

УДК 620.193.2

ОСАДЧУК С. О.¹, НИРКОВА Л. І.¹, БУКЕТ О. І.²

¹ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України

²НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сикорського»

ВПЛИВ ЧИСЛА ЕЛЕКТРОДНИХ ПАР НА ПОХИБКУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ДАВАЧА ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ШВИДКОСТІ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ

Мета. Дослідити вплив числа електродних пар багатоелектродних коповерхневих електрохімічних давачів поляризаційного опору на похибку вимірювання поляризаційного опору, і, відповідно, швидкості корозії в атмосферних умовах.

Методика. Метод поляризаційного опору. Визначення площі контакту електродів з алюмінієвою основою методом одержання відбитку на плоскій поверхні. Графічне моделювання поверхні контакту чутливого елементу зі сталевих електродів до анодованої алюмінієвої основи.

Результати. Представлені результати дослідження впливу числа електродних пар багатоелектродного коповерхневого електрохімічного давача поляризаційного опору, чутливий елемент якого виготовлений зі сталі та розміщений на теплопровідній анодованій алюмінієвій основі, на похибку вимірювання швидкості корозії в атмосферних умовах. Показано, що при визначенні швидкості корозії методом поляризаційного опору збільшення числа пар електродів давача від однієї до чотирьох підвищує відтворюваність результатів вимірювання та їх збіжність з даними масометрії. Зважаючи на форму відбитків чотирьохпарного чутливого елементу графічно змодельована площа поверхні контакту чутливого елементу восьмипарного давача з алюмінієвою основою. При моделюванні враховано, що конструктивною особливістю давача є можливість повного контакту з основою однієї пари електродів, що пояснює причину збільшення похибки вимірювань зі збільшенням числа пар електродів. Збільшення числа пар від однієї до чотирьох і далі до восьми знижує частку поверхні достатньо щільного контакту чутливого елементу з алюмінієвою основою від 100 % до ~ 50 % і далі до ~30 %. Виявлено екстремальну залежність похибки вимірювань від числа пар електродів внаслідок збільшення площі робочої поверхні електродів та зниження при цьому площі щільного контакту з алюмінієвою теплопровідною основою. Встановлено, що чотири пари електродів для представленої конструкції давача є оптимальним.

Наукова новизна. Встановлено, що причиною росту похибки вимірювання поляризаційного опору в атмосферних умовах та, відповідно, швидкості корозії з використанням електрохімічних багатоелектродних коповерхневих давачів поляризаційного опору при збільшенні числа електродних пар (від однієї до восьми) є зниження частки поверхні достатньо щільного контакту чутливого елементу з алюмінієвою основою (приблизно в два-три рази). Інша тенденція, яка веде до зменшення похибки – зниження похибки задавання відповідної поляризації при збільшенні сумарної площі електродів. Показано, екстремальну залежність цієї похибки від числа електродних пар з мінімумом для чотирьохпарного давача.

Практична значимість. Вирішено проблему удавано неконтрольованої зміни похибки вимірювання за допомогою давача поляризаційного опору розглянутої конструкції та визначено оптимальну кількість електродних пар (чотири). Застосування такого давача дозволить оцінювати корозивність атмосферного повітряного середовища відносно відповідальних металевих конструкцій та їх корозійний стан в локальних корозійно-небезпечних місцях зі стабільною й мінімальною похибкою.

Ключові слова: метод поляризаційного опору, атмосфера корозія, багатоелектродний давач поляризаційного опору, коповерхневі електроди, похибка вимірювання швидкості корозії, оптимальне число електродних пар.

Вступ. Для моніторингу корозивності техногенних середовищ застосовують різні методи, в тому числі, електрохімічні. Методи електрохімічного моніторингу досить універсальні і дозволяють швидко отримувати інформацію про корозійний процес, з високою

точністю та чутливістю реагувати на зміну корозивності середовища завдяки чому дозволяють передбачати утворення корозійних пошкоджень на ранніх стадіях [1].

Не зважаючи на те, що метод поляризаційного опору заснований на складній електрохімічній теорії, для цілей промислових вимірювань застосовують певні спрощення. До електродів, які знаходяться у розчині подається невелика напруга (як правило, 10 мВ). Струм, необхідний для підтримування певного зсуву напруги, безпосередньо пов'язаний з перебігом корозійного процесу на поверхні електрода в розчині. Тому вимірювання поляризаційного опору й наступне визначення дійсних корозійних втрат дозволяє встановити сталу пропорційність між цими параметрами й у подальшому одержувати інформацію про швидкість корозії лише за величиною поляризаційного опору [2].

Перевага методу поляризаційного опору, на відміну від методів масометрії та електричного опору, полягає в тому, що вимірювання швидкості корозії проводиться *in situ* практично миттєво, не потребує значних втрат металу для визначення швидкості корозії і забезпечує оперативний збір інформації [2].

Для контролю атмосферної корозії промислових об'єктів, сухих відсіків літаків, під захисними покриттями тощо застосовують давачі поляризаційного опору, зокрема багатоелектродні. Давач поляризаційного опору компанії *Analatom Ins.* мініатюрний, має двопарну конфігурацію електродів, забезпечує швидке вимірювання швидкості корозії, призначений для корозійного моніторингу в атмосферних умовах промислових трубопроводів, мостів, будівельних конструкцій, літаків, військової техніки, в тому числі, під захисним покриттям, як окремо [3], так і у складі давачів комбінованого моніторингу [4]. Чутливий елемент давача містить два електроди з одного матеріалу товщиною від 150 до 250 мкм, які виготовляють методом фотолітографії [5]. Одночасне оцінювання корозивності середовища за допомогою двадцяти чотирьох таких давачів забезпечує масив статистичних даних достатній, зважаючи на теорію імовірності, для прогнозування корозійних процесів [4]. Але, зменшення товщини електродів підвищує з часом похибку вимірювань внаслідок більш швидкого їх руйнування через корозію [3].

Luna Innovations Incorporated виготовляє модуль з давачами, змонтованими в одному вузлі, що дозволяє проводити контроль комплексу параметрів навколишнього середовища (швидкість та потенціал корозії, електричний опір, відносну вологість, вміст хлоридів тощо) для оцінювання його корозивності [6, 7].

