

Misura dell'efficienza dell'inibitore di corrosione in condizioni di flusso turbolento con l'elettrodo a cilindro rotante (RCE) Autolab, ai sensi dello standard ASTM G185

L'elettrodo a cilindro rotante (RCE) è una tecnica utilizzata nella ricerca sulla corrosione per simulare in un ambiente di laboratorio il flusso turbolento, che di solito si verifica quando i liquidi vengono trasportati attraverso tubazioni.

La corrosione delle pareti interne delle tubazioni si verifica a causa dell'interazione elettrochimica tra il materiale del tubo e i fluidi che scorrono attraverso i tubi. La corrosione dei tubi è notevolmente migliorata dalla natura turbolenta del flusso, che si verifica all'interno delle tubazioni.

L'elettrodo a cilindro rotante (RCE) viene utilizzato per generare un flusso turbolento sulla superficie di un campione, in un ambiente di laboratorio, simulando le condizioni di flusso del tubo. In altre parole, il flusso turbolento di un liquido di portata nota attraverso una tubazione di diametro interno dato e il suo effetto sulla superficie del materiale può essere

riprodotto in un ambiente di laboratorio utilizzando un RCE con una data dimensione del cilindro (realizzato nello stesso materiale come il tubo) che gira a una velocità di rotazione ben definita.

Pertanto, una delle principali applicazioni di RCE è testare l'efficienza degli inibitori di corrosione e la suscettibilità alla corrosione dei materiali dei tubi in esperimenti elettrochimici semplici e veloci, simulando le condizioni di flusso del tubo.

Gli esperimenti che coinvolgono un RCE sono regolati dalla norma ASTM G185 [1].

In questa Application Note, è stato utilizzato l'elettrodo RCE con un campione cilindro in acciaio al carbonio 1018 con la tecnica di misura della polarizzazione lineare (LP). Sono stati condotti due esperimenti LP, uno senza un inibitore di corrosione e l'altro con un inibitore di corrosione aggiunto all'elettrolita.

ANALISI SETUP

È stato impiegato un Metrohm Autolab PGSTAT302N, dotato del controller del motore Metrohm Autolab, del rotatore e di un elettrodo a cilindro rotante (RCE). Il Metrohm Autolab RCE utilizza un cilindro campione con il diametro esterno (OD) di 12 mm che è fissato in un supporto in PEEK con O-ring in Viton. Viene mostrato un Metrohm Autolab RCE (**Figura 1**).

In generale, per un RCE, il flusso turbolento si ottiene con il numero di Reynolds $R_e > 200$.

Considerando il diametro esterno del cilindro di 12 mm, il flusso turbolento si raggiunge già a 100 giri/min [2].

Il materiale dell'inserto cilindrico RCE era acciaio al carbonio (densità = $7,87 \text{ g cm}^{-3}$; peso equivalente $EW = 27,93$).

La cella elettrochimica è stata completata con un elettrodo di riferimento Ag/AgCl 3 mol/L KCl e due barre di acciaio inossidabile posizionate simmetricamente come controelettrodi.

L'elettrolita era composto da una soluzione acquosa di 0,5 mol/L di HCl e 0,5 mol/L di NaCl.

È stata preparata un'altra soluzione elettrolitica di 0,5 mol/L di HCl e 0,5 mol/L di NaCl, aggiungendo anche 4 mL della soluzione inibitrice, composta da etanolo e 1000 ppm (0,78 mol/L) di triptamina.

L'elettrodo RCE è stato ruotato a 500 RMP, corrispondente a una velocità del fluido $R_{CE} = 82,3 \text{ cm s}^{-1}$ (2.7 piedi s^{-1}) all'interno di un tubo schedula 40, con un diametro interno di 30,32 cm (12").

Prima degli esperimenti, ai fini della stabilizzazione, i campioni sono stati tenuti per una notte nell'elettrolita senza l'inibitore.



Figura 1. Elettrodo a cilindro rotante che mostra l'inserto metallico, gli O-ring in Viton (nero) e il supporto in PEEK.

