, M.S. E.E. Cathodic protection. Mc Graw-Hill Book Company, INC New York 1960.

11. Baeckmann W.G., Heim G.: Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion.
12. Whalley W.C.R.: Cathodic Protection in Desert Soils - Corrosion t. 17, nr 12, s. 559.

Olimpia Skiba-Rogalska

OCHRONA ELEKTROCHEMICZNA PODZIEMNYCH KABLI PRZED KOROZJĄ

1. WSTĘP

Statystyka uszkodzeń kablowych prowadzona od wielu lat przez różne administracje telekomunikacyjne za granicą [1 + 3], a ostatnio i u nas w kraju wykazuje stały wzrost liczby uszkodzeń w okresie powojennym. Na taki stan rzeczy składa się wiele przyczyn. Wymienić tu można między innymi wzrost uprzemysłowienia, rozbudowę elektrycznych sieci trakcyjnych oraz złą jakość powłok i osłon kablowych.

W celu zredukowania do minimum szkód kablowych stosowane są w różnych administracjach środki zaradcze w postaci ochrony biernej i czynnej. Środki te opisano w niniejszym opracowaniu, traktując szerzej zagadnienie ochrony elektrochemicznej.

2. PRZEDMIOT OCHRONY ANTYKOROZYJNEJ

Przedmiotem ochrony antykorozyjnej kabla jest metalowa powłoka osłaniająca ośrodek kabla. Wśród znanych obecnie materiałów na powłoki najbardziej rozpowszechniony jest ołów. W okresie powojennym zaczęto wprowadzać także inne materiały, np. stal, aluminium [4,5].

W kraju na powłoki kablowe stosuje się ołów miękki, odpowiadający normie PN-60/H-82201, względnie ołów twardej, to znaczy ołów z dodatkiem 0,4 do 0,8% antymonu.

Czysty ołów skłonny jest do rekrystalizacji. Dodatek stopowy przeciwdziała jej i wpływa na podniesienie mechanicznej wytrzymałości powłoki kablowej, co w warunkach eksploatacji ma duże znaczenie.

Kable ziemne są z reguły opancerzone i posiadają wtedy osłonę ochronną przed opancerzeniem i na nim. Mogą też mieć osłonę ochronną i nie posiadać opancerzenia względnie mogą być gołe bez opancerzenia i osłony.

Kable opancerzone układane są w krajowych warunkach bezpośrednio w ziemi lub w wodzie, jednak są wyjątki układania takich kabli w kanalizacji, tak jak zdarzają się przypadki układania kabli bez opancerzenia bezpośrednio w ziemi. Te ostatnie mają wtedy tylko osłonę ochronną z impregnowanego materiału włóknistego, przelaną substancją bitumiczną.

Opancerzenie wykonane jest z ocynkowanych drutów stalowych lub z taśm stalowych pokrytych warstwą polewy bitumicznej. W czasie montażu opancerzenie stalowe ka-

bli łączone jest za pomocą lutowania z ołowianą powłoką w każdym złączu kablowym.

Tradycyjnym materiałem na osłony kabli ziemnych są celulozowe substancje włókniste, impregnowane syciwem, w skład którego wchodzi oleje mineralne z niedużym dodatkiem asfaltu. Bezpośrednio na powłoce kabla znajduje się dwukrotny obwój z taśm papierowych, a na nim warstwa przędzy jutowej. Obwój jutowy stosuje się również na opancerzeniu kabla. Każdą warstwę materiałów osłony przelewa się polewą bitumiczną, a na zewnątrz dodatkowo zawiesiną kredy w celu zabezpieczenia zwojów kabla przed sklejeniem się w czasie magazynowania i transportu.

Kable gołe bez osłony ochronnej i opancerzenia układane są przeważnie w kanalizacji betonowej izolowanej od wewnątrz polewą bitumiczną. Taki sposób układania kabli stosuje się na terenie miast i osiedli.

3. KOROZJA POWŁOK KABLOWYCH

Na korozję narażone są zarówno kable gołe, nie posiadające osłony ochronnej i opancerzenia, jak i kable w osłonach ochronnych i opancerzeniu [5 + 10].

Stosowane dotychczas osłony ochronne z materiałów włóknistych, celulozowych nie izolują w dostatecznym stopniu powierzchni metalu przed wpływami otoczenia. Badania wykazały [11], że osłony takie, nawet przy bardzo dobrym zaimpregnowaniu wchłaniają po kilku tygodniach leżenia w wodzie około 60% wilgoci w przeliczeniu na suchą masę materiału osłonowego. Stwarza to sprzyjające

warunki rozwoju bakterii glebowych, których metabolizm wpływa niszcząco na włókno celulozowe oraz na syciwa i polewy bitumiczne [12].

Odporność ołowiu na korozję w środowisku glebowym zależy w dużym stopniu od możliwości tworzenia się na powierzchni metalu warstw ochronnych z trudno rozpuszczalnych produktów korozji. Warstwy te powstają najłatwiej w obecności anionów, takich jak: $\text{SO}_4^{=}$, $\text{HPO}_4^{=}$, $\text{CO}_3^{=}$, HCO_3^{-} , ale w glebach i wodach warstwy z trudno rozpuszczalnych produktów odkładają się tylko przy określonej koncentracji anionów i określonym pH [13].

Ołów jest na ogół stabilny w środowiskach obojętnych i słabo alkalicznych pozbawionych utleniaczy. W środowiskach kwaśnych może on korodować także w przypadku nieobecności tlenu. W warunkach atmosferycznych metal pokrywa się warstewką tlenków. Z wykresów równowagi "potencjał - pH" podanych przez Pourbaix [14] można wywnioskować, że metal jest trwały w szerokim zakresie pH przy dodatnich potencjałach elektrody w obszarze stabilności PbO_2 . W tym obszarze ołów jest w stanie pasywnym. W glebowych warunkach jest małe prawdopodobieństwo powstania PbO_2 , jeśli nie ma oczywiście działania elektrolitycznego. Powstają przede wszystkim związki dwuwartościowego ołowiu. Szybkość korozji przy tym uzależniona jest od rozpuszczalności produktów korozji. Tlenek ołowiu PbO powstający jako początkowy produkt korozji jest stosunkowo dobrze rozpuszczalny w wodzie i nie spełnia roli warstewki ochronnej na metalu. Tlenki i wodorotlenki ołowiu mają własności amfoteryczne



wskutek czego ołów może korodować zarówno w kwasach, jak i zasadach. Szybkość korozji wzrasta wyraźnie przy $\text{pH} < 4$ i $\text{pH} > 10$ [15].

W zjawiskach korozji ziemnej ołowiu odgrywa rolę cały szereg czynników i czasami trudno jest wyodrębnić działanie poszczególnych parametrów [16]. Ołów może korodować w obecności kwasów organicznych, stąd niebezpieczne są dla niego grunty bogate w substancje humusowe, niebezpieczne są ponadto produkty biologicznego rozkładu substancji celulozowej osłon ochronnych [17 + 19]. Dominującą rolę w procesach korozyjnych kabli podziemnych wydaje się odgrywać tlen. Na kablach ziemnych opancerzonych i nieopancerzonych spotyka się najczęściej przypadki tak zwanej korozji różnicowego napowietrzania [5, 18, 20]. Korozja tego typu objawia się wżerami pod zwojami papieru czy juty i przybiera niekiedy poważne rozmiary. Przy korozji różnicowego napowietrzania środowisko otaczające kabel jest najczęściej mało agresywne. Niekiedy przerdzewiałe opancerzenie stalowe tworzy z ołowianą powłoką ogniwo galwaniczne, w którym ołów spełnia rolę anody i ulega niszczeniu [13, 15, 21].

Kable kanałowe najczęściej niszczone są przez prądy błędzące. Rozmiar uszkodzeń jest tu zależny od natężenia prądów błędzących i od przewodności elektrycznej środowiska. Kanalizacje kablowe złożone z bloków betonowych łączonych "na styk", mimo asfaltowania wewnętrznych

ścian nie dają zabezpieczenia przed niszczeniem korozyjnym, a przedostająca się do kanalizacji i studzienek kałowych woda ściekowa stanowi bardzo dobry elektrolit dla procesu elektrolizy od prądów błędzących. Znaczne uszkodzenia korozyjne występują niekiedy już po kilku miesiącach od ułożenia kabla. Na rys. 1 pokazano poważne uszkodzenie ołowianej powłoki kabla, które zauważono po 6 miesiącach od ułożenia kabla w kanalizacji.



Rys. 1. Kabel uszkodzony na skutek elektrolizy spowodowanej prądami błędzącymi po 6 miesiącach od ułożenia /wielkość naturalna/

Ołów odznacza się wyjątkowo wysokim równoważnikiem elektrochemicznym w porównaniu z żelazem. Na jednostkę natężenia prądu w procesie elektrolizy masa niszczonego ołowiu jest 3,5 razy większa od masy żelaza [22].

Korozja powłok ołowianych w przypadku prądów błędzących przyjmuje niekiedy charakter międzykrystaliczny [23] i w tych przypadkach niewielkie pozornie zużycie metalu może prowadzić do poważnych uszkodzeń kabla.

4. SPOSOBY ZABEZPIECZANIA KABLA PRZED KOROZJĄ

Środki zmierzające do zmniejszenia szkód korozyjnych na kablach polegają głównie na ograniczeniu wymiany prądu elektrycznego pomiędzy powłoką kabla i jego elektrolizycznym otoczeniem. W tym celu stosuje się między innymi osłony ochronne, opancerzenia, instaluje się złącza izolujące względnie układa kabel w stalowej rurze ochronnej lub kanalizacji betonowej oraz zmniejsza się wpływy prądów błądzących ze źródeł ich powstawania [4, 13, 24, 25]. Jest to tak zwana ochrona bierna, która w swej tradycyjnej formie, przy współczesnym uprzemysłowieniu nie zawsze zdaje egzamin.

Obecne tendencje do zabezpieczenia powłok kablowych plastikami nie rozwiązują sprawy ochrony kabli, gdyż obok kabli w takich osłonach układane będą nadal kable, produkowane w tradycyjnej formie, a ponadto tysiące kilometrów kabli już ułożonych wymaga zabezpieczenia przed korozją.

Wobec coraz częstszych przypadków korozji kabli ziemnych i kanałowych konieczna jest więc obok wyżej wymienionych środków, ochrona czynna, to jest ochrona elektrochemiczna.

5. POJĘCIE OCHRONY ELEKTROCHEMICZNEJ I JEJ PODZIAŁ

Ochrona elektrochemiczna jest to elektrochemiczny sposób zabezpieczania konstrukcji przed korozją, a ściślej sposób polegający na elektro-

chemicznej polaryzacji konstrukcji w środowisku elektrolitycznym.

W zależności od tego, czy konstrukcja poddawana ochronie polaryzowana jest anodowo czy katodowo ochronę elektrochemiczną nazywa się ochroną anodową lub katodową.

Ochrona anodowa na razie nie znalazła zastosowania przy zabezpieczaniu długich podziemnych konstrukcji przed korozją.

Ochrona katodowa jest to sposób zabezpieczania konstrukcji przed korozją przez polaryzację katodową, to jest przez obniżanie potencjału statycznego konstrukcji do wartości równej lub odpowiednio niższej od stopnia jej odporności korozyjnej w danym środowisku. Z elektrotechnicznego punktu widzenia ochrona katodowa jest procesem obniżania potencjału metalu w stosunku do środowiska elektrolitycznego, dzięki czemu prąd elektryczny płynie od środowiska do metalu chronionego, co przeciwdziała korozji.

W praktyce ochronę katodową realizuje się jedną z trzech wymienionych metod:

- 1) przy użyciu anod reakcyjnych (protektorów);
- 2) prądem doprowadzonym z zewnętrznego źródła prądu stałego;
- 3) przy zastosowaniu drenażu elektrycznego.

Schemat podziału ochrony elektrochemicznej będzie więc następujący:

Ochrona elektrochemiczna

Ochrona katodowa

Ochrona anodowa

Ochrona za pomocą anod reakcyjnych (protektorów)

Ochrona zewnętrznym źródłem prądu

Ochrona drenażowa (odprowadzanie prądów błędzących)

Podział taki przyjęto na Europejskim Sympozjum Ochrony Katodowej w 1958 r. we Frankfurcie nad Menem [26] i przyjmuje się go obecnie w międzynarodowych zaleceniach dotyczących ochrony metalowych konstrukcji podziemnych przed korozją [4, 24], a także w wielu publikacjach zagranicznych [6, 27 + 29]. W literaturze radzieckiej [30 + 34] ochroną elektrochemiczną nazywa się ochronę za pomocą anod reakcyjnych i ochronę za pomocą urządzeń z zewnętrznym źródłem prądu.

6. HISTORIA OCHRONY KATODOWEJ KABLI OBŁOWIONYCH

Pierwsze wzmianki o stosowaniu ochrony katodowej na kablach telefonicznych pochodzą z 1917 r. [6]. Angielska poczta zastosowała w tym czasie połączenia drenażowe pomiędzy powłoką kabla i sąsiadującymi szynami tramwajowymi w Blackpool i Salford. W latach dwudziestych stosowano płyty cynkowe uziemiające, jako ochronę przed prądami błędzącymi. Między innymi kabel kanałowy biegnący z Berlina do Hannoveru zaopatrzony był w takie płyty w studzienkach kablowych. Była to pierwsza ochrona

katodowa za pomocą protektorów, Połączenia kabli z płytami cynkowymi wprowadzono również w Anglii w różnych rejonach, gdzie występowała korozja kabla. Ponieważ ochrona tego typu miała zabezpieczyć przed działaniem prądów błędnych, to jasne jest, że nie we wszystkich przypadkach dawała ona zadowalające wyniki. Szybki rozwój metod ochrony katodowej w zastosowaniu do zabezpieczenia metalowych konstrukcji podziemnych przypada na lata trzydzieste i czterdzieste naszego stulecia [27, 35]. Zarówno w Stanach Zjednoczonych jak i Europie wraz ze wzrostem uprzemysłowienia i rozwojem elektrycznym sieci trakcyjnych coraz bardziej daje się odczuć niebezpieczeństwo korozji, powodowanej przez prądy błędne. W poszukiwaniu metod zabezpieczania przed szkodliwym działaniem prądów błędnych rozwija się ochrona za pomocą drenażu elektrycznego. Połączenie ołowianej powłoki kabla z ujemną szyną przy stacjach zasilających daje dobre rezultaty. Drenaż elektryczny ulepszony w ciągu lat stanowi do dziś niezawodny sposób ochrony kabli oraz innych konstrukcji podziemnych przed niszcącym działaniem prądów błędnych.

W latach czterdziestych wprowadza się do ochrony kabla anody reakcyjne (anody galwaniczne, protektory) manganowe i cynkowe. Zapewniają one właściwy efekt ochrony w obszarach, gdzie nie ma działania prądów błędnych względnie, gdzie natężenie prądów błędnych jest nieduże. Równocześnie prowadzone są badania nad zastosowaniem aluminium jako anody reakcyjnej do ochrony kabli i innych metalowych konstrukcji podziemnych [6, 36, 37].

W tym samym okresie rozwija się ochrona katodowa za pomocą prądu "nałożonego" ze źródła zewnętrznego. Jako źródła prądu dla ochrony kabli stosuje się urządzenia niewielkiej mocy, o natężeniu prądu 0,5 do 5 A. Zauważono, że przy większych natężeniach prądu system ochrony powoduje zakłócenia w telefonicznej sieci abonenckiej, dlatego też w późniejszych rozwiązaniach urządzenia z obcym źródłem prądu zaopatrywane są w specjalne filtry wygładzające [38]. W charakterze anod uziemiających stosuje się złom żelazny i grafit. Anody otaczano początkowo gipsem i bentonitem. Później okazał się wygodniejszy, jako podsypka, żwir koksowy.