Багатоелектродні давачі *nanoCorr* компанії *Corr Instruments* [8] з вуглецевої сталі розроблено для моніторингу у реальному часі корозивності різних середовищ, в тому числі, вологих газових, [9, 10]. Нижня межа чутливості давача $5 \cdot 10^{-4}$ мм/рік [11].

Однак, в літературі обмежені дані не тільки щодо основних характеристик давачів, в тому числі багатоелектродних (вимірюваних струмів, констант тощо), але й бракує інтерпретації отриманих експериментальних результатів та похибок вимірювання в умовах підтримування вологості повітря нижче критичної як засобу захисту металевих конструкцій в замкнутих об'ємах та за умови утворення градієнта температур між окремими ділянками металоконструкції та повітрям.

Постановка задачі. Мета роботи полягала у визначенні впливу числа електродних пар на похибку вимірювання поляризаційного опору атмосферної корозії сталі коповерхневим давачем та оптимізація його конструкції при мінімізації кількості реальних експериментів шляхом їх попереднього планування згідно з результатами моделювання

процесу отримання аналітичного відгуку давача на зміну корозивності атмосфери без спроб оцінювати похибку визначення швидкості корозії за величиною поляризаційного опору.

Методика експерименту. Застосовано метод поляризаційного опору при потенціостатичній поляризації електродів. Дійсну поверхню контакту чутливого елемента з теплопровідною алюмінієвою основою (призначеною для вирівнювання різниці температур поверхні давача і контрольованої конструкції) визначали методом отримання відбитків на плоскій поверхні листа фільтрувального паперу із застосуванням тонера лазерного принтера. Під листом паперу розміщували лист вакуумної гуми для збільшення чіткості відбитків.

Результати дослідження. У попередніх роботах [12, 13] представлено електрохімічний коповерхневий чотирипарний давач поляризаційного опору. Особливістю давача є розміщення чутливого елемента з чотирьох електродних пар, виготовлених зі сталі Ст3, на теплопровідній алюмінієвій основі. Розмір одного сталевого електроду – (3×50) мм. Перші електроди кожної пари з'єднані між собою електрично послідовно, як і їх протиелектроди, а кожне з'єднання поляризується відповідно як катод або анод. Давач розроблений для вимірювання швидкості корозії в атмосферних умовах з пониженою відносною вологістю. Крім того, наведені результати вимірювань швидкості корозії за допомогою давача, розміщеного на поверхні конструкції, за наявності градієнта температур між його поверхнею та повітрям.

Основні джерела похибок у вимірюванні швидкості корозії методом поляризаційного опору, висвітлені в роботах [1, 14-18], є такими:

- нелінійність поляризаційної кривої в області потенціалу корозії;
- близькість потенціалу корозії до рівноважних потенціалів спряжених реакцій;
- неточність у визначенні коефіцієнта пропорційності між швидкістю корозії та поляризаційним опором;
- швидка мимовільна зміна потенціалу корозії;
- високий омичний опір середовища.

Зокрема, авторами [19, 20] показано, що розходження значень швидкості корозії визначених методами поляризаційного опору та масометрії пояснюється утворенням та накопиченням на поверхні металу електрохімічно активних оксигідроксидів заліза, виявлених методами інфрачервоної спектроскопії та дифракції рентгенівських променів. Частка струму, що йде на електрохімічні перетворення продуктів корозії, згідно з результатами вимірювання поляризаційного опору, збільшується з часом до 64 % [20].

У загальному вигляді приймається, що при вимірюванні поляризаційного опору сталевого електрода, який кородує у водному нейтральному середовищі, відбувається незначна катодна та анодна поляризація (до 10-15 мВ). Катодний струм йде на відновлення кисню, анодний – на окиснення заліза до заліза (II). Вважають, що продукти корозії заліза не беруть участі в електрохімічних процесах. Інші автори дотримуються думки, що плівки продуктів корозії мають складну структуру та постійно зазнають перетворень, і головне, деякі сполуки проявляють електрохімічну активність. Таким чином, струм витрачається на процеси, що не враховуються при виведенні теоретичних рівнянь, а тому визначений поляризаційний опір буде нижчим. Неправильно визначене значення швидкості корозії може призвести до невірної прогнозування корозійної поведінки, введення надлишкової кількості інгібіторів та інших небажаних наслідків [20].

Однак, вищезазначені похибки можна в деякій мірі зменшити, застосовуючи різні методичні підходи, як один з них, наприклад, збільшення кількості електродних пар давача. За результатами комплексу проведених експериментальних досліджень [12, 13, 21, 22] показано (рис. 1), що при визначенні швидкості корозії методом поляризаційного опору збільшення кількості пар електродів давача від одної до чотирьох суттєво підвищує збіжність результатів вимірювання з даними масометрії.

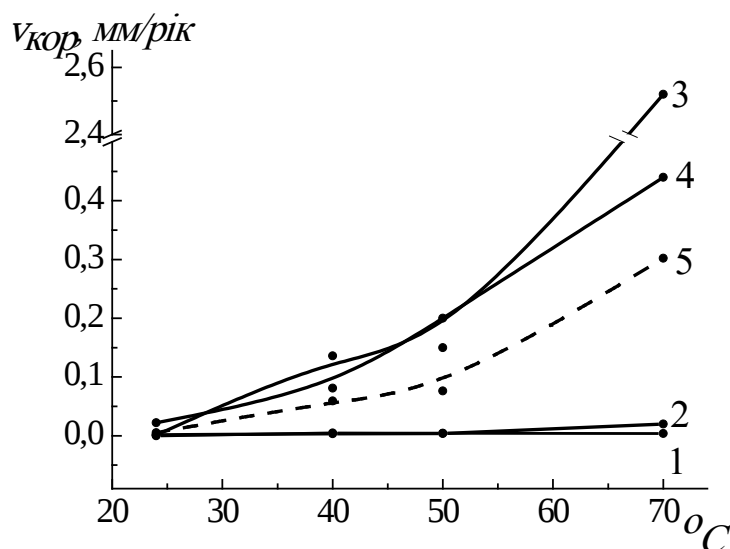


Рис. 1. Залежність швидкості корозії вуглецевої сталі, визначеної методом поляризаційного опору за допомогою давачів різних моделей та масометрії, від температури, за відносної вологості повітря 100 %: 1 – давач модель №1 (1 пара); 2 – давач модель №2 (1 пара); 3 – давач модель №3 (2 пари); 4 – давач модель №4 (4 пари); 5 – методом масометрії