Dopo aver registrato il potenziale di circuito aperto (OCP) per cinque minuti, sono state condotte misurazioni LP da -20 mV a $+20 \text{ mV}$ vs OCP, con 1 mV s^{-1} velocità di scansione. In caso di corrosione, l'OCP è anche chiamato potenziale di corrosione, e_{corr} .

Tutti i dati sono stati registrati e analizzati con il software NOVA.

Tutti i potenziali vengono registrati rispetto al potenziale dell'elettrodo di riferimento, ovvero rispetto a Ag/AgCl 3 mol/L KCl.

Tutti gli esperimenti sono stati condotti a temperatura ambiente.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il potenziale di corrosione e_{corr} (V) è stato misurato, come essere $e_{corr} = -0,479 \text{ V}$ nel caso dell'elettrolita senza inibitore, e $e_{corr} = -0,392 \text{ V}$ nel caso dell'elettrolita con l'inibitore.

Nella **figura 2**, vengono mostrati i voltammogrammi

risultanti dagli esperimenti di polarizzazione lineare (LP). In blu sono presentati i dati misurati senza inibitore e in rosso i dati misurati con l'inibitore aggiunto all'elettrolita.

RISULTATI E DISCUSSIONE

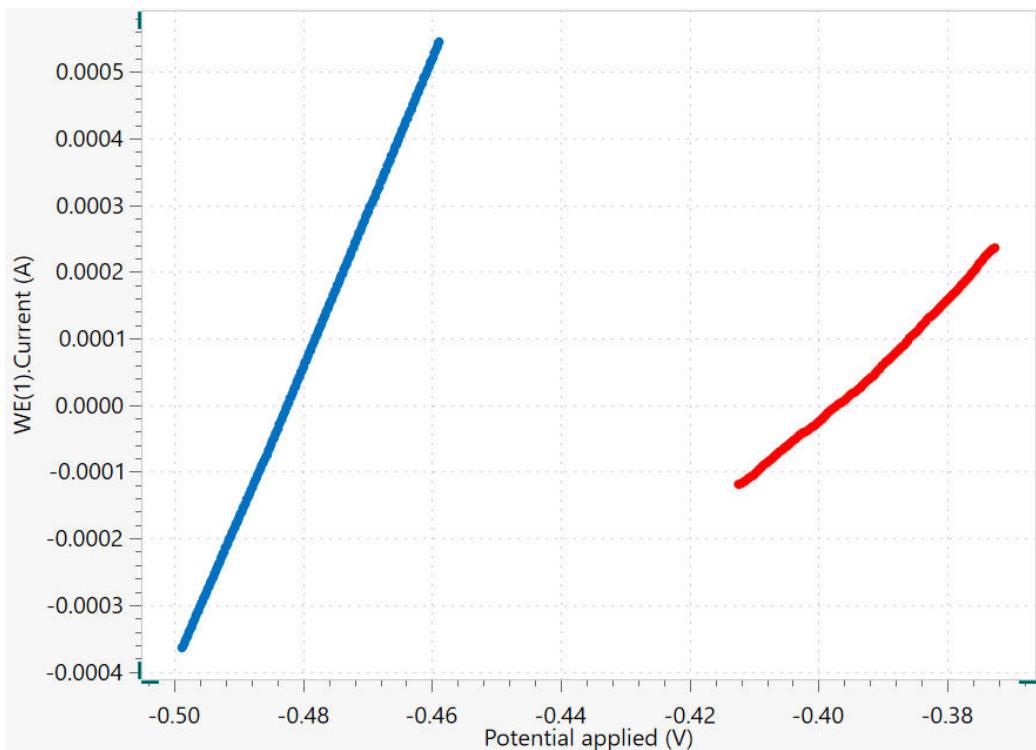


Figura 2. I voltammogrammi delle polarizzazioni lineari. I dati vengono misurati senza l'inibitore (blu) e con l'inibitore nell'elettrolita (rosso).

La **figura 2** mostra che i dati con l'inibitore appaiono sul lato destro del grafico, rispetto ai dati senza inibitore. Ciò significa che nel caso dell'elettrolita con l'inibitore, gli stessi valori di corrente si verificano a potenziale superiore (più nobile) rispetto all'elettrolita senza l'inibitore.

