

Messung der Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren unter turbulenten Strömungsbedingungen mit der rotierenden Zylinderelektrode (RCE) von Autolab, gemäß ASTM G185

Die rotierende Zylinderelektrode (RCE) ist eine Technik, die in der Korrosionsforschung eingesetzt wird, um in einer Laborumgebung eine turbulente Strömung zu simulieren, die normalerweise dann auftritt, wenn Flüssigkeiten durch Rohrleitungen transportiert werden. Die Korrosion der Innenwände von Rohrleitungen entsteht durch die elektrochemische Wechselwirkung zwischen dem Rohrmaterial und den Flüssigkeiten, die durch die Rohre fließen. Die Korrosion der Rohre wird durch die turbulente Strömung in den Rohrleitungen erheblich verstärkt. Die rotierende Zylinderelektrode (RCE) wird verwendet, um in einer Laborumgebung eine turbulente Strömung an der Oberfläche einer Probe zu erzeugen und dadurch die Strömungsbedingungen in einem Rohr zu simulieren. Mit anderen Worten, die turbulente Strömung einer Flüssigkeit mit bekanntem Durchfluss durch eine Rohrleitung mit gegebenem Innendurchmesser und ihre Auswirkungen auf die Materialoberfläche können

in einer Laborumgebung reproduziert werden, indem eine RCE mit einer bestimmten Zylindergröße (aus demselben Material wie das Rohr) verwendet wird, die sich mit einer genau definierten Rotationsgeschwindigkeit dreht. Daher besteht eine der Hauptanwendungen der RCE darin, die Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren und die Korrosionsanfälligkeit von Rohrmaterialien in einfachen und schnellen elektrochemischen Experimenten zu testen, welche die Strömungsbedingungen im Rohr simulieren. Experimente, die eine RCE beinhalten, werden durch die Norm ASTM G185 [1] geregelt.

In dieser Application Note wurde die RCE mit einer Zylinderprobe aus Kohlenstoffstahl 1018 unter Verwendung der Messtechnik "Lineare Polarisation" (LP) verwendet. Es wurden zwei LP-Experimente durchgeführt, ein Experiment ohne Korrosionsinhibitor, das andere mit einem dem Elektrolyten zugesetzten Korrosionsinhibitor.

VERSUCHSAUFBAU

Für das Experiment wurden Geräte von Metrohm Autolab eingesetzt: ein PGSTAT302N, mit angeschlossener Motorsteuerung und Rotator sowie einer rotierenden Zylinderelektrode (RCE).

Für die RCE von Metrohm Autolab wurde ein Probenzylinder mit einem Außendurchmesser von 12 mm eingesetzt, der in einem PEEK-Halter mit O-Ringen aus Viton befestigt ist. Die RCE ist in **Abbildung 1** dargestellt.

Im Allgemeinen wird bei einer RCE eine turbulente Strömung ab einer Reynoldszahl $Re > 200$ erreicht.

Bei einem Außendurchmesser des Zylinders von 12 mm wird eine turbulente Strömung bereits bei 100 U/min erreicht [2].

Das Material des zylindrischen RCE-Einsatzes bestand aus Kohlenstoffstahl (Dichte $\rho = 7,87 \text{ g cm}^{-3}$; Äquivalentgewicht $EW = 27,93$).

Die elektrochemische Zelle wurde mit einer Ag/AgCl-Bezugselektrode (3 mol/L KCl) und zwei symmetrisch angeordneten Edelstahlstiften als Gegenelektroden komplettiert.

Als Elektrolyt wurde eine wässrige Lösung aus 0,5 mol/L HCl und 0,5 mol/L NaCl eingesetzt.

Zusätzlich wurde eine weitere Elektrolytlösung aus 0,5 mol/L HCl und 0,5 mol/L NaCl hergestellt, die zudem 4 mL Inhibitorlösung enthielt, bestehend aus Ethanol und 1000 ppm (0,78 mol/L) Tryptamin.