Розходження результатів вимірювань методом поляризаційного опору з результатами масометрії можна пояснити, розглянувши розподіл струму та густини струму по поверхні коповерхневого давача при потенціостатичній поляризації. Якщо поверхню електродів розбити на окремі ділянки (рис. 2), то, як показано на рис. 3, відповідно до правила Кірхгофа, густина струму на ділянці 1 має бути більшою, ніж на більш віддаленій ділянці 2 внаслідок збільшення суми омичних опорів при подовженні шляху переміщення носіїв заряду будь-якої природи. Повне аналітичне рішення задачі обчислення результатів визначення поляризаційного опору передбачає умову наближення площі ділянок типу 1 і 2 до нуля. Тому існує потреба обґрунтування похибки вимірювання поляризаційного опору, що є нетривіальною задачею, яка, однак, не входить до задач цієї роботи.

На рис. 3 наведено спрощене обґрунтування необхідності зменшення ширини електродів, яке забезпечує зниження похибки визначення поляризаційного опору. Вимірюють завжди силу струму, який розподіляється по площі електроду. Діюча густина струму задається менше верхньої допустимої межі (рис. 3, а), що визначена з рис. 2. Згідно з законами електрохімічної кінетики поляризацію пов'язують саме з густиною струму, а обраний метод обмежує задану поляризацію величиною в кілька десятків мілівольт. При цьому, електронний прилад, що реєструє струмовий відгук електродної пари на потенціостатичну поляризацію, має нижню межу вимірювання саме струму, означену на рис. 3, б. Тоді, очевидно, є потреба обмежити площу електродів до розмірів лише першої

ділянки для того, щоб виключити ту віддалену частину поверхні електрода, яка не дає помітного внеску у значення вимірюваного струму. Спрощення, наведене на рис. 3, б, полягає також у тому, що графічно не розглядається сумування струмів з окремих ділянок, або дані рисунку можна трактувати так, що $I_{\min}$ вже є результатом сумування прилеглих до ізолюючої прошарку ділянок. При цьому варто відмітити, що чіткого пояснення причини збільшення похибки визначення поляризаційного опору R_p за умови збільшення ширини електродів поки що не існує, хоча експериментальні дані дають однозначне цьому підтвердження [12, 21-23].

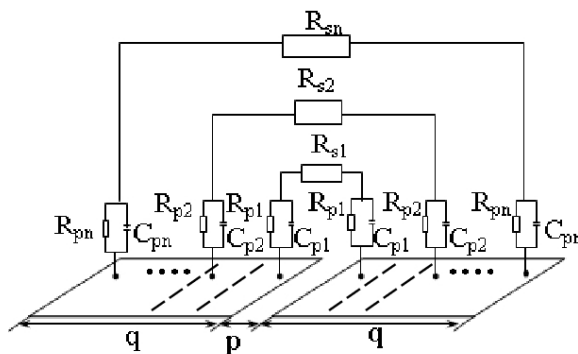


Рис. 2. Схема двоелектродної системи з коповерхневим розміщенням електродів для диференціювання поверхні давача [1]

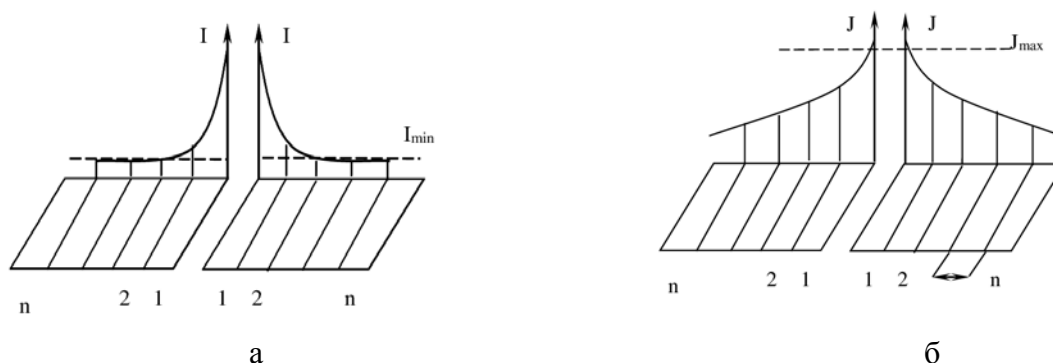


Рис. 3. Схематичне зображення зміни струму (а) та густини струму (б) за поляризації 0,01 В на ділянках електродів однопарного давача

Виходячи з вище сказаного, можна сформулювати технічне протиріччя двохелектродного коповерхневого давача поляризаційного опору:

- з одного боку, для зниження похибки вимірювання необхідно зменшувати ширину електродів давачів (параметр q з рис. 2);
- з іншого боку, нижня межа вимірювання струму поляризації $I_{\min}$ (рис. 3, б), яка визначається параметрами електронних приладів, вимагає збільшення площі робочої поверхні електродів, щоб за незмінної потенціостатичної поляризації отримати найбільший вимірюваний струмовий сигнал.

Вирішити це технічне протиріччя шляхом збільшення довжини електродів неможливо, оскільки очікуване збільшення їх площі супроводжується проблемами монтажу давача на реальних об'єктах контролю, поверхня яких в загальному випадку, особливо при збільшенні масштабів, має розглядатися як криволінійна. Тому було запропоновано

збільшувати кількість пар відносно коротких електродів з технічно допустимою шириною робочої поверхні.