Nelle misurazioni LP, l'inverso della pendenza del grafico i vs. E vicino E_{corr} può essere utilizzato per stimare i valori di resistenza di polarizzazione (R_p , Ω).

Quando l'inibitore viene aggiunto al sistema, si osserva una diminuzione della pendenza, indicando che R_p è aumentato.

Una regressione lineare intorno E_{corr} (non mostrato qui) ha aiutato a calcolare R_p . Nel caso delle misurazioni LP senza inibitore, un valore di $R_p = 42,62$ è stato trovato. In presenza dell'inibitore, il valore di $R_p = 135,96$ è stato trovato.

Nella **Figura 3**, vengono mostrati i grafici di Tafel.

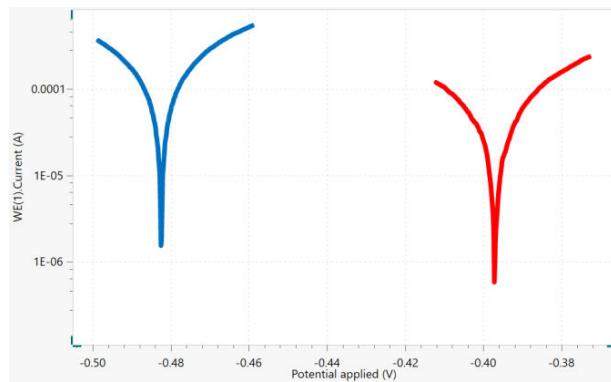


Figure 3. I grafici Tafel dei dati misurati senza l'inibitore (blu) e con l'inibitore (rosso).

Lì, e_{corr} può essere facilmente determinato, essendo il valore potenziale in cui la corrente scende a zero, la posizione del picco negativo nel diagramma $\log(i)$ vs E.

L'analisi dei dati viene ulteriormente eseguita ed è possibile calcolare parametri di corrosione aggiuntivi utilizzando il comando *di analisi della velocità di corrosione* nel software NOVA.

La resistenza di polarizzazione calcolata per il

campione nell'elettrolita senza inibitore era $R_p = 43,32$ e per il campione nell'elettrolita con l'inibitore $R_p = 136,39$. I risultati sono stati simili a quelli discussi in precedenza che sono stati ottenuti con la regressione lineare delle misurazioni LP. La **Tabella 1** confronta i risultati ottenuti dalla regressione lineare e dall'analisi del tasso di corrosione, con e senza l'inibitore. Sono elencati anche i valori dei tassi di corrosione.

Tabella 1. Risultati della regressione lineare dell'LP e dell'analisi del tasso di corrosione da esperimenti a cupola con e senza l'inibitore.

Parametro	Senza inibitore	Con Inibitore
$e_{corr} (V)$ dalla regressione lineare	-0,479	-0,392
$e_{corr} (V)$ dall'analisi della velocità di corrosione	-0,482	-0,396
$R_p ()$ dalla regressione lineare	42,62	135,96
$R_p ()$ dall'analisi della velocità di corrosione	43,32	136,39
Tasso di corrosione ($mm\ anno^{-1}$) dall'analisi della velocità di corrosione	0,25	0,065

Il fatto che il valore del R_p calcolato con l'analisi del tasso di corrosione è prossimo al valore calcolato con la regressione lineare del LP è un'ulteriore indicazione che i parametri di corrosione calcolati sono validi. Si può notare che il tasso di corrosione del materiale nella soluzione con l'inibitore ($0,065 \text{ mm anno}^{-1}$) è

molto inferiore alla velocità di corrosione misurata nelle stesse condizioni nell'elettrolita senza l'inibitore ($0,25 \text{ mm anno}^{-1}$).

Secondo lo standard ASTM G185, l'efficienza dell'inibitore può essere calcolata con la seguente equazione:

RISULTATI E DISCUSSIONE

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

Dove $CR_{no\ inhib}$ (mm anno^{-1}) è la velocità di corrosione calcolata senza inibitore, e CR_{inhib} (mm anno^{-1}) è la velocità di corrosione calcolata in presenza dell'inibitore.