Ochrona katodowa uważana jest obecnie za **jedyną** efektywną metodę zabezpieczania metalowych konstrukcji podziemnych przed korozją. W wielu przypadkach instaluje się ją już przy układaniu konstrukcji w ziemi [39, 40], gdyż szkody korozyjne, jak już wyżej wspomniano występują niekiedy w ciągu kilku miesięcy po ułożeniu konstrukcji.

W Polsce w latach pięćdziesiątych zwrócono szerszą uwagę na ochronę katodową metalowych konstrukcji podziemnych w celu zabezpieczenia ich przed korozją. Przyczyniły się do tego prace S. Pawlikowskiego prowadzone na Politechnice Śląskiej, dotyczące ochrony katodowej rurociągów zakopanych w ziemi [41 + 49].

Pierwsze badania w zakresie walki z prądami błędzącymi podjęte były w kraju już w latach trzydziestych. Opracowane były wtedy wskazówki ochrony urządzeń metalowych przed działaniem prądów błędzących [50]. Dalsze ba-

dania prowadzono w Instytucie Chemii Fizycznej PAN [51] oraz w Instytutach Gospodarki Komunalnej i Elektrotechniki [22, 52].

Ochroną kabli obołowionych przed korozją zajął się Instytut Łączności. Pierwsze prace w tym zakresie podjęto w 1953 r. [53]. Opracowano modele i uruchomiono serijną produkcję urządzeń zabezpieczających kable przed szkodliwym działaniem prądów błędzących. Wykonano ochronę drenażową na najbardziej zagrożonych przez prądy błędzące odcinkach sieci kablowych [54, 55]. Zastosowano do ochrony kabla dalekosiężnego anody reakcyjne magnezowe i cynkowe [56 + 60]. Prowadzono również badania nad zastosowaniem anod reakcyjnych ze stopu aluminium z cynkiem w alkalicznych aktywatorach [57] oraz badania nad korozją katodową kabli [61]. Opracowano modele stacji katodowych, które zainstalowano do ochrony kabla ziemnego i kanałowego [62, 63].

7. OGÓLNE ZASADY OCHRONY KATODOWEJ

Ochrona katodowa ołowianych powłok kablowych polega na takich samych zasadach, na jakich oparta jest ochrona innych metalowych konstrukcji znajdujących się w środowisku elektrolitycznym [14, 31, 33, 38, 64 + 66]. I tu zakłada się, że korozja metalu w środowisku elektrolitycznym, czyli tak zwane anodowe rozpuszczanie jest teoretycznie niemożliwe, w przypadkach gdy potencjał elektrody metalowej jest bardziej ujemny, niż jej potencjał

równowagowy¹⁾ w rozpatrywanym środowisku.

Wartość potencjału elektrody, przy którym realizowany jest stan równowagi elektrochemicznej odpowiada stanowi, w którym na powierzchni styku metalu z elektrolitem, z energetycznego punktu widzenia, nie zachodzą żadne reakcje. Przy wszystkich innych wartościach potencjału na powierzchni granicznej metal - elektrolit będą zachodziły reakcje utleniania, jeśli potencjał elektrody pracującej jest bardziej dodatni (mniej ujemny) niż potencjał równowagowy metalu. Reakcje redukcji będą zachodziły, jeśli potencjał elektrody jest bardziej ujemny niż potencjał równowagowy [14, 67]. Zasada ochrony katodowej sprowadza się więc do takiego obniżenia potencjału urządzenia metalowego, przy którym na całej powierzchni metalu, stykającego się z elektrolitem, będą zachodziły tylko reakcje redukcji. Ta wartość potencjału, przy której uzyskuje się efekt pełnej ochrony, zależy głównie od rodzaju metalu. Inna więc będzie dla ołowiu, inna dla żelaza, dlatego że inny jest potencjał równowagowy obu tych metali. Trzeba tu zaznaczyć, że rozważanie procesów korozyjnych dla ułatwienia opiera się na równowadze elektrochemicznej, chociaż zarówno układ korodujący jak i będący w stanie ochrony elektrochemicznej nie jest w równowadze. Elektroda metalowa nie jest w stanie równowagi, jeśli dopływa do niej względnie wpły-

¹⁾ Potencjał równowagowy, to potencjał przy którym szybkości dwu przeciwnych procesów elektrodowych, t.zn. rozpuszczania metalu i jego osadzania z roztworu (utleniania i redukcji) są sobie równe.

wa z niej prąd elektryczny. Potencjał takiej elektrody zmienia się w zależności od kierunku i natężenia płynącego prądu. Wielkość zmiany potencjału, spowodowanej przepływającym prądem, nazywana jest polaryzacją. Przy ochronie katodowej urządzenie chronione polaryzowane jest katodowo, to znaczy, że potencjał układu korodującego przesuwają się w kierunku potencjału anody w otwartym obwodzie, po osiągnięciu którego proces korozyjny jest zahamowany. Tak zwany potencjał otwartego obwodu mierzy się na zaciskach elektrod w stanie spoczynku, kiedy prąd nie płynie przez ogniwo [68]. W praktyce w układach korodujących potencjału anody w otwartym obwodzie nie da się zmierzyć. Wylicza się go teoretycznie, o czym będzie jeszcze wspomniane przy kryteriach ochrony katodowej.

W.A. Prituła [32] podaje pewne warunki, które powinny być spełnione przy realizacji ochrony katodowej metalu. Są to między innymi, kontakt chronionego metalu z elektrolitem, przy czym ten ostatni powinien zapewniać ciągłość jonowego przewodzenia prądu i równomierny jego rozkład na całej powierzchni metalu. Ponadto parametry ochrony powinny być tak dobrane, aby gwarantowały bezpieczeństwo pracy i nie powodowały niebezpiecznego dla metalu efektu nadmiernej ochrony. Z praktyki wiadomo, że niekoniecznie cała powierzchnia metalu chronionego musi się stykać z elektrolitem. Ochrona katodowa jest np. efektywniejsza, jeśli metal chroniony posiada osłonę izolującą. W takich przypadkach elektrolit styka się z metalem tylko w porach względnie uszkodzeniach osłony izo-

lującej. W przypadku kabli ułożonych w kanalizacji kablowej warunek styku całej powierzchni ołowiu z elektrolitem nie jest spełniany, a mimo to kable są z powodzeniem chronione katodowo. Kable takie stykają się z wilgotnym środowiskiem na pewnej tylko przestrzeni zamulonej kanalizacji, po czym wychodzą do studzienek kablowych, w których tracą całkowicie kontakt z wilgotnym otoczeniem, z wyjątkiem okresów kiedy studzienki zalewane są wodą.

W celu zapewnienia ochrony katodowej wystarczy więc, aby urządzenie metalowe posiadało przynajmniej częściowo bezpośredni kontakt z elektrolitem. Jeśli się wytworzy przez obniżenie potencjału takie warunki, że prąd przenoszony jonowo poprzez elektrolit będzie wpływał do urządzenia metalowego w tych miejscach, gdzie istnieją drogi przewodzące, a odpływ prądu z urządzenia będzie się odbywał tylko specjalnym izolowanym przewodem połączonym ze źródłem prądu lub odpowiednią elektrodą, to warunki ochrony będą spełnione.

9. SPOSOBY OCHRONY

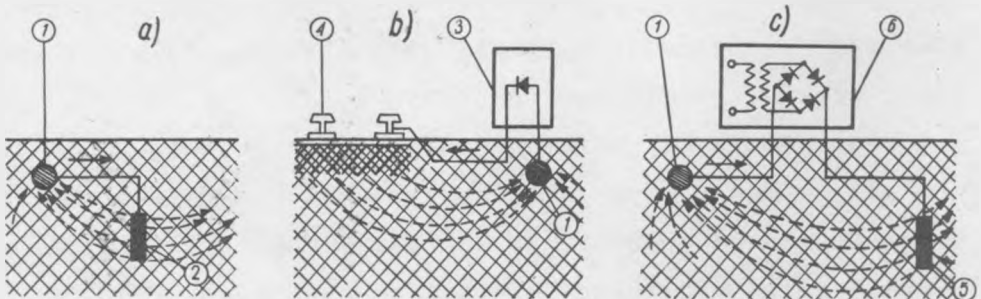
Ochrona katodowa może być realizowana jakimkolwiek sposobem, jeśli tylko sposób ten zapewni warunki polaryzacji katodowej urządzenia chronionego [4, 24, 27 + 29]. Trzy wspomniane wyżej sposoby realizacji ochrony katodowej można podzielić na galwaniczne i elektroli-tyczne.

Sposób galwaniczny polega na przyłączeniu do urzą-

dzenia chronionego elektrody wykonanej z metalu o bardziej ujemnym potencjale elektrochemicznym. Powstaje przy tym ogniwo galwaniczne, którego katodą jest urządzenie chronione - anodą natomiast elektroda przyłączona (zwykle stop magnezu lub cynku). Ogniwo takie jest źródłem wewnętrznej SEM potrzebnej do zahamowania pracy korozyjnych ogniw na powierzchni metalu chronionego. Przyłączona anoda ulega postępowemu niszczeniu i dlatego nazywana jest anodą galwaniczną albo anodą reakcyjną. Rozpowszechniony jest także termin "protektor".

Sposoby elektrolityczne polegają na nałożeniu prądu z zewnętrznego źródła SEM lub na odprowadzeniu niepożądanych prądów (błądzących) z urządzenia metalowego specjalnym przewodem do źródła ich powstawania (drenaż elektryczny).

Rysunek 2 wyjaśnia zasadę działania omówionych sposobów realizacji ochrony katodowej.



Rys. 2. Schemat ochrony katodowej kabla: a/ za pomocą anod galwanicznych, b/ za pomocą drenażu elektrycznego /w przypadku odprowadzania prądów błądzących; c/ za pomocą zewnętrznego źródła prądu stałego połączonego z uziomem anodowym

1 - kabel, 2 - anoda galwaniczna, 3 - urządzenia drenażowe, 4 - szyna trakcyjna, 5 - uziom anodowy, 6 - zewnętrzne źródło SEM

Anody galwaniczne w połączeniu z urządzeniem chronionym wytwarzają stosunkowo niewielki prąd w obwodzie ochrony, rzędu kilkudziesięciu miliamperów [4, 56 + 59]. Z tego względu na ogół stosowane są przede wszystkim do ochrony niewielkich, dobrze izolowanych odcinków metalowego urządzenia podziemnego lub w tych przypadkach, gdy zastosowanie innych sposobów ochrony napotyka trudności.

Zewnętrzne źródło prądu stałego umieszczane jest w obwodzie ochrony w ten sposób, że jego dodatni biegun łączy się ze specjalną anodą, przez którą prąd ochrony dopływa do środowiska elektrolitycznego, natomiast ujemny biegun połączony jest z urządzeniem chronionym. Przy ochronie z zastosowaniem zewnętrznej SEM powstaje jak gdyby duża komórka elektrolityczna, której anodą jest uziom, katodą zaś metalowe urządzenie chronione.

Uziomy anodowe mogą być wykonane z materiałów korodujących, wykorzystuje się przy tym żelazo stalowy i żeliwny. W wielu przypadkach korzystniej jest jednak stosować materiały niekorodujące, takie jak magnetyt, żelazokrzem, stopy ołowiu, grafit impregnowany [4, 35, 64].

Uziom otacza się warstwą mialu koksowego, który podobnie jak masa aktywująca w przypadku anod galwanicznych, zmniejsza oporność przejścia, a także ułatwia penetrację gazu wydzielającego się na anodzie w procesie elektrolizy. Jako źródło prądu przy omawianym sposobie ochrony wykorzystuje się najczęściej prostowniki, które można instalować wszędzie tam, gdzie w pobliżu istnieje źródło energii elektrycznej. Przy wykorzystaniu zewnętrznego źródła prądu, w obwodzie ochrony można uzyskać o

wiele większe natężenie prądu, niż w przypadku stosowania anod galwanicznych (od kilku do kilkudziesięciu amperów).

Zabezpieczając urządzenia przed szkodliwym działaniem prądów błędzących pochodzących od trakcji elektrycznej prądu stałego, wykorzystuje się jako prąd ochrony umyślne odprowadzenie części prądów błędzących, czyli tak zwany drenaż elektryczny. W obwodzie ochrony: "szyna trakcyjna - urządzenie chronione", wmontowany jest prostownik lub przełącznik sterowany przez przekaźnik spolaryzowany, co zabezpiecza przed ewentualną zmianą kierunku przepływu prądu. W niektórych przypadkach nakłada się dodatkowo na prądy drenowane prądy z zewnętrznego źródła włączonego w obwód ochrony. Istniejąca, eksploatowana szyna trakcyjna wykorzystywana jest wtedy jako uziom anodowy. Jest to sposób pośredni pomiędzy opisaną wyżej ochroną z obcym źródłem SEM a drenażem elektrycznym i nazywany jest drenażem wzmocnionym [4, 13, 22, 32].

9. KRYTERIA OCHRONY KATODOWEJ KABLI

9.1. Wiadomości ogólne

Rozpatrując kryteria ochrony katodowej kabli trzeba rozróżnić wyraźnie:

a) kryteria ochrony ołowiu, w przypadku kabli gołych (kanałowych),

b) kryteria ochrony pary galwanicznej "ołów - stal"

w przypadku kabli ziemnych w osłonie ochronnej i opancerzeniu.

Powłoka ołowiana bowiem, połączona elektrycznie w pewnych odstępach z opancerzeniem, stanowi elektrodę złożoną w procesach elektrochemicznych, powstających na granicy styku "metal - elektrolit".

W optymalnych warunkach ochrona katodowa spełnia w 100% swoje zadanie, to znaczy, że uzyskuje się pełne zahamowanie procesów korozyjnych. Warunki, przy których proces korozyjny na powierzchni metalu zostaje zahamowany, winny być odpowiednio kontrolowane.

W.A. Prituła [32] proponuje jako kryterium ochrony konstrukcji sprawdzenie ciężaru próbek kontrolnych włączonych w system ochrony. Metoda ta, chociaż dokładna, wymaga jednak dostatecznie długiego czasu dla sprawdzenia skuteczności działania urządzeń ochrony. Proponowane są także pomiary korozometrem [69].

W laboratoryjnych warunkach zadowalające rezultaty uzyskano przy kontroli stanu ochrony metalu przez analizę produktów korozji [32, 70].

W pierwszym okresie badań nad ochroną katodową metalowych konstrukcji proponowana była też metoda krzywych polaryzacyjnych [66, 71, 72]. W 1937 r. U.R. Evans zaobserwował, że krzywe polaryzacyjne zmieniają kierunek przy potencjałach wystarczających dla pełnej ochrony. W laboratoryjnych badaniach W.J. Schwerdtfeger wykazał zależność pomiędzy załamaniem krzywej polaryzacyjnej i wymaganiami prądowo-potencjałowymi dla pełnej ochrony. Badania prowadzone były na małych próbkach, w dobrze prze-

wodzących elektrolitach. L.P. Sudrabin [73] wykazał, że w glebach o dużej oporności nie ma korelacji pomiędzy poziomym załamaniem krzywej polaryzacyjnej i natężeniem prądu potrzebnym do uzyskania pełnej ochrony.

Metoda krzywych polaryzacyjnych może być stosowana tylko w laboratoryjnych warunkach, a te są nie zawsze porównywalne z warunkami polowymi. Do takich zresztą wniosków doszedł w ostatnich swoich pracach W.J.Schwerdfeger [74].