Дані рис. 3 не можуть однозначно вказувати на те, що чотири пари електродів є оптимальною їх кількістю. Оптимум визначається, з одного боку, описаною вище тенденцією до зниження похибки вимірювання поляризаційного опору при збільшенні сумарної площі електродних пар за мінімізації ширини самих електродів. З іншого боку, похибка вимірювань має зростати при збільшенні числа пар електродів більш інтенсивно, коли кількість пар більше чотирьох. Адже монтаж чутливого елементу, в якому більше чотирьох електродних пар, викликає технічні труднощі. Одне з таких ускладнень – нещільне прилягання давача до поверхні алюмінієвої основи, внаслідок чого втрачається ідентичність умов вимірювання поляризаційного опору до умов корозії контрольованої конструкції при зміні температури і відносної вологості повітря.

Оскільки складність виготовлення давачів з більшою ніж чотири кількістю пар електродів зростає внаслідок великих матеріальних затрат на досягнення щільного контакту чутливого елементу з алюмінієвою основою, то результати можливих дослідів моделювали виходячи з форми відбитка чутливого елемента на плоскій поверхні.

На рис. 4 наведено відбитки, чутливого елемента чотирипарного давача на поверхні фільтрувального паперу. Оскільки відбитки робили з різною силою натискання, то внаслідок цього площа контакту змінювалася, особливо з застосуванням підкладки з вакуумної гуми. Таким чином, вдалося виявити загальну для всіх відбитків особливість – наявність вираженого тризонного контакту поверхні давача і площини паперу, за якого щонайменше один кут чутливого елемента відстає від площини відбитку (рис. 4). Відбитки чутливих елементів з більшим і меншим числом електродних пар відсутні, оскільки на момент отримання чіткого пояснення другої тенденції впливу на похибку вимірювань всі чутливі елементи з числом електродів окрім чотирьох були розмонтовані.

Отриманий результат цілком відповідає евклідовій геометрії, тобто криволінійна поверхня має стабільно контактувати з площиною лише у трьох точках. Розміри чутливого елемента з восьми електродних пар повинні бути (50×50) мм, а чутливий елемент з чотирьох – близько (50×25) мм. Відповідно, граничний результат цього експерименту, екстрапольований на восьмипарний давач, можна представити на рис. 5. З рисунку видно, що прямокутний у проекції чутливий елемент щільно контактує з поверхнею теплопровідної алюмінієвої основи лише по частині своєї площі, яка знаходиться під кривими 1 (для чотирипарного) і 2 (для восьмипарного).

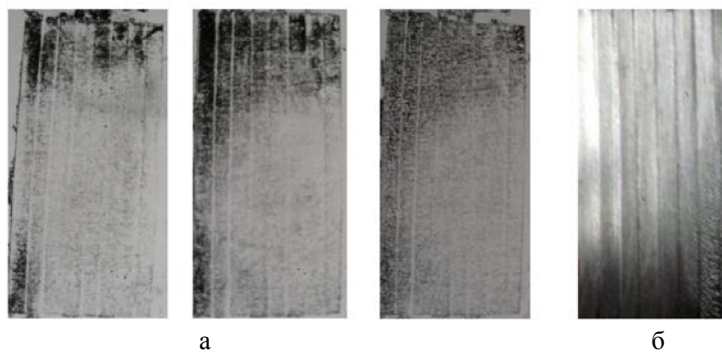


Рис. 4. Фото відбитків чутливого елемента чотирипарного давача, отриманих з різною силою натискання (а) та зовнішній вигляд поверхні пакету електродів після експонування в корозивному середовищі впродовж 3 годин (б)

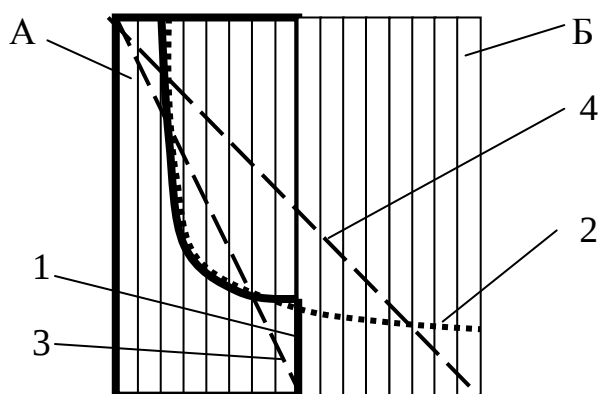


Рис. 5. Модель поверхні щільного контакту чутливого елементу давачів з чотирма (А) і вісьмома (Б) парами електродів: 1, 2 – площа під кривими А та Б, відповідно; 3, 4 – діагоналі чутливих елементів давачів з чотирма і вісьмома парами електродів (для візуалізації величини половини поверхні чутливого елементу)

Зважаючи на форму відбитків з рис. 4 може бути змодельована площа поверхні контакту пакетів електродів з алюмінієвою основою. При моделюванні враховано, що конструктивною особливістю давача є можливість повного контакту з основою однієї пари електродів.

Таким чином, моделювання поверхні теплопередачі від алюмінію до сталевих електродів на рис. 4, 5 пояснює причину збільшення похибки вимірювань зі збільшенням числа пар електродів. Збільшення числа пар від однієї до чотирьох і далі до восьми знижує частку поверхні достатньо щільного контакту електродного пакету з алюмінієвою основою від 100 % до близько 50 % і далі до ~30 %. Загалом, вплив обох тенденцій (збільшення площі робочої поверхні електродів, з одного боку, та зниження при цьому площі щільного контакту з алюмінієвою теплопровідною основою, з іншого) на екстремальну залежність похибки вимірювань від числа пар електродів наведено на рис. 6.