Die RCE-Elektrode wurde mit 500 U/min gedreht, was einer Fließgeschwindigkeit von $v_{RCE} = 82,3 \text{ cm s}^{-1}$ ($2,7 \text{ ft s}^{-1}$) in einem Rohr mit Schedule 40 und einem Innendurchmesser von 30,32 mm (1,2") entspricht. Vor den Experimenten wurden die Proben zur Stabilisierung über Nacht in dem Elektrolyten ohne

Inhibitor gelagert. Nach der Aufzeichnung des Leerlaufpotentials (OCP) für fünf Minuten wurden LP-Messungen von -20 mV und +20 mV gegen OCP mit einer Scanrate von 1 mV s^{-1} durchgeführt. Bei Korrosionsvorgängen wird das OCP auch als Korrosionspotential, E_{corr} , bezeichnet. Alle Daten wurden mit der NOVA-Software aufgezeichnet und analysiert. Alle Potentiale wurden gegen das Potential der Referenzelektrode aufgezeichnet, d. h. gegen Ag/AgCl 3 mol/L KCl. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.



Abbildung 1 Rotierende Zylinderelektrode mit Metalleinsatz, O-Ringe aus Viton (schwarz) und PEEK-Halter.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das gemessene Korrosionspotential E_{corr} (V) betrug im Falle des Elektrolyten ohne Inhibitor $E_{corr} = -0,479$ V und im Falle des Elektrolyten mit Inhibitor $E_{corr} = -0,392$ V. In **Abbildung 2** ist das Voltammogramm mit den Messkurven aus den Experimenten der linearen

Polarisation (LP) dargestellt. Die blauen Messdaten wurden im Elektrolyten ohne Inhibitor gemessen, die roten Messdaten im Elektrolyten mit dem zugesetzten Inhibitor.

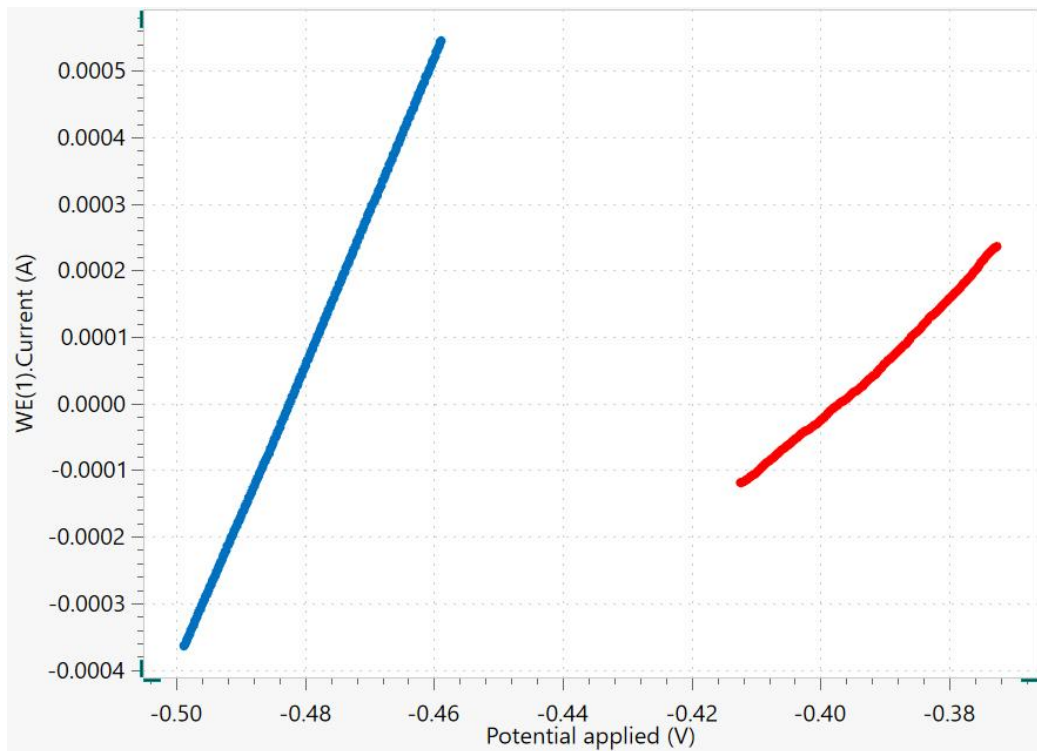


Abbildung 2. Die Messkurven aus den Experimenten der linearen Polarisationen. Die blauen Daten entsprechen den Messungen im Elektrolyten ohne Inhibitor, die roten Daten den Messungen im Elektrolyten mit Inhibitor.