Wśród wielkości elektrycznych, które mogą wchodzić w grę, jako kryteria ochrony wymienić można gęstość prądu i potencjał ochrony.

Gęstość prądu ochrony określana jest na podstawie krzywych polaryzacyjnych (laboratoryjnie) albo wyliczona. Pierwszy sposób ma w praktyce polowej ograniczone zastosowanie ze względów opisanych powyżej. Drugi też nie daje wystarczającej dokładności, gdyż gęstość prądu ochrony na powierzchni metalu jest niejednakowa i zależna od wielu czynników takich, jak stan osłon izolujących na metalu, oporność właściwa gruntu, rodzaj procesu korozyjnego itp.

Przy tym samym potencjale ochrony gęstość prądu może być bardzo różna. Jeśli korozja przebiega np. z depolaryzacją tlenową (taki typ korozji przeważa w glebowych warunkach), to gęstość prądu ochrony zależna będzie od szybkości dyfuzji tlenu i w glebach dobrze napowietrzonych wymagane będą do uzyskania tej samej wartości potencjału ochrony o wiele większe gęstości, niż w glebach mniej napowietrzonych [75, 76].

W przypadku konstrukcji podziemnych, posiadających osłony ochronne, zawsze pozostaje niewiadoma wielkość powierzchni czynnej stykającej się z elektrolitem i stąd wszystkie wyliczone wartości są tylko grubym przybliżeniem zapotrzebowania prądu ochrony. Dlatego też podawane przez wielu autorów gęstości prądu ochrony dla żelaza i stali w glebie są bardzo różne [32, 35, 71, 75, 77 + 79]. Spotykane są na przykład wartości od 8 mA/m^2 aż do 370 mA/m^2 .

Zagadnienie wymaganej gęstości prądu ochrony dla konstrukcji ołowianych ułożonych w glebie nie było dotychczas omawiane w literaturze. Liczne prace [40, 80 + 85] wskazują, że wartość gęstości prądu nie może stanowić kryterium ochrony w przypadku konstrukcji podziemnych. Kryterium to, podobnie jak kryteria opierające się na krzywych polaryzacyjnych, charakterystyczne było dla pierwszego okresu badań nad ochroną katodową konstrukcji podziemnych.

Przy realizacji systemu ochrony katodowej przyjmuje się minimalną gęstość prądu potrzebą do utrzymania potencjału ochrony na właściwym poziomie, przy czym znajomość minimalnej wartości prądu ochrony potrzebna jest tylko na początku w celu właściwego zaprojektowania instalacji ochrony. Teoretyczne wyliczenie tej wartości podają różne źródła [30, 64, 86 + 88]. Po zastosowaniu ochrony, w miarę jak postępuje polaryzacja, natężenie prądu reguluje się według potrzeby.

Za najbardziej wygodne, teoretycznie i praktycznie uzasadnione, uważane jest obecnie kryterium potencjało-

we [29, 32, 40, 64, 70, 82, 89 + 93], przy czym praktycy posługują się zarówno potencjałem ochrony, jak i przesunięciem potencjału. Potencjał ochrony można kontrolować stosunkowo łatwo przez cały czas trwania ochrony katodowej.

9.2. Kryteria potencjałowe przyjmowane dla konstrukcji stalowych i ołowianych

Zagadnienie wielkości potencjału ochrony jest przedmiotem dyskusji wielu specjalistów, przy czym o ile dla stali wartości liczbowe mniej więcej się pokrywają, o tyle dla ołowiu są bardzo różne.

Wartość minimalnego potencjału ochrony dla stali podana była już w 1932 r. przez Kuhna [73, 94]. Wynosiła ona $-0,85$ V względem siarczano-miedziowej elektrody odniesienia. Wartość ta zatwierdzona była w roku 1951 przez NACE (NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS). Wieloletnia praktyka polowa potwierdziła słuszność tego kryterium ochrony i obecnie jest ono szeroko rozpowszechnione [4, 15, 24, 32, 40, 64, 66, 68, 70, 85, 95]. Spotyka się czasami niewielkie odchylenia od tej wartości i tak np. F. Tödt [65], a także radzieckie zalecenia ochrony kabli [96, 97] przyjmują jako kryterium potencjał $-0,87$ V względem Cu/CuSO_4 .

Minimalny potencjał ochrony podany wyżej jest wystarczający w przypadkach korozji w warunkach tlenowych (aerobowej). Dla środowisk anaerobowych, w których może występować korozja elektrobiologiczna, zalecane jest ob-

nizienie potencjału o dalsze 100 mV, a więc w tych przypadkach minimalny potencjał ochrony stali powinien wynosić $-0,95$ V względem siarczano-miedziowej elektrody odniesienia.

Dla ołowiu nie podaje się jednoznacznej wartości minimalnego potencjału ochrony. Dane z literatury odbiegają od siebie niekiedy o kilkaset miliwoltów. Najlepiej to ilustruje przytoczone poniżej zestawienie.

T a b e l a 1

Wartość potencjału ochrony ołowiu [V] względem Cu/CuSO_4	Środowisko	Literatura
1	2	3
$-0,52^{\text{xx}}$	Gleby lub wody o charakterze kwaśnym	[96, 97]
$-0,55$	Gleba lub woda, odczynu nie podano	[4,24,32,85]
$-0,60$	Kanalizacja kablowa, odczynu nie podano	[4]
$-0,62^{\text{x}}$	W zakresie pH 1-10	[14,67]
$-0,65$	Gleby alkaliczne	[85]
$-0,69^{\text{x}}$	Nie sprecyzowano	[63]
$-0,70$	Nie sprecyzowano	[66]
$-0,74^{\text{xx}}$	Gleby lub wody o charakterze alalkalicznym	[96,97]
$-0,75$	Nie sprecyzowano	[64]

c.d. tabeli 1.

1	2	3
- 0,78	Nie sprecyzowano	[68,98]
- 1,15 ^{xx)}	Nie sprecyzowano	[80,81]
^{x)} Wartość obliczona teoretycznie z równania Nernsta ^{xx)} Wartości empiryczne		

Jak widać z tabeli 1, nie wszyscy autorzy podają, w jaki sposób uzyskali przyjętą przez nich wartość potencjału. Ponadto nie wszyscy przywiązują wagę do odczynu środowiska przyelektrodowego.

R.Hornung [80, 81] jest zdania, że jednoznacznej granicy minimalnego potencjału ochrony ołowiu nie da się ustalić, gdyż zależny jest on od wielu czynników trudnych do określenia w naturalnych warunkach eksploatacyjnych. Na podstawie własnych doświadczeń przyjmuje on, że całkowitą ochronę przed korozją uzyskuje się wtedy, gdy potencjał ołowiu obniży się do wartości $-1,15$ V względem siarczano-miedziowej elektrody odniesienia.

Przyjęta jako kryterium ochrony dla stali wartość $-0,85$ V lub $-0,95$ V odnosi się do sumarycznego potencjału, mierzonego po przyłożeniu prądu.

Wśród wielu specjalistów rozpowszechniła się wielkość przesunięcia potencjału w stronę ujemną, czyli wielkość polaryzacji, która wiąże się bezpośrednio z natężeniem prądu potrzebnego do ochrony w danym środowisku. Przyjmuje się, że w aerobowych warunkach do ochrony stali wy-

starcza przesunięcie potencjału statycznego w stronę ujemną o 300 mV [30, 32, 40, 64, 92, 95], w anaerobowych natomiast przesunięcie o 400 mV.

Dla ołowiu i w tym przypadku wielkości przesunięcia są bardzo różne. J.H. Morgan [64] podaje, że wielkość przesunięcia potencjału może się zmieniać w granicach od 50 do 500 mV. K.G. Compton [99] przyjmuje, że przesunięcie potencjału statycznego o 100 mV w kierunku ujemnym wystarcza na ogół do osiągnięcia pełnej ochrony kabli obołowionych. Z doświadczeń A.F. Marczenki [100] wynika, że przesunięcie potencjału statycznego ołowiu w stronę wartości ujemnych tylko o 40 lub 50 mV wystarcza do osiągnięcia efektywnej ochrony. Taką samą wartość zaleca on również dla stali. Większość praktyków przyjmuje dla ołowiu przesunięcie potencjału od 100 do 250 mV.

W.G. Beackmann i G. Heim [70] a także H. Uhlig [68] uważają przesunięcie potencjału za wątpliwe kryterium ochrony, prowadzące w szeregu przypadkach do niedostatecznej lub nadmiernej ochrony konstrukcji metalowej.

9.3. Wyznaczanie potencjału ochrony

Potencjał ochrony obliczany jest na zasadzie teorii ogniów wieloelektrodowych [13, 23, 30, 31, 35, 68]. Zgodnie z tą teorią, w celu uzyskania efektu pełnej ochrony katodowej, trzeba urządzenie chronione spolaryzować do wartości potencjału najbardziej ujemnej składowej anodowej powierzchni metalu. Dla stalowych konstrukcji takim potencjałem jest odwracalny równowagowy potencjał żela-

za w danym środowisku elektrolitycznym. Przy potencjale odwracalnym katodowe i anodowe reakcje cząstkowe zachodzą z jednakową szybkością i dlatego metal nie przechodzi do roztworu. Potencjał odwracalny metalu zależny jest od aktywności jego jonów w roztworze, a zależność tę określa wzór Nernsta:

$$E^{\circ} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

w którym:

E° - odwracalny potencjał metalu przy aktywności jego jonów w roztworze $a_{Me^{n+}}$,

E_0 - normalny potencjał metalu,

F - stała Faradaya,

n - wartościowość jonów metalu w danej reakcji elektrodowej,

R - stała gazowa,

T - temperatura bezwzględna.

W.P. Żuk [30] wyprowadza na podstawie wzoru Nernsta potencjał ochrony stali równy potencjałowi odwracalnemu w zależności od pH środowiska elektrolitycznego. Dla procesów zachodzących na granicy faz metal-elektrolit ważne jest jednak pH tej granicy faz, a nie pH całej objętości elektrolitu [14, 29]. W przypadku korozji metalowej konstrukcji podziemnej zmierzenie wartości pH na gra-

nicy faz jest w praktyce niemożliwe. Dlatego nie wydaje się słuszne podstawianie przypadkowych wartości pH gęby we wzorze na potencjał ochrony.

C. Wagner [101] przyjmuje, że przy nieobecności jonów kompleksotwórczych i związków trudno rozpuszczalnych potencjał ochrony dla metali dających związki dwuwartościowe jest o 0,2 V bardziej ujemny niż normalny potencjał metalu.

Potencjał ochrony można wyznaczyć także z wykresów równowagi M. Pourbaix [14, 67].

A.F. Marczenko [100] wyprowadza potencjał ochrony w oparciu o potencjał statyczny metalu według wzoru:

$$E_{\min} = \pm E_{st} + a$$

w którym:

E_{\min} - minimalny potencjał ochrony,

E_{st} - potencjał statyczny metalu w danym środowisku,

a - wielkość przesunięcia potencjału statycznego przy polaryzacji katodowej, $a \geq -40$ mV.

Jak widać, sposobów teoretycznego obliczania potencjału ochrony jest kilka. Jeśli ponadto wziąć pod uwagę, że wielu autorów podaje wartości potencjału ochrony wyznaczone empirycznie, to uzasadnione są duże odchylenia w kryteriach ochrony spotykane w literaturze.

Przy wyznaczaniu potencjału ochrony w stosunku do

siarczano-miedziowej elektrody odniesienia różnie przyjmuje się jej potencjał własny. Dla tej elektrody, tak szeroko rozpowszechnionej w technice pomiarów korozyjnych, nie ma dotychczas jednoznacznej wartości potencjału. Według V. Scotta [102] jej potencjał w skali wodowej wynosi $+0,300$ V, natomiast według H. Uhliga [15, 68] i U.R. Evansa [66] $+0,316$ V.

9.4. Potencjał ochrony kabla w opancerzeniu

Przy określaniu kryterium ochrony kabli trzeba rozróżnić kryterium dla kabla kanałowego (ołowianej powłoki kabla nie posiadającego opancerzenia) i kryterium kabla ziemnego posiadającego opancerzenie stalowe. Podczas gdy pierwsze udaje się z pewnym przybliżeniem wyliczyć teoretycznie, to wyliczenie kryterium dla kabla ziemnego, posiadającego opancerzenie stalowe, jest niezmiernie trudne, a to ze względu, że ołowiana powłoka w połączeniu ze stalą stanowi parę galwaniczną, która będzie się zachowywała różnie, w zależności od środowiska elektrolitycznego. Doświadczenie wykazuje, że stal w takiej parze jest czasami anodą, czasami katodą [13]. Katodą w stosunku do ołowiu może być w środowiskach silnie alkalicznych, w obojętnych i kwaśnych środowiskach azotanowych, w środowiskach bogatych w kwaśne substancje organiczne (gleby bagienne), a nawet w neutralnych glebach piaszczystych, jeśli opancerzenie stalowe jest przerdzewiałe [21].

Przy teoretycznym obliczaniu potencjału ochrony kabla opancerzonego zagadnienie zmiany biegunowości pary ołów-stal często upraszcza się zakładając, że stal jest anodą w stosunku do ołowiu. W tym przypadku minimalny potencjał ochrony kabla w opancerzeniu będzie taki sam, jak dla stali, a mianowicie $-0,85$ V względem siarczано-мiedziowej elektrody odniesienia. Po przyjęciu tej wartości trzeba się liczyć z tym, że nie zawsze będzie ona minimalnym potencjałem ochrony dla pary galwanicznej ołów-stal.

9.5. Kryterium ochrony a potencjał statyczny kabla

Wartości potencjałów statycznych podziemnych konstrukcji stalowych wahają się w granicach od $-0,30$ do $-0,80$ V względem $Cu/CuSO_4$ [103 + 105]. Na nowych rurociągach stalowych, posiadających dobrą osłonę ochronną, obserwuje się potencjały rzędu od $-0,65$ do $-0,85$ V względem $Cu/CuSO_4$ [70]. Potencjały te z czasem na skutek procesów korozyjnych przesuwają się w kierunku wartości mniej ujemnych. Wynika z tego, że nowe konstrukcje mają wartości potencjałów statycznych zbliżone do potencjału równowagowego.

Potencjały statyczne kabli badane były na szerszą skalę tylko w warunkach laboratoryjnych. K.G. Compton [99] prowadząc badania z próbkami ołowiu umieszczonymi w różnych glebach dochodzi do wniosku, że potencjał statyczny ołowiu zmienia się w zależności od pH gleby, przyjmując wartość $-0,56$ V w glebach zdecydowanie kwaśnych i

-0,70 V w glebach silnie alkalicznych. Podobne wartości podaje J.H. Morgan [64].

Potencjały statyczne stosunkowo nowych kabli ziemnych, to znaczy kabli w opancerzeniu stalowym, jak wskazują własne badania [56,57], zmieniają się w granicach od -0,66 do -0,82 V względem Cu/CuSO_4 . A więc i tu, podobnie jak dla nowych konstrukcji stalowych, potencjał statyczny nowego kabla w opancerzeniu zbliżony jest do potencjału równowagowego stali. Z upływem czasu w glebach napowietrzonych potencjał statyczny przesuwa się w kierunku wartości mniej ujemnych, w gruntach bagiennych natomiast zmiany obserwuje się raczej w kierunku bardziej ujemnym.

Praktyka polowa wykazuje, że na kablach ziemnych ułożonych w glebach pozornie mało agresywnych korozja często występuje przy potencjałach statycznych rzędu -0,50 V i bardziej ujemnych aż do wartości -0,70 V względem Cu/CuSO_4 [10, 18, 106, 107]. Przyjmowane więc przez różnych autorów minimalne wartości kryterium ochrony w granicach od -0,52 do -0,70 V mogą się okazać niewystarczające do zapewnienia pełnej ochrony katodowej kabla.