Utilizzando il tasso di corrosione dall'analisi del tasso di corrosione (Tabella 1), l'efficienza dell'inibitore è calcolata al 74%.

Questa Application Note esemplifica un uso comune dell'elettrodo a cilindro rotante nel campo della ricerca sulla corrosione industriale e accademica. Sono stati impiegati due elettroliti, uno dei quali contenente un inibitore di corrosione a base di triptamina. Gli esperimenti di polarizzazione lineare sono stati eseguiti a una velocità di rotazione di 500 RPM, corrispondente a una velocità del fluido $R_{CE} = 82,3 \text{ cm s}^{-1}$ (2.7 piedi s^{-1}) all'interno di un tubo con

scheda 40, con un diametro interno di 30.32 cm (12"). L'effetto dell'inibitore è stato valutato dall'osservazione visiva, dalla regressione lineare e dall'analisi del tasso di corrosione dei dati di polarizzazione lineare.

Infine, è stata calcolata l'efficienza dell'inibitore, mostrando che la velocità di corrosione in presenza dell'inibitore è inferiore del 74% rispetto a quella senza l'inibitore.

RIFERIMENTI

1. ASTM G185-06 (2016), Pratica standard per la valutazione e inibitori di corrosione qualificati per giacimenti petroliferi e raffinerie Utilizzando l'elettrodo a cilindro rotante, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 2016, www.astm.org
2. Libro bianco di Metrohm Autolab: "Best Practice per la corrosione. Creazione di condizioni di flusso del tubo utilizzando un cilindro di rotazione Elettrodo".

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.



Autolab PGSTAT302N

Questo potenziostato/galvanostato di fascia elevata e ad alta corrente, con una tensione di 30 V e una larghezza di banda di 1 MHz, combinato con il nostro modulo FRA32M, è appositamente progettato per la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Il PGSTAT302N è il successore del famoso PGSTAT30. La corrente massima è 2 A, l'intervallo di corrente può essere esteso a 20 A con il BOOSTER20 A, la risoluzione di corrente è 30 fA in un intervallo di corrente di 10 nA.



Cella di corrosione da 0,250 l

Cella completa per misure relative alla corrosione, 250 mL.



Elettrodo a cilindro rotante (RCE)

L'elettrodo a cilindro rotante (RCE) Autolab con un contatto liquido non in carbonio garantisce misure della **corrosione di prim'ordine e senza rumore**. Il contatto Hg dell'elettrodo RCE produce dati regolari e precisi che non richiedono una speciale gestione o strumenti per l'uso nel laboratorio.

Con la **velocità di rotazione più alta** tra i sistemi disponibili in commercio, l'elettrodo a cilindro rotante Autolab vi consente di simulare la più ampia varietà di condizioni del flusso nelle tubazioni nel vostro laboratorio. L'elettrodo **RCE ha raddoppiato la velocità di rotazione** rispetto a qualunque altro **elettrodo con cilindro rotante da 12 mm** permettendo di ottenere portate del 50% maggiori di qualsiasi altro RCE disponibile in commercio.

Massime portate con moto turbolento simulato:

per una tubazione da 1 pollice/2,66 cm con spessore 40 è 365 cm/s

per una tubazione da 24 pollici/57,48 cm con spessore 40 è 566 cm/s

L'elettrodo RCE Autolab è **molto compatto**, appena un decimo delle dimensioni di altri RCE disponibili in commercio. Potete raggiungere la velocità di rotazione massima dell'elettrodo RCE Autolab (100-5000 giri/min) con un cilindro da 12 mm.

Intervallo della temperatura di funzionamento: max 40 °C

Superficie del campione esposta: 3 cm²

Nell'immagine sono mostrati l'elettrodo RCE e la centralina, la cella RRDE, PGSTAT204 e il software NOVA.

Parole chiave: elettrodo a cilindro rotante, corrosione, RCE, flusso nelle tubazioni, flusso turbolento, corrosione nelle tubazioni, tubazioni, numero di Reynolds, campione cilindrico.