Abbildung 2 zeigt, dass die Daten mit dem Inhibitor im Vergleich zu den Daten ohne Inhibitor auf der rechten Seite der Grafik erscheinen. Das bedeutet, dass im Fall des Elektrolyten mit Inhibitor die gleichen Stromwerte bei einem höheren (edleren) Potential auftreten als beim Elektrolyten ohne Inhibitor.

Bei LP-Messungen kann der Kehrwert der Steigung der i vs. E -Kurve im nahen Bereich von E_{corr} zur Schätzung des Polarisationswiderstands (R_p , Ω) verwendet werden.

Wenn der Inhibitor dem System hinzugefügt wird, ist eine Abnahme der Steigung zu beobachten, was darauf hinweist, dass R_p zugenommen hat.

Eine lineare Regression um E_{corr} (hier nicht gezeigt) wurde für die Berechnung von R_p verwendet. Im Fall der LP-Messungen ohne Inhibitor wurde ein Wert von $R_p = 42,62 \Omega$ ermittelt. In Anwesenheit des Inhibitors ergibt sich ein Wert von $R_p = 135,96 \Omega$.

In **Abbildung 3** ist das Tafel-Diagramm mit den beiden Messkurven dargestellt.

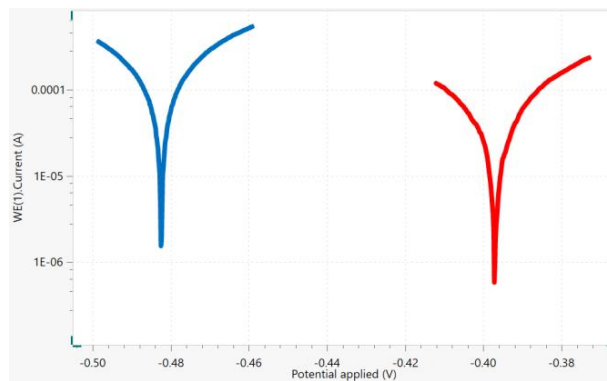


Abbildung 3. Das Tafel-Diagramm mit den Messkurven im Elektrolyten ohne Inhibitor (blau) und mit Inhibitor (rot).

Hier kann E_{corr} leicht bestimmt werden, es entspricht dem Potentialwert, bei dem der Strom auf Null abfällt, also der Position der negativen Spitze der $\log(i)$ vs. E -Kurve. Die Datenanalyse wurde weiter fortgeführt und zusätzliche Korrosionsparameter mittels Korrosionsanalyse berechnet durch Ausführen des Befehls "Corrosion rate analysis" in der NOVA-Software. Der berechnete Polarisationswiderstand für die Probe im Elektrolyten ohne Inhibitor betrug $R_p =$

43,32 Ω und für die Probe im Elektrolyten mit Inhibitor $R_p = 136,39 \Omega$. Die Ergebnisse waren ähnlich wie die zuvor diskutierten Ergebnisse, die anhand der linearen Regression der LP-Messungen erhalten wurden. In **Tabelle 1** werden die Ergebnisse der linearen Regression und der Korrosionsanalyse mit und ohne Inhibitor verglichen. Die Werte der Korrosionsraten sind ebenfalls aufgeführt

Tabelle 1. Ergebnisse der linearen Regression der LP und der Korrosionsanalyse aus den Experimenten mit und ohne Inhibitor.

Parameter	Ohne Inhibitor	Mit Inhibitor
E_{corr} (V) aus der linearen Regression	-0,479	-0,392
E_{ccor} (V) aus der Korrosionsanalyse	-0,482	-0,396
R_p (Ω) aus der linearen Regression	42,62	135,96
R_p (Ω) aus der Korrosionsanalyse	43,32	136,39
Korrosionsrate (mm Jahr^{-1}) aus der Korrosionsanalyse	0,25	0,065

Die Tatsache, dass der mittels Korrosionsanalyse berechnete Wert des R_p nahe an dem Wert liegt, der mittels linearer Regression anhand der LP berechnet wurde, ist ein zusätzlicher Hinweis darauf, dass die berechneten Korrosionsparameter gültig sind. Es wird deutlich, dass die Korrosionsrate des Materials im Elektrolyten mit dem Inhibitor ($0,065$

$mm\ Jahr^{-1}$) viel niedriger ist als die unter den gleichen Bedingungen im Elektrolyten ohne Inhibitor gemessene Korrosionsrate ($0,25\ mm\ Jahr^{-1}$). Nach der ASTM-Norm G185 kann die Wirksamkeit des Inhibitors mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\text{Inhibitor efficiency (\%)} = 100 \cdot \frac{CR_{no\ inhib} - CR_{inhib}}{CR_{no\ inhib}}$$