10. UJEMNY EFEKT OCHRONY KATODOWEJ

10.1. Niszczenie metalu w warunkach ochrony katodowej

Mimo że ochrona katodowa stosowana jest od wielu lat do zabezpieczania konstrukcji metalowych przed korozją, przegląd publikacji poświęconych temu zagadnieniu pozwa-

la twierdzić, że stosunkowo mało zajmowano się dotychczas ujemnym efektem tego rodzaju ochrony.

Pod pojęciem ujemnego efektu ochrony katodowej rozumie się niepożądane zjawiska, jakie towarzyszą ochronie metalu. Będzie to więc zarówno niszczenie metalu mimo stosowanej polaryzacji katodowej, jak też niszczenie osłon ochronnych występujące w warunkach polaryzacji katodowej.

W odniesieniu do ołowiu badania w tej dziedzinie prowadzone były przez CENTRE BELGE de la CORROSION cyt. [14, 29], a ponadto przez W.H. Brucknera [108, 109] i A.F. Marczenkę [100, 110]. Przy czym prace W.H.Brucknera dotyczyły głównie korozji ołowiu w środowisku alkalicznym, prace Marczenki natomiast - niszczenia ołowiu w warunkach nadmiernej polaryzacji katodowej. Zagadnieniem niszczenia osłon ochronnych kablowych raczej nie zajmowano się.

Uszkodzenia korozyjne występują zazwyczaj w strefach anodowych powierzchni metalu, dlatego też nieuzasadnione z elektrochemicznego punktu widzenia zjawisko korozji w przypadkach stosowania ochrony katodowej nazwano korozją katodową [15, 111]. Wielu autorów jest zdania, że korozja katodowa charakterystyczna jest dla metali amfoterycznych, takich jak ołów, aluminium, cynk [4, 5, 108, 109, 112]. Istnieją jednak wzmianki, że korozji katodowej ulegają także inne metale, a mianowicie cyrkon, uran [113], chrom, stal [31, 39].

Ujemny efekt ochrony katodowej zaobserwowano już w 1931 r. na duraluminium [31]. Mianowicie nadmierna ak-

tywność protektora powodowała korozję chronionego katodowo stopu zanurzonego w 3% roztworze NaCl. Zjawisko to nazwano wówczas efektem nadmiernej ochrony. Obserwowano je także na innych metalach, np. na stali nierdzewnej w wodzie morskiej. N.D. Tomaszow wnioskuje, że zjawisko ujemnego efektu ochrony katodowej występuje głównie na takich metalach, w których odporność na korozję określana jest w znacznym stopniu pasywacją metalu w danych warunkach i w których polaryzacja katodowa naruszając pasywną błonkę odsłania aktywne miejsca metalu. Niszczenie warstewki pasywnej przy polaryzacji katodowej może wystąpić na skutek:

- alkalizowania środowiska przykatodowego (chemiczne rozpuszczanie warstewki w przypadku metali amfoterycznych),

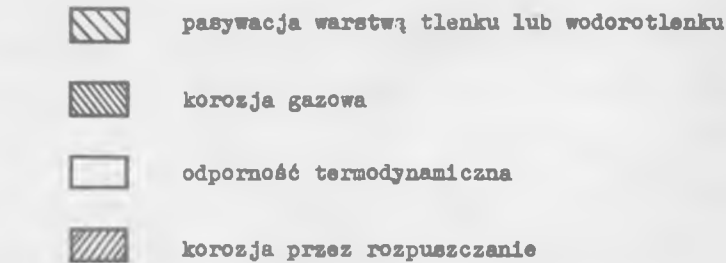
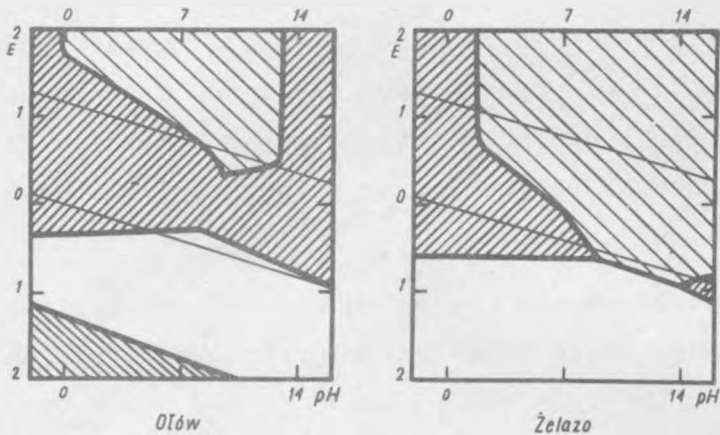
- katodowej redukcji błonki,

- niszczenia mechanicznego błonki przez wydzielający się na katodzie wodór. Podobny pogląd przedstawiają J.E. Draley i W.E. Ruther [114].

W świetle badań M. Pourbaix [14, 29] sprawa ta przedstawia się nieco inaczej. Rozpatruje on mianowicie warunki termodynamiczne ochrony katodowej na wykresach równowagi elektrochemicznej ujętych w formie funkcji potencjału elektrody metalowej i pH środowiska elektrolitycznego stykającego się z metalem (rys. 3). Z wykresu takiego można określić teoretyczne warunki korozji, pasywacji i odporności termodynamicznej. Przyjmuje on, że

metal koroduje tylko w tym przypadku, jeśli teoretycznie możliwe jest jego przejście w związek rozpuszczalny lub gazowy.

Metal przechodzi w stan pasywny, jeśli pokryje się warstewką tlenku, soli lub stabilnego termodynamicznie wodoroku, przy czym warstwa ta stanowi w mniejszym lub



Rys. 3. Obszary korozji, pasywacji i odporności termodynamicznej ołowiu i żelaza [14]

większym stopniu ochronę powierzchni metalu przed wpływami otoczenia. W stanie odporności termodynamicznej (immunitetu) niemożliwe jest istnienie jakiegokolwiek związku na powierzchni metalu, a więc tym samym i warstw pasywnych. Właśnie temu obszarowi odporności termodyna-

micznej, przedstawionemu na wykresach równowagi, odpowiadają warunki ochrony katodowej.

Obszary te znajdują się, jak widać z rys. 3, pod obszarami korozji przy bardziej ujemnych potencjałach elektrody metalowej. Z wykresu równowagi dla ołowiu widać, że pod obszarem odporności termodynamicznej, przy bardziej ujemnych potencjałach elektrody metalowej, występuje stosunkowo rzadki dla metali przypadek korozji przez tworzenie lotnego wodoru PbH_2 .

Dla żelaza zjawisko takie nie występuje, natomiast obszar odporności oddzielany jest od obszaru pasywacji strefą korozji. Wynika z tego, że niedostateczna polaryzacja katodowa może spowodować czasami więcej szkody niż pożytku, gdyż metal w takich warunkach zaczyna korodować szybciej niż w przypadkach całkowitego braku ochrony katodowej. Potencjał jego przesunięty jest bowiem z obszaru pasywacji, a nie osiąga jeszcze wartości wymaganych dla obszaru stabilności termodynamicznej. Pourbaix zaznacza przy tym, że przytoczona tu analiza wykresów równowagi jest ważna tylko w tych przypadkach, gdy środowisko elektrolityczne - tykające się z metalem nie stwarza warunków, w których mogłyby powstawać związki trudno rozpuszczalne względnie kompleksowe.

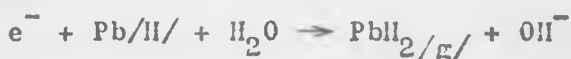
W roku 1945 H. Halperin [115] zauważył uszkodzenia ołowianych powłok kablowych w miejscach, gdzie potencjał powłoki był ujemny w stosunku do środowiska elektrolitycznego, czyli w strefach katodowych. Kable ułożone były w kanalizacji betonowej i włączone w system ochrony

drenażowej. Korozję tego typu obserwowano w Stanach Zjednoczonych od roku 1927. W pewnych okresach liczba uszkodzeń korozyjnych wzrastała. Korozja katodowa występowała w większości przypadków, tam gdzie środowisko otaczające kabel było bogate w sól kuchenną, przy czym stwierdzono ją zarówno w przypadkach, gdy potencjał kabla był bardzo ujemny, rzędu kilku woltów, jak i w przypadkach, gdy był mniej ujemny rzędu od $-1,0$ do $-1,5$ V. Ponieważ korozja katodowa pojawiała się tylko w obecności soli sodowych, H. Halperin nazwał ten rodzaj korozji katodowej k o r o z j ą s o d o w ą .

Intensywność jej uwarunkowana jest koncentracją soli w otoczeniu kabla i gęstością prądu, a tłumaczy się ją tym, że w trakcie polaryzacji katodowej jony wodoru wędrują do katody, gdzie są zredukowane do wodoru gazowego. Miejsce znikających z układu jonów wodorowych zajmują elektrycznie równoważne jony sodu, które z pozostałymi po zredukowaniu wodoru, jonami OH^- tworzą ług będący przyczyną silnej alkalizacji środowiska. Chlorek sodu używany w miesiącach zimowych do odładzania nawierzchni przedostaje się do kanalizacji kablowych z wodami ściekowymi [116]. O korozji sodowej kabli kanałowych wspomina także L.M. Plym [117].

W późniejszych latach fizyko-chemicy wysunęli inną teorię niszczenia ołowiu w warunkach polaryzacji katodowej. W 1953 r. H.W. Salzberg i L.W. Gastwirt [118, 119] stwierdzili, że katody ołowiane ulegają przy dużych gęstościach prądu częściowemu rozkładowi na kolo-

idalny ołów. Rozkład ten obserwowany był zarówno w roztworach słabo kwaśnych, jak i alkalicznych. Zjawisko rozpadu ołowiu na katodzie H.W. Salzberg przypisał powstawaniu lotnego wodorku o wzorze PbH_2 . Wodorek ten według niego powstaje przy gęstościach prądu $10 + 50 \text{ mA/cm}^2$ zgodnie z reakcją:



w której: Pb/H/ oznacza adsorbowany na powierzchni katody ołowianej wodór, indeks g oznacza związek lotny.

PbH_2 rozkłada się następnie na wodór i ołów



J. Van Muylder i M. Pourbaix [120] prowadząc badania z bardzo czystym ołowiem otrzymali także koloidalny ołów przy intensywnej polaryzacji katodowej i gęstościach prądu $10-50 \text{ mA/cm}^2$.

Inny z kolei pogląd na korozję katodową mają H.Bruckner i R.M. Weinwright [108]. W konsekwencji ochrony katodowej na ołowianej powłoce kabla. w obecności soli wapnia i magnezu powstaje osad złożony z uwodnionych tlenków Ca i Mg. Szybkość powstawania takiego osadu zależy od stężenia soli w otoczeniu i od gęstości prądu ochronny, przy czym powstawaniu osadu sprzyja bezpośredni styk polaryzowanego katodowo ołowiu z ziemią. Dopóki powłoka kabla polaryzowana jest katodowo, osad wapniowy nie sta-

nowi żadnego niebezpieczeństwa. Natomiast dłuższa przerwa w dopływie prądu ochrony może być przyczyną niszczenia powłoki w silnie alkalicznym środowisku, jakie stwarza ten osad. Zniszczenia będą tym większe, im większy prąd płynął w obwodzie ochrony. W.H. Bruckner proponuje nazwać ten rodzaj niszczenia *k o r o z j ą w y w o - ł a n ą p r o d u k t a m i k a t o d o w y m i*. Przerwy w dopływie prądu ochrony mogą wystąpić na skutek:

- utworzenia osadu posiadającego dużą oporność elektryczną,
- okresowych susz,
- dziennych lub sezonowych zmian w natężeniu prądów błądzących,
- powstania lepiej przewodzących dróg dla prądu, poza układem ochrony.

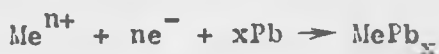
Nie tylko w przypadku ołowiu polaryzowanego katodowo bezpośredni styk z alkalicznym otoczeniem powoduje niszczenie metalu. Zjawisko to obserwowano również na rurociągach stalowych pozbawionych osłon ochronnych, a ułożonych w glebie alkalicznej, mało nawilgoconej [39].

W późniejszych badaniach W.H. Bruckner [109] wykazuje, że rozpuszczanie ołowiu katodowo spolaryzowanego występuje najwyraźniej przy pH około 13. Stwierdza on, że przy pH 11 do 12 rozpuszczanie metalu jest minimalne, a hamowane jest warstewką węglanową, która w tych warunkach prawie nie rozpuszcza się. Maksymalne pH, jakie może wystąpić w warunkach ochrony katodowej, zależy w

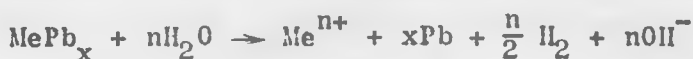
dużym stopniu od stężenia soli zarówno w środowisku otaczającym katodę ołowianą, jak i w środowisku przewodzącym, zawartym pomiędzy anodą i katodą. Ponadto zależy od gęstości i rozkładu prądu polaryzującego, a także od czynników utrudniających dyfuzję w układzie ochrony. Najważniejszym czynnikiem opóźniającym dyfuzję jest brak wody. Im niższy jest poziom wody, tym szybciej wzrasta pH w otoczeniu kabla. Praktyka wykazuje np., że kable kanałowe zanurzone całkowicie w wodzie lepiej wytrzymują warunki ochrony katodowej nawet w tych przypadkach, gdy stężenie soli w wodzie jest duże.

Istnieje jeszcze jedna teoria niszczenia katod ołowianych, którą wysunęła H. Angerstein [121]. Podaje ona mianowicie, że proces rozpylania katody ołowianej nie jest powodowany tworzeniem się lotnych wodorków, jak utrzymuje M.W. Salzberg, ani też adsorbowaniem wodoru w metalu, ale tworzeniem się stopów ołowiu z metalami lekkimi, takimi jak Na, K, Mg. Stopy te gwałtownie reagują z wilgotnym otoczeniem dając przy rozkładzie rozpylony ołów.

Zjawisko takie występuje przy dostatecznie ujemnych potencjałach katody ołowianej. Po przekroczeniu granicznej gęstości prądu w trakcie elektrolizy zaczyna się rozładowywanie jonów metalu mniej szlachetnego znajdującego się w elektrolicie. Wydzielony na ołowianej katodzie metal tworzy z nią nietrwały stop:



który następnie reaguje z wodą według reakcji



Badając warunki pojawienia się intensywnej korozji powłoki ołowianej przy polaryzacji katodowej, w celu określenia maksymalnie dopuszczalnych potencjałów ochronny, A.F. Marczenko i współpracownicy [100, 110] utrzymują, że korozja katodowa jest czynnikiem, z którym należy się liczyć przy ochronie powłok kablowych, zwłaszcza przy stosowaniu ochrony katodowej prądem z zewnętrznego źródła. Autorzy ci na podstawie przeprowadzonych badań dochodzą do wniosku, że intensywna korozja ołowiu możliwa jest tylko w warunkach nadmiernej polaryzacji, to jest w warunkach wydzielania na katodzie molekularnego wodoru. Ze wzrostem gęstości prądu intensywność korozji szybko wzrasta i przy kilku A/dm^2 niszczenie ołowiu jest tak silne, że katoda ołowiana może być zniszczona w ciągu kilku godzin. Mechanizm katodowego niszczenia ołowiu A.F. Marczenko tłumaczy w pewnym sensie podobnie jak Salzberg powstawaniem wodorku, z tym że u niego woderek rozkłada się w środowisku wodnym z utworzeniem tlenku lub wodorotlenku według reakcji



Wodór atomowy ponadto wnika do ołowiu tworząc z nim związki typu międzymetalicznego. Podobnie jak inni A.F. Marczenko stwierdza, że niszczenie zależy od stopnia za-

solenia elektrolitu i w zwykłych niezasolonych glebach lub wodach nawet bardzo ujemne potencjały polaryzacji rzędu od $-4,0$ do $-5,0$ V nie powodują żadnych ujemnych skutków, nie mniej maksymalny potencjał ochrony ogranicza on dla środowisk kwaśnych do $-0,92$ V, a dla alkalicznych do $-1,24$ V względem siarczano-miedziowej elektrody odniesienia. M.S. Trifel [122] podaje nieco inne wartości potencjału maksymalnego dla ołowiu (względem Cu/CuSO_4), mianowicie: $-1,12$ V w kwaśnych środowiskach, i $-1,32$ V w alkalicznych.