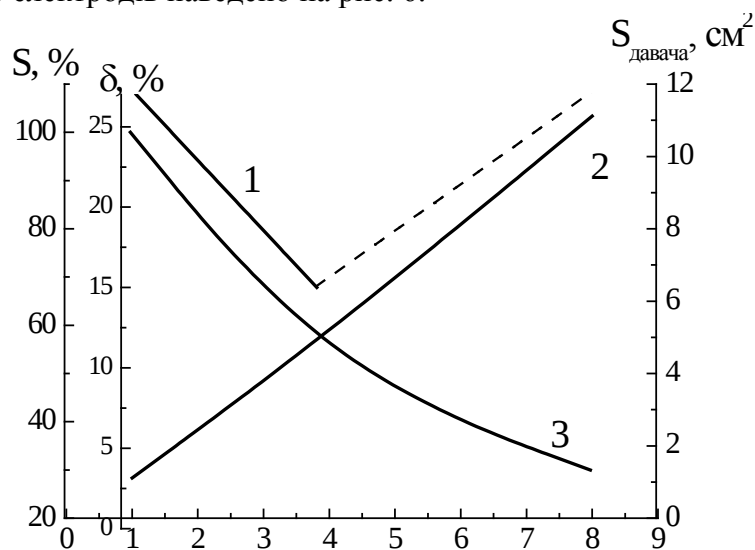


Рис. 6. Залежність похибки вимірювань поляризаційного опору (1) від кількості електродних пар (n) з урахуванням тенденцій зменшення площі поверхні контакту електродів з алюмінієвою основою (2) та збільшення їх площі робочої поверхні (3). Штриховою лінією позначено очікувані результати непроведених дослідів

Можна припустити, що збільшення точності виконання багатоелектродних чутливих елементів, використання інших клейових композицій між чутливим елементом і основою, збільшення теплопровідності цих композицій із застосуванням досвіду виготовлення теплопровідних паст для потужних діодів, транзисторів і процесорів, а також підвищення надійності кріплень дозволить збільшити допустиме число пар електродів, а відповідно – знизити похибку вимірювань більш повільних корозійних процесів.

Вплив зменшення частки поверхні теплообміну зі збільшенням числа електродних пар полягає у зростанні запізнення зміни температури поверхні давача порівняно зі зміною температури поверхні металоконструкції, корозійний стан якої досліджують за швидкістю корозії в локальних місцях. Тобто, у перехідний час зміни температури повітря відносно температури металоконструкції, давач надає неадекватні дані. Таким чином, необгрунтоване збільшення числа електродних пар може повністю знецінити результати корозійного моніторингу.

Варто вказати також на ще одну можливу причину зниження похибки вимірювань поляризаційного опору зі збільшенням числа електродів, з якої витікає можливість подальшого удосконалення давача. При виготовленні пакету електроди між собою склеювали композицією на основі епоксидної смоли, гідрофільність якої відрізняється від гідрофільності матеріалу електродів. Зважаючи на відношення ширини електродів і електроізолюючого прошарку та їх дійсну ширину, деякі краплі конденсату, що періодично утворюються на поверхні давача, повинні мати не сферичну форму. Проте, зі збільшенням числа пар електродів і збільшенням довжини ліній прилягання електродів до електроізолюючого прошарку, ця проблема повинна статистично нівелюватися. Можливо, що використання гідрофільних ізоляційних матеріалів, або гідрофілізація відкритої поверхні електроізолюючого прошарку сприятиме подальшому зниженню похибки вимірювань.

Висновки.

1. Встановлено, що похибка вимірювання швидкості атмосферної корозії за допомогою коповерхневих давачів поляризаційного опору має екстремальну з мінімумом залежність від числа електродних пар (від однієї до восьми) з оптимумом при чотирипарному виконанні давача. Оптимум встановлено за результатами порівняння експериментальних даних з результатами графічного моделювання поведінки багатопарних давачів.

2. Екстремальний характер залежності при збільшенні числа пар електродів пояснюється впливом на похибку вимірювання двох взаємопротилежних тенденцій: з одного боку, зменшення ефективної площі щільного контакту чутливого елемента до алюмінієвої основи – колектора теплового потоку (приблизно в два і три рази при чотири- і восьмипарному виконанні, відповідно); з іншого боку – зниження похибки поляризації електродів та вимірювання струму при збільшенні сумарної їх площі.

3. Можливою причиною похибок вимірювання може бути спотворення форми і розміру крапель вологи внаслідок різниці гідрофільності матеріалів електродів та ізолюючого прошарку.

4. Зниженню похибок вимірювання поляризаційного опору сприятиме удосконалення конструкції давачів, підвищення гідрофільності ізолюючого прошарку між електродами або

гідрофілізація його відкритої поверхні, та збільшення теплопровідності прошарку між чутливим елементом та алюмінієвою основою.

Література

1. Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. – Київ, Академперіодика, 2007. – 323 с.
2. Introduction to Corrosion Monitoring. – 8 p. – Режим доступу: [https://www.alspi.com/corrosion\(intro\).pdf](https://www.alspi.com/corrosion(intro).pdf) (дата звернення: 28.12.2019).
3. Real-Time Corrosion Monitoring of Aircraft Structures with Prognostic Applications. / Brown D., Darr D., Morse J., Laskowski B. Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society. – 2012. – 12 p. – Режим доступу: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2012/phmc_12_018.pdf (дата звернення: 14.07.2019).
4. Harris S. J., Hebborn M., Mishon M. Corrosion Sensors to Reduce Aircraft Maintenance. Enhanced Aircraft Platform Availability Through Advanced Maintenance Concepts and Technologies (RTO-MP-AVT-144). – 2011. – 10 p. – Режим доступу: <https://www.sto.nato.int/Pages/default.aspx> (дата звернення: 01.07.2019).
5. A Novel Linear Polarization Resistance Corrosion Sensing Methodology for Aircraft Structure. / Brown D.W. et al. Annual conference of the prognostics and health management society. – 2014. – 11 p. – Режим доступу: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_033.pdf (дата звернення: 20.07.2019).
6. A Novel Linear Polarization Resistance Corrosion Sensing Methodology for Aircraft Structure. / Brown D.W. et al. Annual conference of the prognostics and health management society. – 2014. – 11 p. – Режим доступу: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_033.pdf (дата звернення: 20.07.2019).
7. Friedersdorf F., Demo J., Averett J. Smart Sensor Network for Aircraft Corrosion Monitoring. Report. – 2010. – 23 p. – Режим доступу: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a532651.pdf> (дата звернення: 16.07.2019).
8. CORR INSTRUMENTS. URL: <http://www.corrinstruments.com/ins/corprobes.html> (дата звернення: 19.07.2019).
9. Xiaodong Sun. Online monitoring of corrosion under cathodic protection conditions utilizing