Dabei ist $CR_{no\ inhib}$ ($mm\ Jahr^{-1}$) die Korrosionsrate, die ohne Inhibitor berechnet wurde, und CR_{inhib} ($mm\ Jahr^{-1}$) die Korrosionsrate, die bei Vorhandensein des

Inhibitors berechnet wurde. Unter Verwendung der Korrosionsraten aus der Korrosionsanalyse (Tabelle 1) wird die Effizienz des Inhibitors mit 74 % berechnet.

FAZIT

In dieser Application Note wird eine gängige Anwendung der rotierenden Zylinderelektrode auf dem Gebiet der industriellen und akademischen Korrosionsforschung beschrieben. Es wurden zwei Elektrolyte verwendet, von denen einer einen Korrosionsinhibitor auf Tryptamin-Basis enthielt. Lineare Polarisationsexperimente wurden bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min durchgeführt, was einer Fließgeschwindigkeit von

$v_{RCE} = 82,3\ cm\ s^{-1}$ ($2,7\ ft\ s^{-1}$) in einem Rohr mit Schedule 40 und einem Innendurchmesser von 30,32 cm (12") entspricht. Die Wirkung des Inhibitors wurde durch visuelle Beobachtung, lineare Regression und Korrosionsanalyse anhand der Daten der linearen Polarisierung bewertet. Zum Schluss wurde die Effizienz des Inhibitors berechnet, die zeigt, dass die Korrosionsrate bei Vorhandensein des Inhibitors um 74 % niedriger ist als beim Fehlen des Inhibitors.

REFERENZEN

1. ASTM G185-06(2016), Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org
2. Metrohm Autolab White Paper: "Corrosion Best Practice. Creating Pipe-flow Conditions Using a Rotation Cylinder Electrode".

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

GERÄTEKONFIGURATION



Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.



Autolab PGSTAT302N

Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet.

Der PGSTAT302N ist der Nachfolger des beliebten PGSTAT30. Die maximale Stromstärke liegt bei 2 A. Mit dem BOOSTER20A kann der Stromstärkebereich auf 20 A erweitert werden. Die Stromauflösung beträgt 30 fA in einem Stromstärkebereich von 10 nA.



0,250-L-Korrosionszelle

Komplette Zelle für Korrosionsmessungen, 250 mL.



Rotierende Zylinderelektrode (RCE)

Die Autolab RCE (Rotating Cylinder Electrode) ist eine rotierende Zylinderelektrode mit einem Quecksilberkontakt für präzise rauschfreie Korrosionsmessungen.

Dank des Quecksilberkontakts ist die Autolab RCE wartungsfrei und dadurch besonders anwendungsfreundlich.

Mit der **höchsten Rotationsgeschwindigkeit** unter den handelsüblichen Systemen ermöglicht Ihnen die Autolab RCE die Simulation der unterschiedlichsten Rohrströmungsbedingungen in Ihrem Labor. Die RCE verfügt über eine **doppelt so hohe Rotationsgeschwindigkeit**, verglichen mit jeder anderen handelsüblichen **rotierenden 12-mm-Zylinderelektrode**, wodurch um 50 % höhere Flussraten erreicht werden.

Maximale simulierte turbulente Flussraten:

Rohr mit 1 Zoll/2,66 cm und Pipe Schedule Number (SCH) 40 gleich 365 cm/s

Rohr mit 24 Zoll/57,48 cm und Pipe Schedule Number (SCH) 40 gleich 566 cm/s

Die Autolab RCE ist **äußerst kompakt** bei gerade einmal einem Zehntel der Größe anderer handelsüblicher RCEs. Mit einem 12-mm-Zylinder können Sie den gesamten Rotationsgeschwindigkeitsbereich der Autolab RCE (100–5000 rpm) nutzen.

Betriebstemperaturbereich: max. 40 °C

Exponierte Probenfläche: 3 cm²

Abbildung zeigt RCE und Steuereinheit, RRDE-Zelle, PGSTAT204 und NOVA Software.

Schlagworte: Rotierende Zylinderelektrode, Korrosion, RCE, Rohrströmung, turbulente Strömung, Korrosion in Rohren, Rohre, Reynolds-Zahl, zylindrische Probe.