Warto tu nadmienić, że dla konstrukcji stalowych posiadających osłony izolujące ustalony przez A.F.Łuniewa i I.N. Francewicza [123, 124] maksymalny potencjał ochrony nie powinien przekraczać wartości $-1,2$ V w odniesieniu do Cu/CuSO_4 , bez względu na odczyn środowiska.

Ołów w roztworach alkalicznych jest anodowy w stosunku do stali. Zalkalizowane w trakcie działania ochrony katodowej otoczenie kabla może po przerwaniu polaryzacji być przyczyną zwykłego anodowego niszczenia ołowiu w parze galwanicznej ołów - stal [15].

W silnie alkalicznych środowiskach wzrost ujemnego potencjału polaryzacji może powodować korozję stali na skutek tworzenia się jonów kompleksowych HFeO_2^- [14, 125].

W przypadkach korozji kabli w warunkach stosowania ochrony katodowej z ostatnich lat informują włoscy i angielscy użytkownicy kabli [112]. Badania administracji włoskiej dowodzą, że we wszystkich przypadkach katodowej korozji kabli występował tlenek ołowiu (PbO w formie tetragonalnej) ściśle przylegający do powłoki kabla.

We wszystkich badanych przypadkach w odległości 1 cm od powłoki wartość pH wynosiła 10. W latach 1957-60 obserwowano w Anglii korozję spolaryzowanych katodowo kabli ułożonych w kanalizacji azbestowej. Korozja występowała w tych miejscach, w których powłoka ołowiana miała potencjał od $-1,0$ do $-1,5$ V względem Cu/CuSO_4 . Przy bardziej ujemnych potencjałach (rzędu -10 V) korozji nie zauważono.

Rozpylanie katodowe ołowiu, jak wykazały badania prowadzone w CEBELCOR, występujące przy potencjałach rzędu $-2,0$ V i gęstościach prądu rzędu $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Gęstość prądu tego rzędu jest jak podają około 1000-krotnie większa od gęstości prądu, potrzebnej do uzyskania efektu ochronnego w warunkach laboratoryjnych i około 1500 + + 5000-krotnie wyższa od gęstości prądów stosowanych w praktyce ochrony katodowej kabli [112].

Przy zbyt ujemnych potencjałach obserwowano przede wszystkim niszczenie czystego ołowiu. Ołów z dodatkiem stopowym był bardziej odporny [100].

10.2. Wpływ środowiska na parametry ochrony katodowej

Wspomniane wyżej osady, tworzące się w trakcie działania polaryzacji katodowej, zdaniem wielu autorów, są zjawiskiem korzystnym. Chronią one powierzchnię katody przed wpływami otoczenia i zmniejszają zapotrzebowanie prądu ochrony. Doświadczenia z eksploatacją urządzeń ochrony katodowej dowodzą bowiem, że potencjał konstrukcji chronionej z upływem czasu przesuwają się stopniowo w

kierunku wartości bardziej ujemnych. Przypisuje się to dodatkowej polaryzacji na skutek utworzonej w trakcie działania ochrony katodowej naturalnej osłony ochronnej z osadów katodowych [33, 126, 127].

Badania prowadzone przez J.W. Schwerdtfegera i R.J. Manuele [128], a także H. Klassa [129] wykazały, że tworzące się na powierzchni metalu polaryzowanego katodowo osady z węglanów lub krzemianów wapnia, magnezu i żelaza są odporne na działanie wpływów otoczenia. Osady te utrzymują się na powierzchni konstrukcji metalowej przez długi okres czasu po wyłączeniu ochrony katodowej. Przeciążają one w pewnym stopniu czas depolaryzacji.

Charakter osadów katodowych zależy w dużym stopniu od rodzaju gruntu [130]. Na izolowanych konstrukcjach polepszają one z upływem czasu trwania ochrony katodowej oporność izolacji osłon ochronnych.

Obok węglanów, krzemianów i fosforanów gromadzą się w warstwie granicznej metal-elektrolit także jony siarczanowe. Wydawać mogłoby się, że te ostatnie stwarzają korzystne warunki pracy bakterii glebowych, a tym samym korozji biologicznej.

W praktyce korozja biologiczna w warunkach ochrony katodowej nie występuje, gdyż alkaliczna strefa przykatodowa, w której pH dochodzi do wartości powyżej 9, uniemożliwia działalność bakterii glebowych [39].

Procesy zachodzące przy tworzeniu się osadów na polaryzowanym katodowo metalu w glebie nie są jeszcze dokładnie zbadane [129]. Nie można np. przewidzieć na podstawie analizy chemicznej gleby, jakiej redukcji prądu

ochrony należy się spodziewać w rezultacie utworzenia naturalnych osłon z osadów katodowych. Przyczynkiem do wyjaśnienia tego zagadnienia były prace H. Goldsteina [131], który na podstawie własnych badań wnioskuje, że jony wapnia znajdujące się w otoczeniu konstrukcji chronionej mają duży wpływ na potencjał spolaryzowanej konstrukcji. Mianowicie konstrukcja metalowa zakopana w gruncie obfitującym w związki wapnia może być "niedochroniona" katodowo przy potencjale przyjmowanym ogólnie jako kryterium ochrony. W gruntach z nadmiarem soli wapnia zaobserwował on powolne przesuwanie się potencjału ochrony w kierunku wartości dodatnich.

H. Goldstein radzi więc, aby w środowiskach bogatych w sole wapnia potencjał ochrony konstrukcji metalowej doprowadzać do wartości o 20-30% bardziej ujemnych, niż przyjmuje się normalnie, a więc dla stali zamiast $-0,85V$ potencjał ochrony powinien wynosić $-1,0 + -1,1 V$ względem $Cu/CuSO_4$.

Prace R. Hornunga [80, 81] nad polaryzacją katodową ołowiu wykazywały, że w środowiskach węglanowych wymagane są bardziej ujemne potencjały elektrody metalowej, gdyż potencjały normalnie przyjmowane jako kryteria mogą być przyczyną "niedochronienia" katodowego konstrukcji. Podobny pogląd wyraża G.M. Marsh [69].

C.E. Galimberti [132] badając korozję ołowiu pod wpływem prądu zmiennego dowodzi, że polaryzacja katodowa przeciwdziała tej korozji. Jednak przy zastosowaniu do ochrony anod galwanicznych magnezowych może na anodzie takiej wystąpić zjawisko prostowania, co w konsek-

wencji prowadzi do anodowej polaryzacji ołowiu. O zjawiskach tego rodzaju wspomina także F.O. Waters [133].

W takich przypadkach może mieć miejsce niedochronienie katodowe połączone z niszczeniem metalu.

Dokładna analiza warunków lokalnych przed zainstalowaniem ochrony katodowej pozwoli zapobiec ujemnym skutkom niewłaściwego doboru materiału anodowego.

Duży wpływ na sprawne działanie ochrony katodowej ma rodzaj gleby, w której ułożony jest kabel. Wielkość potencjału potrzebnego do pełnej ochrony warunkowana jest różnymi czynnikami środowiskowymi. Oprócz wyżej wspomnianych czynników na efektywność ochrony wpływają depolaryzatory katodowe, a więc tlen, związki azotowe, związki organiczne, a także oporność właściwa gruntu [83]. Słabsze działanie polaryzujące obserwuje się np. w gruntach suchych, dobrze napowietrzonych o dużej oporności właściwej [75, 76, 122]. Wiąże się to z łatwym przenikaniem depolaryzatora (tlenu) do powierzchni katody. Na długich konstrukcjach przechodzących przez różne rodzaje gruntu może się zdarzyć, że pewne odcinki będą niedochronione i mogą korodować mimo stosowania ochrony katodowej.

W przypadkach dużej oporności gruntu bardzo ważnym zagadnieniem jest właściwy pomiar potencjału ochrony. Metody, którymi mierzony on jest dotychczas w warunkach polowych nie zapewniają bowiem dostatecznej dokładności. W niektórych przypadkach wartość odczytana z przyrządu mieści się w granicach ogólnie przyjętego kryterium ochrony, a mimo to konstrukcja może być niedochroniona,

co przypisuje się niesłusznie korozji katodowej.

10.3. Wpływ polaryzacji katodowej na osłony ochronne

Ochronę katodową stosuje się obecnie obok wysokowartościowych osłon ochronnych, zakładając przy tym, że efektywność jej jest tym większa, im lepsza jest osłona. Przy dobrej osłonie zmniejsza się zużycie prądu ochrony [7, 40], a tym samym zużycie energii elektrycznej oraz ilość instalacji urządzeń ochrony na jednostkę długości konstrukcji chronionej.

Rozważając zagrożenie ujemnego efektu ochrony katodowej, należy również rozpatrzyć niekorzystne zjawisko, które ma miejsce przy polaryzacji katodowej konstrukcji metalowych posiadających osłony ochronne.

Na skutek polaryzacji katodowej zachodzi, jak już wspomniano, alkalizowanie środowiska przykatodowego, wydzielanie wodoru i tworzenie osadów katodowych.

Osłony bitumiczne są zazwyczaj odporne na działanie alkali, natomiast osady katodowe, a także wodór wydzielający się na katodzie mogą być przyczyną odwarstwienia ich i utraty własności izolujących.

Co do wpływu ochrony katodowej na osłony ochronne zdania specjalistów są podzielone. Jedni mianowicie stwierdzają niekorzystny wpływ, inni są zdania przeciwnego.

M.E. Parker [134] twierdzi, że różne typy osłon ulegają w różnym stopniu zmianom pod wpływem ochrony katodowej. Zależy to przy tym od wielu czynników [135], ta-

kich jak rodzaj materiału, jego elastyczność, adhezja, grubość, przewodność elektrolitu itp. Wszystkie osłony w mniejszym lub większym stopniu wykazują "spęcherzanie" względnie tworzenie szczelin pod wpływem ochrony katodowej, jednak samo "spęcherzanie" nie jest szkodliwe, jeśli osłona mimo wszystko wykazuje dobrą odporność mechaniczną i nieprzepuszczalność wilgoci. Badania porównawcze prowadzone przez E.R. Allena [146] wskazywały, że osłony gorszej jakości, posiadające przed zastosowaniem ochrony katodowej stosunkowo niską oporność izolacji, ulegały przede wszystkim niekorzystnym wpływom ochrony. Jeśli oporność izolacji na początku była wysoka, to niszczenie pod wpływem ochrony zachodziło raczej w tych przypadkach, w których osłony charakteryzowały się większą przepuszczalnością wilgoci. Ten sam pogląd wyraża W.F. Fair [137]. N.D. Tomaszow i inni [138, 139] badając własności pokryć bitumicznych na metalu dowodzą, że w polu elektrycznym zachodzi nieodwracalny proces elektrochemicznego niszczenia osłony wskutek działania aktywnych jonów. Doświadczenia L.Ja. Cikermana [140] wskazują, że przy ochronie katodowej szkodliwy wpływ na osłony bitumiczne wywierają zjawiska elektrokinetyczne. Wśród nich na szczególną uwagę zasługuje elektroosmoza lub endosmoza [141, 142], przy której gleba stanowi część zdyspergowaną, a wilgoć glebowa - ośrodek dyspergujący, poruszający się w polu elektrycznym. L.Ja. Cikerman a także S. Pawlikowski i I. Pollo [143, 144] stwierdzili, że wilgoć glebowa przemieszcza się w polu elektrycznym w kierunku od anody do katody. Przy ochro-

nie katodowej gromadzi się więc w najbliższym otoczeniu konstrukcji chronionej, tuż przy osłonie izolującej. Osłony bitumiczne nie są w dostatecznym stopniu odporne na wpływy wilgoci, nawet bez udziału prądu elektrycznego [11, 12]. W polu elektrycznym zaś wilgoć nagromadzona przy katodzie dyfunduje o wiele szybciej. Kierunek dyfuzji jest zawsze od środowiska o większej wilgotności do środowiska o mniejszej wilgotności, to znaczy do osłony. L. Ja. Cikerman jest zdania, że na skutek zmniejszenia oporności izolacji osłony, po pewnym czasie działania ochrony, konieczne jest podwyższenie gęstości prądu, aby utrzymać potencjał ochrony na właściwym poziomie.

W kraju prowadzone są obecnie badania w kierunku polepszenia własności osłon izolujących, stosowanych przy ochronie katodowej [145].

R. Sherwood [146] stwierdza, że na osłony bitumiczne niekorzystnie wpływają napięcia elektrody, przekraczające $-1,0$ V, a szybkie niszczenie obserwuje się przy potencjałach $-2,0 + -4,0$ V. Dlatego też wielu autorów [100, 110, 123, 124, 140] zaleca ograniczenie maksymalnego potencjału ochrony stali z osłoną izolującą do $-1,2$ V, a powłok kablowych do $-1,24$ V względem Cu/CuSO_4 .

D. E. Miltner [147] zauważył, że częstotliwość uszkodzeń osłony przy ochronie katodowej zmniejsza się wraz z odległością od punktu zasilania. Stwierdza on na podstawie własnej praktyki, że przy stosowaniu umiarkowanych wartości potencjałów ochrony nie występowały żadne uszkodzenia osłon w ciągu 9 lat obserwacji.

WYKAZ LITERATURY

1. Hadorn E., Heinfeld R.: Techn. Mitteilung. PTT. 1958, nr 5, s. 1-28.
2. Allan A.F.G.: Post office Telecom. J. 1965, 17, nr 3, s. 24-27.
3. Pop T.: Telecommunicati, 1965, 9, nr 11, s. 454-460.
4. CCITT. Recommendations concernant la protection des cables souterrains contre la corrosion, UIT, New Delhi 1961.
5. Raine P.A.: Chemistry i Industry, 41, s. 1102 (1956), nr 40, s. 1060.
6. Gerard J., Walters J.: Chemistry i Industry (1956), nr 40, s. 1060.
7. Gosden J.H.: Chemistry i Industry (1956), nr 40, s. 1069.
8. Robson W.W., Taylor A.R.: Chemistry i Industry (1956), nr 40, s. 1111.
9. Compton K.G.: Corrosion (1960), t. 16, nr 2, s. 87.
10. Differential aeration corrosion in underground telephone cables. Corrosion, (1959), t. 15, nr 9, s. 116.
11. Jaeschke W.: Siemens-Z., (1960), nr 34, s. 813.
12. Pawlikowski S., Anioł S., Banasik Sz., Chomiakow A.: Ochrona przed korozją, (1963), t. 6, nr 4, s. 100.