References

1. Chviruk V. P., Poliakov S. H., Herasymenko Yu. S. (2008). *Elektrokhimichni monitorynh tekhnohennykh seredovyshch* [Electrochemical monitoring of man-made environments]. Kyiv, Akadempriodyka, [in Ukrainian].
2. Introduction to Corrosion Monitoring. 8 p. Retrieved from: [https://www.alspi.com/corrosion\(intro\).pdf](https://www.alspi.com/corrosion(intro).pdf)
3. Real-Time Corrosion Monitoring of Aircraft Structures with Prognostic Applications. Brown D et al. (2012). *Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society*. 12 p. Retrieved from: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2012/phmc_12_018.pdf
4. Harris S. J., Hebborn M., Mishon M. (2011). Corrosion Sensors to Reduce Aircraft Maintenance. Enhanced Aircraft Platform Availability Through Advanced Maintenance Concepts and Technologies (RTO-MP-AVT-144). 10 p. Retrieved from: <https://www.sto.nato.int/Pages/default.aspx>
5. Brown D.W. et al. (2014). A Novel Linear Polarization Resistance Corrosion Sensing Methodology for Aircraft Structure. *Annual conference of the prognostics and health management society*. 11 p. Retrieved from: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_033.pdf (data zvernennia: 20.07.2019).
6. Brown D.W. et al. (2014). A Novel Linear Polarization Resistance Corrosion Sensing Methodology for Aircraft Structure. *Annual conference of the prognostics and health management society*. 11 p. Retrieved from: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_033.pdf
7. Friedersdorf F., Demo J., Averett J. (2010). Smart Sensor Network for Aircraft Corrosion Monitoring. Report. 23 p. Retrieved from: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a532651.pdf> (data zvernennia: 16.07.2019).
8. CORR INSTRUMENTS. URL: <http://www.corrinstruments.com/ins/corprobes.html>
9. Xiaodong Sun. (2004). Online monitoring of corrosion under cathodic protection conditions utilizing coupled multielectrode sensors. *NACE International. Corrosion*. Paper no. 04094. 13 p. Retrieved from: http://corrinstruments.com/pdf/Cathodic_Protection_04094.pdf
10. Yang L., Sridhar N. (2006). Coupled multielectrode array systems and sensors for real-time corrosion monitoring – a review. *NACE International*.

coupled multielectrode sensors. NACE International. Corrosion/2004. Paper № 04094. – 13 p. – Режим доступу: http://corrinstruments.com/pdf/Cathodic_Protection_04094.pdf (дата звернення: 20.07.2019).

10. Yang L., Sridhar N. Coupled multielectrode array systems and sensors for real-time corrosion monitoring – a review. NACE International. Corrosion/2006. Paper № 06681. – 46 p. – Режим доступу: http://www.zinoglobal.com/wp-content/uploads/2016/12/Yang_NACE_2006_06681_Review.pdf (дата звернення: 20.07.2019).

11. Friedersdorf F., Demo J., Garrett J. Sensor Suite for Aircraft Corrosion Monitoring. Materials Performance. Corrosion Innovation of the Awards. 2017 Award Nomination. – 12 p. – Режим доступу: <https://businessdocbox.com/Metals/82248702-2017-award-nomination.html> (дата звернення: 19.07.2019).

12. Ниркова Л.І., Осадчук С.О., Мельничук С.Л., Гапула Н.О., Яковенко Г.М., винахідники. Давач для вимірювання швидкості корозії в тонких плівках. Український патент, № 70510, 2012.

13. Осадчук С., Ниркова Л., Мельничук С. Влияние количества электродных пар на чувствительность электрохимических датчиков скорости атмосферной коррозии. Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry : Monograph / Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Buket O. I., Khomenko V. G.; editor-in-chief Barsukov V. Z. Kyiv : KNUTD, 2016. – С. 166–170. – Режим доступу: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/8873>

14. Фонтана М., Стэйл Р. Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее / Пер.с англ. Под. ред. Синявского В. С. М. : Металлургия, 1980. – Т.6. – 272 с.

15. Сорокин В. И., Герасименко Ю. С., Эгерт О.И. Зависимость коэффициента пропорциональности между скоростью коррозии и поляризационным сопротивлением от марки углеродистой стали. Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 2. – С. 263–265.

16. Герасименко М. А., Сорокин В. И., Герасименко Ю. С. Наклоны тefелевских прямых для железа в кислых средах и их использование в методе поляризационного сопротивления. Защита металлов. – 1982. – Т. 18, № 5. – С. 745–748.

17. Определение наклона анодной поляризационной кривой железа в нейтральных средах методом поляризационного сопротивления / Герасименко Ю. С., Кулешова Н. Ф., Сорокин

Corrosion. Paper no. 06681. 46 p. Retrieved from: http://www.zinoglobal.com/wp-content/uploads/2016/12/Yang_NACE_2006_06681_Review.pdf

11. Friedersdorf F., Demo J., Garrett J. (2017). Sensor Suite for Aircraft Corrosion Monitoring. *Materials Performance*. Corrosion Innovation of the Awards. Award Nomination. 12 p. Retrieved from: <https://businessdocbox.com/Metals/82248702-2017-award-nomination.html>

12. Nyrkova L. I., Osadchuk S. O., Melnychuk S. L., Hapula N. O., Yakovenko H. M. (2012). Davach dlia vymiriuvannia shvydkosti korozii v tonkykh plivkakh [Sensor for measuring of the corrosion rate in thin films]. Ukrainian patent, no. 70510.

13. Osadchuk S., Nyrkova L., Melnychuk S. (2016). Vlyanye kolychestva elektrodnykh par na chuvstvytelnost elektrokhimicheskikh datchykov skorosti atmosfernoi korrozii [The effect of electrodes pairs number on the sensitivity of electrochemical sensors of atmospheric corrosion rate]. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry. Monograph. Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Buket O. I., Khomenko V. G.; editor-in-chief Barsukov V. Z.* Kyiv. KNUTD. 166–170. Retrieved from: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/8873> [in Ukrainian].

14. Fontana M., Stjejl R. (1980). *Dostizheniya nauki o korrozii i tehnologii zashhity ot nee* [Advances in corrosion science and protection technology against it]. Per.s angl. Pod. red. Sinjavskogo V. S. M. Metallurgiya. 6, 272 p. [in Russian].

15. Sorokin V. I., Gerasimenko Ju. S., Jegert O. I. (1985). *Zavisimost' koefficienta proporcional'nosti mezhdru skorost'ju korrozii i poljarizacionnym soprotivleniem ot marki uglerodistoj stali* [Dependence of the proportionality coefficient between the corrosion rate and polarization resistance on the grade of carbon steel]. *Zashhita metallov*. 21 (2), 263–265 [in Russian].

16. Gerasimenko M. O., Sorokin V. I., Gerasimenko Ju. S. (1982). *Naklony tefelevskih prjamyh dlja zheleza v kislyh sredah i ih ispol'zovanie v metode poljarizacionnogo soprotivlenija* [Slopes of the Tefel lines for iron in acidic media and their use in the polarization resistance method]. *Zashhita metallov*. 18(5), 745–748 [in Russian].

17. Herasymenko Yu. S., Kuleshova N. F., Sorokyn V. Y., Herasymenko M. O. (1985). *Opredelenie naklona anodnoj poljarizacionnoj krivoj zheleza v nejtral'nyh sredah metodom poljarizacionnogo soprotivlenija* [Determination of the slope of the anodic polarization curve of iron in neutral environment by the polarization resistance method]. *Zashhita metallov*. 3, 398–402 [in Russian].

18. Kuznetsov V. A., Poliakov S. H., Hrasymenko Yu.

- В. И., Герасименко М. А. Защита металлов. – 1985. – № 3. – С. 398–402.
18. Применение метода поляризационного сопротивления для исследования атмосферной коррозии / Кузнецов В. А., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С., Котлов Ю. Г. Защита металлов. – 1976. – Т. 12, № 2. – С. 234–238.
19. Y. Zou, J. Wang, Y.Y. Zheng. Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater. *Corrosion Science* 53 (2011) 208–216.
20. Г. С. Васильев, А. В. Бровченко, Ю. С. Герасименко. Вплив продуктів корозії на вимірювання поляризаційного опору у холодній водогінній воді. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2013. – № 13. – С. 201–211. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VSUNU_2013_13_33
21. Поляков С.Г., Ниркова Л.І., Осадчук С.О., Мельничук С.Л., Гапула Н.О., Яковенко Г.М., винахідники. Давач для вимірювання швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій. Український патент, № 62693, 2011.
22. Методичний підхід до визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л. та ін. Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – Спецвипуск № 9. – С. 334–339.
23. Investigation of the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel under the Conditions of Formation of Adsorption and Phase Moisture Films / Nyrkova L. I. et al. *Materials Science*. – 2013. – Vol. 48, Issue 5. – P. 687–693.
- S., Kotlov Yu. H. (1985). *Primenenie metoda poljarizacionnogo sosprotivlenija dlja issledovanija atmosfernoj korrozii* [Application of the polarization resistance method for the study of atmospheric corrosion]. *Zashhita metallov*. 12(2), 234–238 [in Russian].
19. Y. Zou, J. Wang, Y.Y. Zheng. (2011). Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater. *Corrosion Science*. 53, 208–216.
20. H. S. Vasyliiev, A. V. Brovchenko, Yu. S. Herasymenko. (2013). Vplyv produktiv korozii na vymiriuvannia poliaryzatsiinoho oporu u kholodnii vodohinnii vodi [Influence of corrosion products on the measurement of polarization resistance in cold water]. *Visnyk Shkhydnoукраїнського національного університету імені Володимира Дalia*. 13, 201–211. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VSUNU_2013_13_33 [in Ukrainian].
21. Poliakov S. H., Nyrkova L. I., Osadchuk S. O., Melnychuk S. L., Hapula N. O., Yakovenko H. M. (2011). Davach dlja vymiriuvannia shvydkosti atmosfernoi korozii metalevykh konstruktсии [Sensor for measurement of atmospheric corrosion rate of metal constructions]. Ukrainian patent, no. 62693.
22. L. Nyrkova, S. Osadchuk, S. Melnychuk, N. Hapula, O. Tupchiienko. (2012). Metodychnyi pidkhid do vyznachennia shvydkosti atmosfernoi korozii metalevykh konstruktсии metodom poliaryzatsiinoho oporu [Methodical approach to the determination of the atmospheric corrosion rate of metal structures by the polarization resistance method]. *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv*. Spetsvypusk. 9, 334–339 [in Ukrainian].
23. Nyrkova L. I. et al. (2013). Investigation of the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel under the Conditions of Formation of Adsorption and Phase Moisture Films . *Materials Science*. 48 (5), 687–693.

OSADCHUK SVETLANA

ResearcherID: 5215010000

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9559-0151>

Department of welding of oil and gas pipes

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine,
Kyiv

NYRKOVA LYUDMILA

ResearcherID: 6506092726

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3917-9063>

Chief of department «Welding of oil
and gas pipes»,

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS
of Ukraine, Kyiv

BUKET OLEKSANDR

ResearcherID: I-4083-2018

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9609-5013>

Academic department of Technology of Electrochemical Manufactures
National Technical University of Ukraine «Igor Sykorsky Kyiv Polytechnic Institute»

ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПАР НА ПОГРЕШНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОСАДЧУК С. А.¹, НЫРКОВА Л. И.¹, БУКЕТ А. И.²

¹ІЭС ім. Е. О. Патона НАН України

²НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сикорського»

Цель. Исследовать влияние числа электродных пар многоэлектродных коповерхностных электрохимических датчиков поляризационного сопротивления на погрешность измерения поляризационного сопротивления, и, соответственно, скорости коррозии в атмосферных условиях.

Методика. Метод поляризационного сопротивления. Определение площади контакта электродов с алюминиевой основой методом получения отпечатка на плоской поверхности. Графическое моделирование поверхности контакта чувствительного элемента из стальных электродов к анодированной алюминиевой основе.