13. Zaszczita podziemnych metalicznych sooruzhenij ot korrozji Sprawocznik. Izdat. Min. Komunalnowo Chaziajstwa RSFSR, Moskwa 1959.
14. Pourbaix M.: Atlas d'équilibres électrochimiques. V.G. Paris 1963.
15. Uhlig H.: The corrosion handbook, J. Wiley, New York 1953.
16. Pakoca K., Skiba-Rogalska O.: Prace IŁ, 1960, nr 7, s. 49.
17. Ipolyi K.: Technische Mitteilungen PTT, (1964) t.42, nr 7, s. 273.
18. Skiba-Rogalska O.: Podsumowanie wyników badań prowadzonych w Ośrodku Naukowo-Badawczym PTT. Przegląd Zagadnień Łączności, (1964), nr 4, s. 29.
19. Skiba-Rogalska O., Skiba J.: Badanie środków grzybobójczych do celów impregnacyjnych w resorcie łączności. Przegląd Zagadnień Łączności, (1964), nr 4, s. 1.
20. Cell corrosion on lead cable sheaths. Corrosion, (1956), t. 12, nr 5, s. 77.
21. Compton K.G.: Corrosion, (1961), t. 17, nr 8, s.115.
22. Ostaszewicz J.: Ochrona podziemnych urządzeń metalowych przed korozją, Arkady, Warszawa 1959.
23. Akimow G.: Podstawy nauki o korozji i ochronie metali. Katowice 1952.

24. Interferenza e protezione catodica. Raccomandazioni tecniche per la difesa dai pericoli di corrosione delle strutture metalliche interrato. Note Recensioni e Notizie, t.11, supplemento al nr 1-2 (1962).
25. Bralewski J., Skiba-Rogalska O.: Środki ochrony przed korozją na liniach telekomunikacyjnych. Biuletyn Techniczny ML, (1964), t.8, nr. 18.
26. Wiederholt W., Kaesche H.: Einführung. Kathodischer Korrosionsschutz. Bericht über die Diskussionstagung in Frankfurt/Main 1958, Korrosion (1959) nr 11.
27. Weiler A.: Werkstoffe und Korrosion, (1962), t. 13, nr 3, s. 133.
28. Supplement to the Post Office Electrical Eng. J. (1964), t. 57, nr 1,8.
29. Pourbaix M.: Conditions de protection cathodique des metaux. Europäisches Symposium Kathodischer Korrosionsschutz, Frankfurt/Main 1960.
30. Żuk N.P.: Korrozja i zaszczyta metali, Maszgiz, Moskwa, 1957.
31. Tomaszow N.D.: Teoria korozji i ochrony metali, PWN, Warszawa 1962.
32. Pritula W.A.: Zaszczyta zawodskich podziemnych truboprowodow ot korrozji, Metalurgizdat, Moskwa 1961.
33. Krasnojarskij W.W.: Elektrochimizheskij miedod zaszczyty metali ot korrozji. Maszgiz, Moskwa 1961.

34. Nikitienko E.A.: Elektrochimizheskaja zaszczita magistralnych gazoprowodow oł korrozji. Gostoptiechi-zdat. Moskwa 1962.
35. Juchnicwicz R.: Katodowa, protektorowa i anodowa o-chrona metali w technice. PWT, Warszawa 1960.
36. Mears R.B., Brown C.D.: Corrosion (1945), t. 1, nr 3, s. 113.
37. Hoxeng R.B., Verink E.D., Brown R.H.: Corrosion (1947), t. 3, nr 6, s. 263.
38. Henderson O.: Corrosion (1961), t. 17, nr 1, s.117.
39. Hochwertige Schutzüberzüge-kathodischer Korrosions-schutz, Ein Überblick über die angelsächsische Entwicklung der letzten 30 Jahre, VDI-Z, (1957), t. 99, nr 3, s. 97.
40. Jacopetti M.: Protection cathodic des structures sousmarines et sousterrains. Europäisches Symposium Kathodischer Korrosionsschutz. Frankfurt/Main, 1960.
41. Pawlikowski S.: Prace Głównego Instytutu Naftowego (1951), t. 12, nr 1.
42. Pawlikowski S.: Nafta (1954), t. 10, nr 5, s. 109.
43. Pawlikowski S., Kobyłczyk A., Ludera L.: Zeszyty Naukowe P.S. Chem. (1955), t. 1, nr 57.
44. Pawlikowski S.: Ochrona przed Korozją (1958), t.1, nr 4,1.

45. Pawlikowski S., I. Pollo: Nafta, 1960, t. 16, nr 11, s. 313.
46. Pawlikowski S., I. Pollo: Nafta, 1960, t. 16, nr 10, s. 276.
47. Pawlikowski S.: Ochrona przed korozją, 1962, t. 5, nr 2, s. 33.
48. Pawlikowski S., Pollo I., Starczewski M.: Przem. Chem., 1958, t. 37, nr 109.
49. Pawlikowski S., Pollo I.: Nafta, 1963, t. 19, nr 12, s. 278.
50. PNE/27-1932.
51. Mino S., Feldbaum Z.: Archiwum Elektrotechniki, 1956, t. 5, nr 251.
52. Dziuba W., Ostaszewicz J.: Prądy błędzące. Wyd. Komun. Warszawa 1955.
53. Bralowski J.: Biuletyn Informacyjny WITE, Problemy Korozji w Wojsku, MON, 1962, s. 59.
54. Dąbrowski S., Dąbski L.: Wykonanie zabezpieczeń antykorozyjnych na najbardziej zagrożonych odcinkach kabli w Warszawie. Praca IL 70722/1960/, nie opublikowana.
55. Bralowski J.: Biuletyn Informacyjny WITE. Problemy Korozji w Wojsku, MON, 1962, s. 60.
56. Bralowski J., Pakoca K., Skiba-Rogalska O.: Prace Instytutu Łączności, 1962, t. 9, nr 4,3.

57. Skiba-Rogalska O., Pakoca K.: Badania nad ochroną ołowianych powłok kablowych za pomocą anod reakcyjnych aluminiowych i cynkowych. Praca IŁ 70705/1962/, nie publikowana.
58. Skiba-Rogalska O.: Biuletyn Informacyjny WITE, Problemy Korozji w Wojsku, MON, 1962, s. 62.
59. Skiba-Rogalska O., Bralewski J.: Przeprowadzenie badań ochrony przed korozją ołowianych powłok kablowych za pomocą anod reakcyjnych. Cz. III Ocena pracy anod reakcyjnych. Praca IŁ 70705/1964/, nie publikowana.
60. Skiba-Rogalska O.: Ochrona przed korozją, 1963, t. 6, nr 1, s. 19.
61. Skiba-Rogalska O.: Prace Instytutu Łączności, 1962, t. 9, nr 4, s. 55.
62. Bralewski J., Dąbrowski S.: Badanie skuteczności doświadczalnej ochrony katodowej z obcym źródłem prądu. Cz. I. II, III. Praca IŁ 70750/1963/, nie publikowana.
63. Bralewski J., Dąbrowski S.: Doświadczalna ochrona przed korozją odcinka kabla dalekosiężnego, za pomocą stacji katodowych z anodami grafitowymi. Praca IŁ 70739/1963/, nie publikowana.
64. Morgan J.H.: Cathodic protection. L. Hill (Books), London 1959.

65. Tüdt F.: Korrosion und Korrosionsschutz, Walter de Gruyter Co Berlin 1955.
66. Evans U.R.: The corrosion and oxidation of metals, E. Arnold London 1960,
67. Pourbaix M.: Thermodynamics of dilute aqueous solutions, E.A. i Co. London 1949.
68. Uhlig H.: Corrosion and corrosion controle, J.Wiley, New York 1963.
69. Marsh G.M., Petrol J.: Techn. 1962, t. 14, s. 967.
70. Baeckmann W.G., Heim G.: Kriterien für den kathodischen Schutz. Europaisches Symposium Kathodischer Korrosionsschutz, Frankfurt/Main, 1960.
71. Schwerdtfeger W.J., Mc Dorman J.N.: Corrosion, 1952, t. 8, nr 11, s. 391.
72. Logan K.H.: Corrosion, 1954, t. 10, nr 7, s. 206.
73. Sudrabin L.P.: Material Protect. 1963, t. 2, nr 5, s. 8.
74. Schwerdtfeger W.J.: Material Protect, 1963, t. 2, nr 52.
75. Comeaux R.V.: Corrosion, 1952, t. 8, nr 9, s. 305.
76. Baeckmann W.G.: Direct Current, 1963, t. 8, nr 81.
77. Applegate L.M.: Cathodic protection, Mc Graw-Hill Book Co, London, 1960.

78. Eving S.P.: Corrosion, 1951, t. 7, nr 12, s. 410.
79. Brown R., Mears R.: Trans. Electrochem. Soc., 1942, t. 81, s. 455.
80. Hornung R.: Technische Mitteilungen PTT, 1953, t.31, nr 10, s. 265.
81. Hornung R.: Technische Mitteilungen PTT, 1953, t.31, nr 11, s. 318.
82. Kaesche H.: Werkstoffe und Korrosion, 1959, t. 10, s. 227.
83. Solti M.: Werkstoffe und Korrosion, 1957, t. 8, s. 256.
84. Schwenk W.: Werkstoffe und Korrosion, 1962, t. 13, s. 212.
85. Banks J., Barnes C.C. i inni: Protection of metallic cable sheaths including steel pipes against corrosion. Rapp. 207. Conf. Internat. Grands Res. Electr. Haute Tens. Paris, 1962.
86. Luniew A.F., Jerszow I.M.: Rasczot protiektornoj i katodnoj zaszczyty podziemnych truboprowodow i bro-nirowanych kabielej. Trudy VI Wsiesozjuznogo Sowieszczanija po Korrozji i Zaszczytie Metalłow. A.N. SSRR, Moskwa 1958.
87. Krasnojarskij W.W.: Puti usowierszenstwowanija metodow rasczota katodnoj zaszczyty podziemnych truboprowodow. Trudy Wsiesozjuznoj Mieżwuzcowej Naucznoj

Konferencji po Woprosam Bor'by s Korrozjej. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1962.

88. Rudzkij Z.I.: Niekotoryje woprosy elektrochimiczeskoj zaszczyty siłowych bronirowanych kabielej. Trudy Wsiesojuznoj Mieżwuzowoj Naucznoj Konferenciji po Woprosam Bor'by s Korrozjej. Gostoptiechizdat, Moskwa 1962.
89. Schwenk W.: Werkstoffe und Korrosion, 1963, t. 14, s. 44.
90. Baeckmann W.G.: Werkstoffe und Korrosion, 1964, t. 15, s. 201.
91. Haycock E.W.: Corrosion, 1957, t. 13, nr 11, s. 87.
92. Van Nouhuys H.C.: Corrosion, 1953, t. 9, nr 12, s. 448.
93. Van Nouhuys H.C.: Corrosion, 1958, t. 14, nr 12, s. 55.
94. Sudrabin L.P., Ringer F.W.: Corrosion, 1957, t. 13, nr 5, s. 81.
95. Howell R.P.: Corrosion, 1952, t. 8, nr 9, s. 300.
96. Rukowodstwo po zaszczytie podziemnych kabielej swiazi ot korrozji. Swiażizdat, Moskwa 1956.
97. Izmienienija i dopelnienija k Rukowodstwu po zaszczytie podziemnych kabielej swiazi ot korrozji. Swiażizdat, Moskwa 1959.
98. Werner D.R.: Corrosion, 1957, t. 13, nr 5, s. 68.

99. Compton K.G.: Corrosion, 1956, t. 12, nr 11, s. 37.
100. Marczenko A.F., Iwanowa N.I., Trietiakowa K.M.:
Sbornik Naucznych Trudow, CNIIS, 1958, t. 1.
101. Wagner C.: J. Electrochem. Soc. 1952, t. 99, nr 1.
102. Scott V.: Corrosion, 1958, t. 14, nr 3, s. 36.
103. De Waele P.: Corrosion Prev. Control, 1960, t. 7,
nr 12, i-viii.
104. Schwerdtfeger W.J., Denison I.A.: Corrosion, 1955,
t. 11, nr 10, s. 25.
105. Schneider W.R., Hendrickson D.: Corrosion, 1954,
t. 10, nr 10, s. 337.
106. Meister H.: Technische Mitteilungen PTT, 1957,
t. 35, nr 1, s. 7.
107. Skiba-Rogalska O., Pakoca K., Bralewski J.: Bada-
nie przyczyn uszkodzenia kabla KD 148, Praca IŁ
88807/1961/, nie publikowana.
108. Bruckner W.H., Weinwright R.M.: Corrosion, 1957,
t. 13, nr 2, s. 73.
109. Bruckner W.H., Jansson O.G.: Corrosion, 1959, t.15,
nr 7, s. 67.
110. Marczenko A.F.: Zaszczita swincowej obołoczki ka-
bielej swinzi ot poczwiennoj korrozji. Swiażizdat.
Moskwa 1960.
111. NACE Glossary of corrosion terms. Corrosion, 1964,
t. 20, nr 8, s. 267.

112. CCITT. Livre Rouge, II-Assemblée Plénière 3, VII-e partie, New Delhi, 1960.
113. Leach J.S.L., Nehru A.Y.: Some effects of hydrogen on the corrosion mechanism of metals^{x)} (streszczenie artykułu). Ekspres Informacja, Korrozja i Zaszczita Metallow, 1962, nr 38.
114. Draley J.E., Ruther W.E.: J. Electrochem. Soc. 1957, t. 107, nr 6, s. 329.
115. Halperin H.: Trans. Electrochem. Soc. 1945, t. 87, nr 89.
116. Concentration of deicing salts in manhole waters. Corrosion, 1960, t. 16, nr 12, s. 105.
117. Plym L.M.: Corrosion, 1954, t. 10, nr 7, s. 213.
118. Salzberg H.W.: J. Electrochem. Soc. 1953, t. 100, nr 3, s. 146.
119. Gastwirt L.W., Salzberg H.W.: J. Electrochem. Soc. 1957, t. 107, nr 12, s. 701.
120. Van Myllder J., Pourbaix M.: Rapport Technique du CEBELCOR RT, 1952, nr 14.
121. Angerstein H.: Katodowe rozpylanie ołowiu. Prace Konferencji Elektrochemicznej, Warszawa 1955. PWN, Warszawa 1957.

^{x)} Reprint Internat. Corros. Reactor Materials. Salzburg 1962, S.1.1962 CN - 13/7 p.p.17.

122. Trifel M.S.: Niektóre wprosy elektrochemicznej zaszczity stali w morskiej wodzie i solonczakowych poczwach. Trudy Wsiesojuznoj Mieżwuzowej Naucznoj Konfierencji po Woprosam Bor'by s Korrozjej. Gostoptiechizdat, Moskwa, 1962.
123. Luniew A.F.: K woprosu o teorii protiektornoj i katodnoj zaszczity podziemnych sooruzenij ot korrozji. Problemy Korrozji i Zaszczity Mietalłow. AN SSSR, Moskwa 1956.
124. Francewicz I.N. i inni: Zaszczita gazoprowoda Daszawa-Kijew ot korrozji. Problemy Korrozji i Zaszczity Mietalłow. AN SSSR, Moskwa 1956.
125. Littauer L.: Chem. Engng., 1964, t. 71, nr 20, s. 156.
126. Krasnojarskij W.W., Luniew A.F.: Zaszczita podziemnych truboprowodow ot korrozji protiektorami. Trudy VI Wsiesojuznogo Sowieszczanija po Korrozji i Zaszczitie Mietalłow. AN SSSR, Moskwa 1958.
127. Franck U.F.: Werkstoffe und Korrosion, 1963, t. 14, nr 5, s. 367.
128. Schwerdtfeger J.W., Manuele R.J.: Corrosion, 1963, t. 19, nr 2, s. 59.
129. Klass H.: Kathodischer Schutz von erdverlegten Bauteilen. Kathodischer Korrosionsschutz. Bericht über die Diskussionstagung in Frankfurt/Main 1958, Korrosion 1959, nr 11.