Результаты. Представлены результаты исследования влияния числа электродных пар многоэлектродного коповерхностного электрохимического датчика поляризационного сопротивления, чувствительный элемент которого изготовлен из стали и размещен на теплопроводной анодированной алюминиевой основе, на погрешность измерения скорости коррозии в атмосферных условиях. Показано, что при определении скорости коррозии методом поляризационного сопротивления увеличение числа пар электродов датчика от одной до четырех повышает воспроизводимость результатов измерения и их сходимость с данными массометрии. Учитывая форму отпечатков четырехпарного чувствительного элемента, графически смоделирована площадь поверхности контакта чувствительного элемента восьмипарного датчика с алюминиевой основой. При моделировании учтено, что конструктивной особенностью датчика является возможность полного контакта с основанием одной пары электродов, что объясняет причину увеличения погрешности измерений с увеличением числа пар электродов. Увеличение числа пар от одной до четырех и далее до восьми снижает долю поверхности достаточно плотного контакта чувствительного элемента с алюминиевой основой от 100 % до ~50 % и далее до ~30 %. Выявлено экстремальную зависимость погрешности измерений от числа пар электродов, что обусловлено увеличением площади рабочей поверхности электродов и снижением при этом площади плотного контакта с алюминиевой теплопроводной основой. Установлено, что четыре пары электродов для представленной конструкции датчика оптимально.

Научная новизна. Установлено, что причиной возрастания погрешности измерения поляризационного сопротивления в атмосферных условиях и, соответственно, скорости коррозии при использовании электрохимических многоэлектродных коповерхностных датчиков поляризационного сопротивления с увеличением числа электродных пар (от одной до восьми) является уменьшение доли поверхности достаточно плотного контакта чувствительного элемента с алюминиевой основой (примерно в два-три раза). Другая тенденция, приводящая к уменьшению погрешности – снижение погрешности задания соответствующей поляризации при увеличении суммарной площади электродов. Показано, что зависимость этой погрешности от числа электродных пар – экстремальна с минимумом для четырехпарного датчика

Практическая значимость. Решена проблема неконтролируемого изменения погрешности измерения с помощью датчика поляризационного сопротивления рассматриваемой конструкции и определено оптимальное число электродных пар (четыре). Применение такого датчика позволит оценивать коррозионность атмосферной воздушной среды относительно ответственных металлических конструкций и их коррозионное состояние в локальных коррозионно-опасных местах со стабильной и минимальной погрешностью.

Ключевые слова: метод поляризационного сопротивления, атмосферная коррозия, многоэлектродный датчик поляризационного сопротивления, коповерхностные электроды, погрешность измерения скорости коррозии, оптимальное число электродных пар.

Визначено технічне протиірччя однопарного (двохелектродного) коповерхневого давача поляризаційного опору стосовно зниження похибки вимірювання швидкості корозії: внаслідок зменшення ширини електродів та одночасного збільшення цієї площі для підвищення величини струмового відгуку електродів на поляризацію.

THE INFLUENCE OF THE NUMBER OF ELECTRODE PAIRS ON THE ERROR OF
THE ELECTROCHEMICAL POLARIZATION RESISTANCE SENSOR FOR
MEASURING THE RATE OF ATMOSPHERIC CORROSION

OSADCHUK S. A.¹, NYRKOVA L. I.¹, BUKET O. I.²

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine

²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Purpose. Investigate the influence of the number of electrode pairs of multi-electrode co-surface electrochemical polarization resistance sensors on the error of measurement of polarization resistance, and, accordingly, on the corrosion rate under atmospheric conditions.

Methodology. Method of polarization resistance. Determination of the contact area of electrodes with the aluminum substrate by the method of obtaining a print on a flat surface. Graphical modeling of the contact surface of the sensing element from the steel electrodes to the anodized aluminum substrate.

Results. Investigation results of the influence of the electrode pairs number of multielectrode cosurface electrochemical polarization resistance sensor, sensing element of which is steel-made and is located on the thermoconductive anodized aluminum substrate, on the measurement error of corrosion rate in atmospheric conditions are presented. It was shown that in determining of the corrosion rate by polarization resistance method the increasing of the electrode pairs number of sensor from one to four increases the reproducibility of measurement results and their convergence with the gravimetric data. Taking into account the form of prints of four-pair sensitive element, the area of surface contact of sensitive element of eight-pair sensor with aluminum substrate was graphically simulated. It was taken into account during modeling, that the design feature of the sensor is a possibility of full contact of one pair of the electrodes with the substrate, which explains the reason of measurement error increasing with increasing the number of electrodes' pairs. Increasing the pairs number from one to four and then to eight decreases the part of surface of sufficiently tight contact of sensitive element with aluminum substrate from 100% to ~50% and further up to ~30 %. The extreme dependence of the measurement error on the number of electrodes pairs due to the increasing area of the working surface of the electrodes and reducing the area of tight contact with the aluminum heat-conducting base was revealed. It was found that four electrodes pairs for the presented sensor design is optimal.

Scientific originality. It was established that the reason of increasing of the error of polarization resistance measurement under atmospheric conditions and, accordingly, the corrosion rate, by using the electrochemical multi-electrode co-surface sensors of polarization resistance under increasing the electrode pairs number (from one to eight) is the decreasing in the surface part of a sufficiently dense contact of the sensitive element (about two or three times). Another tendency that leads to decreasing in error is decreasing in the error of setting the corresponding polarization while increasing the total area of the electrodes. The extreme dependence of this error on the number of electrode pairs with a minimum for a four-pair sensor is shown.

Practical value. The problem of uncontrolled variation of the measurement error by using the polarization resistance sensor of the considered construction was solved and the optimal number of electrode pairs (four) was determined. Using such of a sensor will allow to evaluate the corrosivity of the atmospheric air environment with respect to the responsible metal structures and their corrosion state in local corrosion-dangerous places with stable and minimal error.

Key words: polarization resistance method, atmospheric corrosion, multielectrode polarization resistance sensor, cosurface electrodes, error of corrosion rate evaluating, optimal number of electrode pairs.