130. Parker E.M.: *Material Protect*, 1964, t. 3, nr 7, s. 32.
131. Goldstein H.: *Werkstoffe und Korrosion*, 1962, t.13, nr 5, s. 284.
132. Galimberti C.E.: *Corrosion*, 1964, t. 20, nr 5, s. 150.
133. Waters F.O.: *Material Protect*. 1962, t. 1, nr 26.
134. Parker M.E.: *Corrosion*, 1955, t. 11, nr 4, s. 52.
135. Most coating blister under cathodic protection, *Corrosion*, 1958, t. 14, nr 10, s. 105.
136. Allen E.R.: *Corrosion*, 1958, t. 14, nr 12, s. 18.
137. Fair W.F.: *Corrosion*, 1956, t. 12, nr 11, s. 63.
138. Tomaszow N.D., Michajłowski Ju.N., Leonow W.W.: Kinetika razruszenija izolacjonnych pokrytij na mietalłach w elektrolitach. Trudy Instituta Fiziczeskoj Chimii, AN SSSR Moskwa 1960, t. 6.
139. Tomaszow N.D., Michajłowski Ju.N., Leonow W.W.: Kinetika katodnych processow pri korrozji mietalłow pod izolacjonnymi pokrytiami. Trudy Instituta Fiziczeskoj Chimii, AN SSSR. Moskwa 1960, t.6.
140. Cikerman L.Ja.: Osnowy tieorii i rasczot protivkorrozjonnych pokrytij podziemnych mietalliczeskich truboprowodow. Trudy VI Wsiesojuznogo Sowieszczanija po Korrozji i Zaszczitie Mietalłow. An SSSR, Moskwa 1958.

141. Chemia koloidów. Praca zbiorowa, red. A. Kuhn, PWN, Warszawa 1957.
142. Adamson A.W.: Chemia fizyczna powierzchni. PWN, Warszawa 1963.
143. Pawlikowski S., Pollo I.: Ochrona przed Korozją, 1963, t. 6, nr 3, s. 72.
144. Pollo I.: O wpływie prądu elektrycznego na fizykochemiczne procesy w glebie. Komunikat wygłoszony na Konwersatorium Ochrony Elektrochemicznej Tworzyw przed Korozją. Gliwice 1963.
145. Pawlikowski S., Anioł S., Banasik Sz., Chomiakow A.: Ochrona przed korozją, 1964, t. 7, nr 1,5.
146. Sherwood R.: Corrosion Tech. 1957, t. 4, nr 9, s. 313.
147. Miltner D.E.: Corrosion, 1953, t. 9, nr 7, s. 210.

Seweryn Dąbrowski

POMIARY POTENCJAŁU OKSYDOREDUKCYJNEGO
PRZY ANALIZOWANIU WARUNKÓW KOROZYJNYCH GLEBY

1. WSTĘP

W praktyce korozyjnej stwierdzono, że korozja metalowych urządzeń i konstrukcji podziemnych jest zjawiskiem elektrochemicznym. Prowadzone badania wykazały jednak, że co najmniej jedna faza korozji jest spowodowana anaerobowymi bakteriami ziemnymi redukującymi siarczany. Z tego wynika, że korozja metalowych urządzeń i konstrukcji podziemnych jest procesem elektrobiologicznym ("bio" wskazuje obecność czynnika biologicznego).

W związku z tym przeprowadzono szereg prób wykorzystania potencjału oksydoredukcyjnego ziemi¹⁾ jako kryterium agresywności gleby. Próby te w początkowej fazie nie dały oczekiwanych efektów. Problemem zajął się m.in. dr Carl Deuber, który postawił sobie zadanie opracowania metody polowej pomiarów anaerobowych właściwości gle-

¹⁾ Pod pojęciem potencjału oksydoredukcyjnego przyjmuje się w literaturze wartość SEM ogniwa zbudowanego z metalu (najczęściej platyny) i elektrody wodorowej, zanurzonych w roztworze zawierającym jednocześnie utlenioną i zredukowaną postać tej samej substancji, przy ciśnieniu cząstkowym wodoru równym jednej atmosferze i aktywności jonów wodorowych równej jedności [1,2]. Potencjał taki oznacza się symbolem E_H i wyraża w woltach (przyp. autora).

by. W wyniku swoich prac opublikowanych w 1956 r. sugerował metodę pomiarów przydatną dla wszystkich typów gleb. Dostosowaniem metody opracowanej przez dr Deubera do celów praktycznych zajęli się F.E. Costanzo i R.E. Mc Vey.

Podali oni opis niezbędnego sprzętu, metodykę badań oraz porównanie wyników potencjału oksydoredukcyjnego z innymi podstawowymi kryteriami korozji.

Zasadniczym sprzętem do pomiaru potencjału oksydoredukcyjnego jest sonda, która składa się z końcówki wykonanej z tworzywa podobnego do preszpanu z dwoma taśmowymi lub pierścieniowymi elektrodami platynowymi i pleksiglasowej obudowy elektrody odniesienia.

W opisywanej metodzie elektrodą odniesienia jest elektroda kalomelowa zakończona kapturkiem śrubowym. Ciekłe połączenie elektrody kalomelowej stanowi porowaty korek z drzewa balsa. Pracująca końcówka zestawu do pomiaru potencjału oksydoredukcyjnego ma długość ok. 20 cm i jest zamocowana w rurce z polichlorku winylu o średnicy ok. 25 mm. Długość tej rurki dobiera się w zależności od warunków pomiarów i może ona wynosić do ok. 100 cm.

Jednym z poważniejszych problemów przy opracowywaniu techniki polowej było rozwiązanie procesu czyszczenia platynowych elektrod pierścieniowych w celu otrzymania powtarzalnych wyników w buforowych roztworach. Problem ten rozwiązano w ten sposób, że elektrody platynowe przemywano w silnym środku czyszczącym (roztworze detergentu), a następnie płukano kilkakrotnie w wodzie destylowanej.

2. METODYKA BADAŃ

Do pomiarów używany jest kompensator prądu stałego o dużej oporności. Zacisk ujemny tego kompensatora łączy się z elektrodą platynową. Jeżeli układ w takich warunkach daje się zrównoważyć potencjometrem, przyjmujemy, że potencjał jest ujemny. Czas potrzebny do uzyskania ustalonego odczytu waha się od kilku minut do pół godziny. Jeżeli różnica między dwoma odczytami (z dwóch elektrod platynowych) wynosi więcej niż 50 mV, pomiar odrzuca się. Odczytany w trakcie pomiarów potencjał nazywa się "potencjałem sondy".

Ponieważ wartość pH ziemi ma wpływ na potencjał oksydoredukcyjny, należy ją każdorazowo uwzględniać w pomiarach przez wprowadzenie współczynnika korygującego. Ostatecznie przeliczony potencjał oksydoredukcyjny jest potencjałem platyny w stosunku do elektrody wodorowej przy $pH = 7$.

W celu otrzymania wartości pH ziemi używa się czterozakresowych papierków wskaźnikowych. Próby z zastosowaniem pH-metru, wykazały, że ten sposób w warunkach polowych jest uciążliwy i powolny, natomiast użycie papierków daje wystarczającą dokładność. Określenie wartości pH wykonuje się na próbce gruntu przylegającego do otworu zaraz po wyjęciu sondy.

3. OBLICZENIE I INTERPRETACJA POTENCJAŁU OKSYDOREDUKCYJNEGO

Technika przeliczenia "potencjału sondy" w odniesieniu do elektrody wodorowej jest prosta. Polega ona na dodaniu do wyniku "potencjału sondy" 250 mV. Tak samo prosta jest poprawka ze względu na pH gleby. Polega ona na odjęciu 60 mV na jednostkę odchylenia, kiedy wartość pH jest mniejsza od 7 i dodaniu 60 mV na jednostkę odchylenia, kiedy wartość pH jest większa od 7.

Wzór do obliczenia potencjału oksydoredukcyjnego przedstawia się następująco:

$$E_h = E_p + E_{pH} + E_r$$

gdzie:

- E_h - potencjał oksydoredukcyjny,
- E_p - potencjał sondy,
- E_r - + 250 mV potencjał kalomelowej elektrody odniesienia względem elektrody wodorowej,
- E_{pH} - poprawka na wartość pH (60 mV na jednostkę odchylenia wartości pH od 7) odejmowana, kiedy wartość pH jest niższa od 7 i dodawana kiedy wartość pH jest ponad 7.

Interpretacja wyników

Wartość potencjału oksydoredukcyjnego	Stopień agresywności gruntu
poniżej 100 mV	agresywny
100-200 mV	średnio agresywny
200-400 mV	słabo agresywny
powyżej 400 mV	nieagresywny.

Optymalny zakres pH dla wzrostu bakterii ziemnych, redukujących siarczan wynosi od 5,5 do 8,5. Jeżeli wartość pH gleby zawarta będzie w tym zakresie, to na podstawie wyżej przytoczonych danych ocenia się w przybliżeniu stopień korozji powodowanej przez bakterie.

3.1. Przykład obliczenia

W pewnym punkcie pomiarowym odczyty wynosiły -283 mV i -315 mV. Różnica między odczytami wynosiła 32 mV, co według wspomnianych wyżej założeń jest do przyjęcia. Średnia z dwóch odczytów dała wartość -299 mV.

W tym punkcie pomiarowym wartość pH gleby wynosiła 7,2, tj. 0,2 powyżej 7. Ponieważ współczynnik korekcji wartości pH wynosi 60 mV na całą jednostkę, a więc 0,2 z 60 mV wynosi 12 mV, które w tym przypadku należy dodać do -299 mV (potencjału sondy). Sprowadzenie wyniku do skali wodorowej wymaga dodania do odczytu 250 mV, czyli poprawki na elektrodę kalomelową.

Właściwy potencjał oksyredukcyjny wynosi więc -299 mV + 12 mV + 250 mV = -37 mV.

Według podanej interpretacji wyników otrzymana wartość potencjału oksydoredukcyjnego -37mV wskazuje, że badane miejsce ma charakter agresywny.

3.2. Wyniki badań polowych

Dla porównania odczytów potencjału oksydoredukcyjnego z odczytami otrzymanymi przy innych metodach pomiarów korozyjnych wybrano do badań ok. 300-metrowy odcinek gołego, spawanego rurociągu o średnicy ok. 20 cm. Wybrany odcinek rurociągu był szczególnie ciekawy do badań porównawczych, gdyż ułożony był w ziemi zarówno wilgotnej jak i suchej, o małej i dużej oporności właściwej. Na tym odcinku nie zastosowano jeszcze ochrony katodowej.

Do badań porównawczych wybrano pomiary:

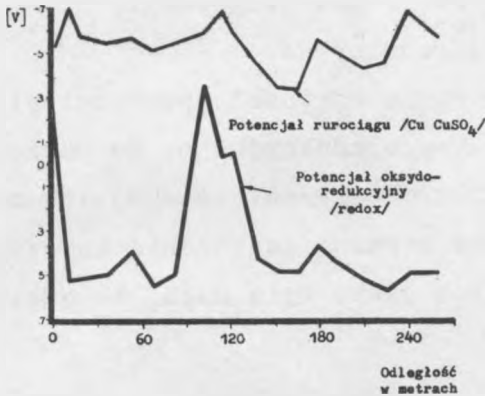
- potencjałów rurociągu względem elektrody Cu/CuSO_4 ,
- oporności właściwej ziemi (metodą czteroelektrową),
- natężenia prądu w ziemi (miernikiem Mc Colluma),
- wartości pH (przy wykorzystaniu papierków wskaźnikowych).

3.3. Potencjał oksydoredukcyjny a potencjał elektrody Cu/CuSO_4

Na rysunku 1 podano porównanie wartości potencjału rurociągu zmierzonych względem elektrody Cu/CuSO_4 , umieszczonych bezpośrednio nad rurociągiem, z wartościami

potencjału oksydoredukcyjnego, zmierzonego w tych samych punktach wzdłuż rurociągu.

Na górnej części wykresu pokazano rozkład potencjału rurociągu, na którym widoczne są cztery wyraźne strefy anodowe:



Rys. 1. Porównanie wartości potencjału rurociągu zmierzonego względem elektrody Cu/CuSO₄ z wartościami potencjału oksydoredukcyjnego

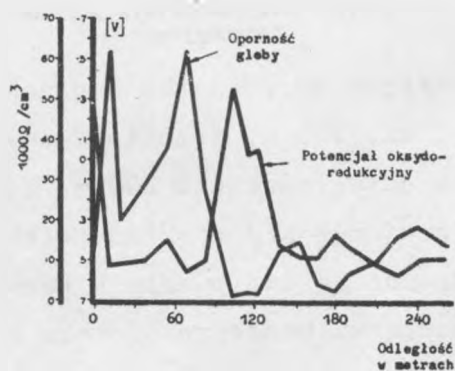
pierwsza w odległości ok. 15 metrów od początku badanego odcinka, druga w odległości ok. 120 m, trzecia w odległości ok. 180 m i czwarta w odległości ok. 240 m. W dolnej części wykresu, gdzie znajduje się rozkład potencjału oksydoredukcyjnego, widoczne są dwa punkty o bardziej ujemnym potencjale na początku badanego odcinka i w odległości ok. 100 m. W obu przypadkach odczyt potencjału oksydoredukcyjnego jest mniejszy od 100 mV, dlatego strefa ta będzie sklasyfikowana jako strefa o dużej korozyjności, co pokrywa się w tym przypadku z interpretacją miejsc korozyjnych oznaczonych na podstawie krzywej Cu/CuSO₄.

Poza wymienionymi punktami nie widać wyraźnej zależności między stanem zagrożenia określonym na podstawie krzywej potencjału oksydoredukcyjnego i Cu/CuSO₄.

3.4. Potencjał oksydoredukcyjny a oporność właściwa gleby

Pomiary oporności gleby wykonywano w tych samych miejscach, w których mierzono potencjały względem Cu/CuSO_4 i potencjały oksydoredukcyjne.

Na rysunku 2 porównano krzywe wartości oporności właściwej gleby i potencjału oksydoredukcyjnego. Na początku odcinka i w odległości 100 m wartości potencjałów oksydoredukcyjnych wskazywały poważne zagrożenie korozyjne, tam też oporność właściwa gleby była mała. Na odcin-



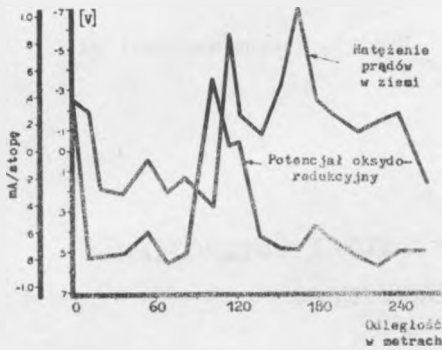
Rys. 2. Porównanie wartości oporności gleby i potencjału oksydoredukcyjnego

kach od 135 m do 250 m oporność gleby była mała, a potencjał oksydoredukcyjny wysoki. Wynika z tego, że mała oporność gleby nie jest wskaźnikiem zagrożenia korozyjnego przez bakterie glebowe.

3.5. Potencjał oksydoredukcyjny a pomiary natężenia prądów ziemnych

Na rysunku 3 podano krzywe rozkładu natężenia prądów ziemnych i potencjałów oksydoredukcyjnych, wzdłuż odcin-

ka badanego. Dwie strefy ujemnego potencjału oksydoredukcyjnego wskazują na poważne zagrożenie korozyjne na skutek działania bakterii glebowych. Porównując to z wynikami pomiarów natężenia prądów ziemnych stwierdzić można, że w tych miejscach prąd wypływa z rurociągu.

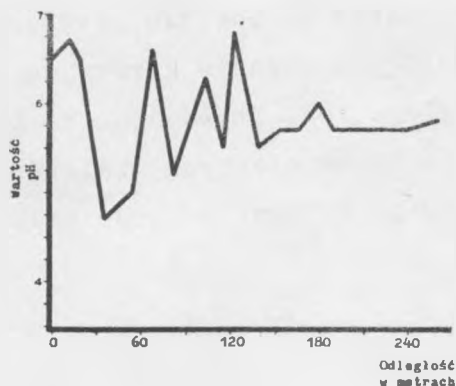


Rys. 3. Porównanie wartości prądów ziemnych i potencjału oksydoredukcyjnego

Dodatknie odczyty natężenia prądów ziemnych spotyka się również w odległości ok. 165 i 240 m, nie odpowiadają one jednak ujemnym wartościom potencjałów oksydoredukcyjnych w tym miejscu. Korozja rurociągu, stwierdzona w odległości 240 m, na którą wskazywały poprzednio analizowane pomiary elektrodą Cu/CuSO_4 i oporność właściwa gleby, była spowodowana prawdopodobnie innymi czynnikami, nie pochodzącymi od bakterii anaerobowych.

3.6. Wykres pII

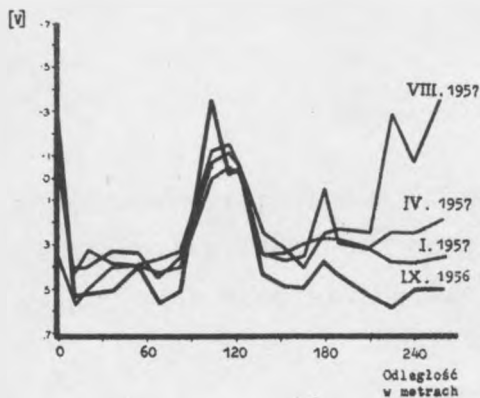
Wykres pII (rys. 4) wykonano w celu porównania go z "potencjałem sondy". Pomaga on obserwatorowi wyeliminować punkty, w których wartość pII nie jest sprzyjająca do rozwoju bakterii anaerobowych.



Rys. 4. Wykres wartości pH

4. SEZONOWE ZMIANY WARTOŚCI POTENCJAŁU OKSYDOREDUKCYJNEGO

Pomiary potencjałów oksydoredukcyjnych wykonane w różnych porach 1956 i 1957 roku wykazały, że w niektórych przypadkach istnieją sezonowe zmiany korozyjności gleby. Wyniki pomiarów przedstawione na rys. 5 świadczą, że w pobliżu 240 metra wartości potencjałów oksydoredukcyjnych mierzone w różnych miesiącach odbiegały od siebie, przy czym najbardziej ujemną wartość mierzono w



Rys. 5. Wartości potencjału oksydoredukcyjnego w zależności od pory roku

sierpniu 1957 roku. W omawianym miejscu, jak już wyżej wspomniano, stwierdzono uszkodzenie korozyjne. Na istnienie strefy anodowej wskazywały w tym przypadku pomiary potencjału rurociągu oraz pomiary oporności właściwej gleby.

Przyczyny sezonowych zmian w odległości ok. 240 m są nieznane. Niemniej można przypuszczać, że obszar ten, na skutek zmian sezonowych, może być zagrożony przez bakterie anaerobowe.

5. WNIOSKI

Wyniki tej pracy dowodzą, że potencjał oksydoredukcyjny może być pożytecznym narzędziem dla inżynierów korozji. Na liniach eksploatowanych można wyznaczyć dokładnie przyczyny korozji w przypadku działania bakterii. Przy projektowaniu nowych linii można również ustalić dokładnie lokalizację, gdzie będą spełnione wszystkie niezbędne warunki do zabezpieczenia przed działaniem bakterii.

Obecnie prowadzi się w dalszym ciągu prace mające na celu sprawdzenie przydatności skali korozyjnej, opartej na wartościach potencjałów oksydoredukcyjnych przez porównanie stopnia korozyjności ocenianego na podstawie takich parametrów, jak: potencjał rurociągu względem Cu/CuSO_4 , oporność właściwa gleby, natężenie prądów ziemnych oraz pH.

WYKAZ LITERATURY

1. Glasstone S.: Podstawy elektrochemii, Warszawa, 1956.
2. Kordatzki W.: Grundlagen der potentiometrischen r_{II} - Messung. Archiv der Pharmazie 1952, t. 58, nr 286, s. 43-52.

Jerzy Bralewski

URZĄDZENIA DRENAŻU WZMOCNIONEGO I STACJE KATODOWE
OPRACOWANE PRZEZ INSTYTUT ŁĄCZNOŚCI

WSTĘP

W latach 1963-1964 w Instytucie Łączności zaprojektowano i wykonano urządzenia drenażu wzmocnionego oraz stację katodową z obcym źródłem prądu. Po przeprowadzeniu niezbędnych badań laboratoryjnych i terenowych wykonano w 1965 r. serię tych urządzeń dla potrzeb resortu łączności.

1. URZĄDZENIE DRENAŻU WZMOCNIONEGO

Urządzenie drenażu wzmocnionego model IŁ. DW1 przeznaczone jest do ochrony przed korozją metalowych urządzeń podziemnych w strefach działania prądów błędzących,

tam gdzie potencjał chronionej konstrukcji jest dodatni w stosunku do ziemi, a jednocześnie potencjał między konstrukcją i szyną trakcji elektrycznej posiada jedną z niżej podanych cech:

- jest ujemny lub zmienny,
- jest dodatni, lecz jego wartość jest mniejsza lub równa potencjałowi między konstrukcją a ziemią,
- jest dodatni i wartość jego jest większa od potencjału między konstrukcją a ziemią, lecz zastosowanie w istniejących warunkach drenażu zaporowego nie powoduje wymaganej polaryzacji konstrukcji chronionej.

1.1. Dane techniczne urządzenia drenażu wzmocnionego

Zasilanie: 220 V, 50 Hz.

Maksymalny pobór mocy: około 700 W.

Zakresy polaryzującego napięcia stałego: 1,5; 2,5; 4,5; 5,5; 6,5 V \pm 10%.

Regulacja napięcia: skokowa z dodatkową możliwością zmniejszenia poszczególnych zakresów w granicach około 10 + 20%.

Maksymalne natężenie prądu polaryzującego dla każdego zakresu napięciowego: 60 A.

Wymiary obudowy: 340 x 550 x 192 mm.

Ciężar urządzenia: 60 kG.

1.2. Zasada działania

Ochrona zagrożonych przez korozję metalowych urządzeń podziemnych za pomocą drenażu wzmocnionego jest ochroną katodową. W układzie takim biegun ujemny urządzenia łączy się z chronioną konstrukcją, a biegun dodatni z szyną trakcji elektrycznej. Prąd ochrony wypływający z szyny do ziemi trafia poprzez glebę do powłoki kabla, którą polaryzuje katodowo. Natomiast drenaż prądów błędzących z chronionej konstrukcji do szyn trakcji elektrycznej odbywa się poprzez układ prostowniczy urządzenia.

2. STACJA KATODOWA

Stacja katodowa model IŁ SK1 przeznaczona jest do ochrony przed korozją metalowych urządzeń podziemnych. Stosuje się ją przy korozji glebowej, tam gdzie jest to bardziej ekonomiczne niż stosowanie anod reakcyjnych (protektorów).

Można ją stosować również w strefach działania niewielkich prądów błędzących, gdy szyny trakcji elektrycznej są odległe od obiektu chronionego.

2.1. Dane techniczne stacji katodowej

Zasilanie: 220 V, 50 Hz.

Maksymalny pobór mocy: około 700 W.

Zakresy polaryzującego napięcia stałego: 20, 30, 40, 50, 60, 70 V + 10%.

Regulacja napięcia: skokowa z dodatkową możliwością zmniejszenia poszczególnych zakresów w granicach około 10 + 20%.

Maksymalne natężenie prądu polaryzującego dla każdego zakresu napięciowego: 6 A.

Wymiary obudowy: 340 x 550 x 192 mm.

Ciężar stacji katodowej: 52 kg.

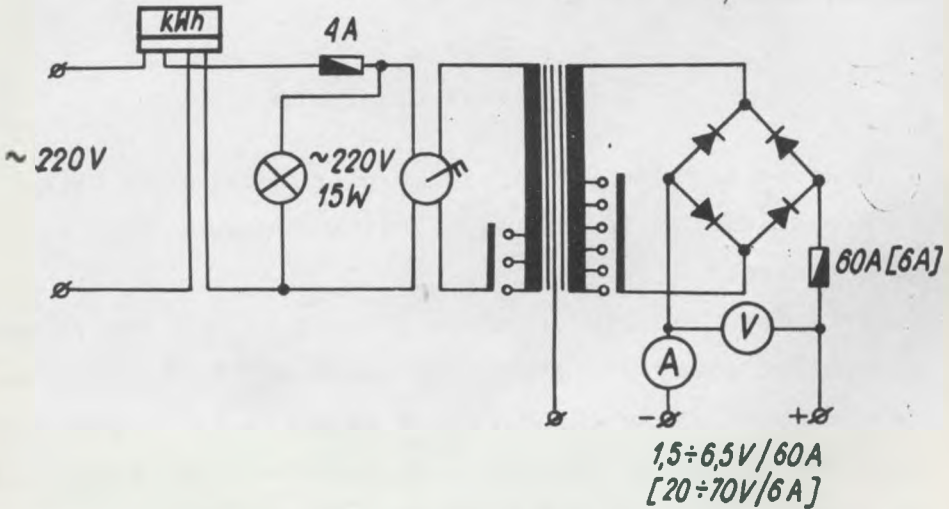
2.2. Zasada działania

Ochrona zagrożonych przez korozję metalowych urządzeń podziemnych za pomocą stacji katodowych jest ochroną katodową.

Przy tego rodzaju ochronie dodatni biegun źródła prądu stałego łączy się z uziomem anodowym, a biegun ujemny - z konstrukcją chronioną. W układzie takim prąd wypływający z uziomu anodowego do ziemi trafia poprzez glebę do chronionej konstrukcji, którą polaryzuje katodowo. Jako uziomy anodowe w rozwiązaniu opracowanym przez Instytut stosuje się elektrody grafitowe typu RGH30 o średnicy 120 mm i wysokości 1300 mm. Opór obwodu: urządzenie chronione - uziom anodowy nie powinien przekraczać 8Ω .

3. OPIS WYKONANIA URZĄDZENIA DRENAŻU WZMOCNIONEGO I STACJI KATODOWEJ

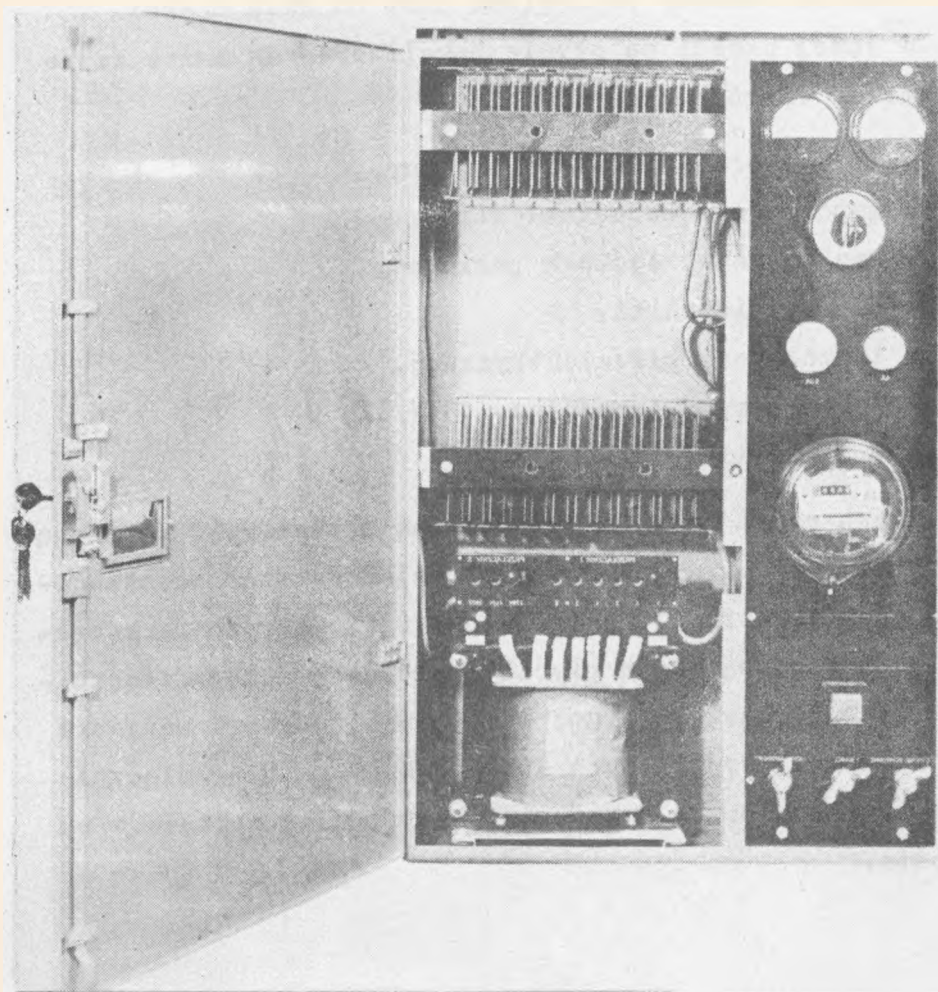
Ideowy schemat urządzenia drenażu wzmacnionego i stacji katodowej jest jednakowy (rys. 1). Różnice, jak wynika z danych technicznych, są w wielkościach napięć polaryzujących i w natężeniach prądu. Oba urządzenia składają się ze źródła prądu stałego (zespołu prostowniczego zasilanego z sieci prądu zmiennego), przyrzą-



Rys. 1. Schemat ideowy stacji katodowej i drenażu wzmacnionego /napisy w nawiasach odnoszą się do stacji katodowej/

dów pomiarowo-kontrolnych, przełączników do regulacji napięcia wyjściowego i układu zabezpieczeń.

Zarówno urządzenie drenażu wzmacnionego jak i stacja katodowa zmontowane są w obudowie (rys. 2) przystosowanej do zawieszenia wewnątrz budynku lub do umieszczenia w szafce kablowej (600-parowej) w przypadku instalowania na otwartej przestrzeni.



Rys. 2. Stacja katodowa IŁ-SK1 /zdjęta osłona z prawej części stacji/

Obudowa posiada drzwi wyposażone w zamek. W dolnej części obudowy znajdują się otwory do wprowadzenia przewodów zasilających i drenażowych do wnętrza urządzenia. Obudowa wykonana jest z blachy grubości 2 mm, ze stali pospolitej, pokrytej lakierem piecowym.

Wnętrze obudowy podzielone jest na dwie części.

W lewej części na płycie bakelitowej są umieszczone (patrząc od góry w dół):

- woltomierz magnetoelektryczny,
- amperomierz magnetoelektryczny,
- dwubiegunowy łącznik pakietowy,
- dwa bezpieczniki,
- licznik energii elektrycznej,
- żarówka sygnalizacyjna, 15 W/220 V,
- trzy zaciski.

Prawa część zakryta jest osłoną z blachy. Pod osłoną w górnej części umocowany jest selenowy stos prostowniczy, a w części dolnej transformator, do rdzenia którego przymocowane są na płycie izolowanej dwa przełączniki wtykowe, umożliwiające otrzymanie żądanego napięcia na zaciskach wyjściowych stacji. Dostęp do przełączników uzyskano przez wykonanie odpowiedniego otworu w osłonie.

