



Imię i nazwisko autora rozprawy: Agata Jażdżewska

Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim:

**IMPEDANCYJNE MONITOROWANIE SZYBKOŚCI KOROZJI W UKŁADACH WODNYCH Z
ZASTOSOWANIEM INHIBITORÓW KOROZJI.**

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

Impedance monitoring of corrosion rate in aqueous systems with application of corrosion
inhibitors.

| |
|---------------------------------|
| Promotor |
| <i>podpis</i> |
| Dr hab. inż. Juliusz Orlikowski |

*SKŁADAM SERDECZNE PODZIĘKOWANIA
PANU PROF. DR HAB. INŻ. KAZIMIERZOWI DAROWICKIEMU
ZA WSZELKĄ POMOC, NIEUSTANNĄ MOBILIZACJĘ DO PRACY,
A TAKŻE CENNE UWAGI I WSKAZÓWKI.*

ABSTRAKT

Niniejsza praca jest poświęcona opracowaniu metodyki pomiarowej pozwalającej na wyznaczenie szybkości korozji za pomocą metody galwanodynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (GDEIS). Zaproponowana metoda pozwala na wykonywanie badań korozyjnych w których klasyczne metody pomiarowe (polaryzacja liniowa, metoda EIS, polaryzacja Tafela) charakteryzują się otrzymywaniem wyników ze znaczną dozą niepewności. W przypadku klasycznych metod pomiarowych występuje brak możliwości wyznaczenia parametrów zachodzącego procesu korozyjnego wyrażonego w postaci tzw. współczynników Tafela bezpośrednio podczas realizacji pomiarów. Ponadto, z uwagi na występowanie kontroli dyfuzyjnej związanej z mechanizmem depolaryzacji tlenowej obecnej w środowiskach wodnych, wyznaczane wartości współczynników Tafela charakteryzują się obecnością znacznych błędów analizy wyników badań. W ramach realizacji pracy doktorskiej wykonano badania szybkości korozji i oceny skuteczności oddziaływania inhibitorów korozji za pomocą klasycznych metod pomiarowych. Analizowano wyniki badań automatycznych systemów monitorowania korozji pod kątem oceny błędów pomiarowych oraz skuteczności stosowania poszczególnych technik monitoringu. Wykonywano szereg badań szybkości korozji z wykorzystaniem techniki DEIS. Przeprowadzono badania monitorowania korozji za pomocą nowo opracowanej techniki GDEIS dla układów elektrochemicznych.

SŁOWA KLUCZOWE

MONITOROWANIE KOROZJI; GALWANODYNAMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA; KOROZJA W UKŁADACH WODNYCH; INHIBITORY KOROZJI

SPIS TREŚCI

| | |
|--|-----|
| 1. Wstęp | 7 |
| 2. Część teoretyczna..... | 10 |
| 2.1. Metoda polaryzacji liniowej w monitorowaniu korozji | 10 |
| 2.2. Metoda spektroskopii impedancyjnej w monitorowaniu korozji | 24 |
| 2.3. Metoda dynamicznej spektroskopii impedancyjnej (DEIS)..... | 29 |
| 2.4. Metoda analizy harmonicznej w monitorowaniu korozji (HA) | 41 |
| 2.5. Metoda galwanodynamicznej spektroskopii impedancyjnej (GDEIS) w monitorowaniu korozji | 45 |
| 3. Cel i zakres prowadzenia badań..... | 53 |
| 4. Wyniki i dyskusja | 54 |
| 4.1. Monitorowanie szybkości korozji stali w wodzie za pomocą klasycznych metod pomiarowych (metody analityczne, LPR, ER)..... | 54 |
| 4.2. Porównanie wartości skuteczności inhibitora korozji otrzymanych za pomocą klasycznej spektroskopii impedancyjnej i galwano statycznej dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej | 71 |
| 4.3. Weryfikacja wyznaczonych skuteczności inhibicyjnych za pomocą dynamicznej spektroskopii impedancyjnej i pomiarów wolumetrycznych na przykładzie inhibitowanego procesu trawienia stali niestopowej..... | 79 |
| 4.4. Badania szybkości korozji stali konstrukcyjnej metodą dynamicznej spektroskopii impedancyjnej w środowisku wody przemysłowej | 91 |
| 4.5. Badania szybkości korozji stali konstrukcyjnej metodą galwanodynamicznej spektroskopii impedancyjnej w środowisku wody przemysłowej w warunkach zróżnicowanego natlenienia wody | 100 |
| 4.6. Badania skuteczności oddziaływania inhibitora korozji za pomocą metody galwanodynamicznej spektroskopii impedancyjnej w środowisku wody przemysłowej | 112 |
| 5. Wnioski końcowe..... | 124 |
| 6. Literatura..... | 126 |
| 7. Dorobek naukowo-technologiczny | 130 |

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

| | |
|--|--|
| I_k – prąd korozyjny, | ω – częstotliwość, |
| ΔE – polaryzacja, (E-E _k) | τ – czas opóźnienia, |
| β_a – Współczynnik Tafela dla procesu anodowego, | t – czas, |
| β_c – Współczynnik Tafela dla procesu katodowego, | λ – parametr okna Gaussa |
| R_p – Rezystancja polaryzacyjna | $\sigma^2(t)$ – odchylenie standardowe piku Gaussa w dziedzinie czasu, |
| S – powierzchnia elektrody czujnika | $\sigma^2(\omega)$ – odchylenie standardowe piku Gaussa w dziedzinie częstotliwości. |
| I – wartość prądu stałego | i_f – prądowy sygnał odpowiedzi, |
| R_E – rezystancja elektrolitu | i_o – składowa stała sygnału , |
| B – parametr wiążący ze sobą współczynniki Tafela | i_1 – amplituda prądowa harmoniczej 1 stopnia |
| b_a – anodowy współczynnik Tafela | i_2, i_3 – amplituda prądowa harmoniczej 2 i 3 stopnia |
| b_c – katodowy współczynnik Tafela | U_o – amplituda sygnału pobudzającego, |
| α – współczynnik związany z korodującym metalem | Z_{CPE} – impedancja, |
| β – współczynnik geometryczny układu elektrod | j – pierwiastek liczby -1, |
| E_w – równoważnik elektrochemiczny metalu ulegającego korozji | Q – pojemność; |
| d – gęstość metalu | CPE – element stało fazowy |
| M_m – masa molowa | n_x – parametr nie-idealnej postaci pojemności |
| n – ilość elektronów biorących udział w elektrochemicznej reakcji korozyjnej | p – ciśnienie atmosferyczne, |
| ΔE – amplituda sygnału napięciowego | T – temperatura, |
| ΔI – amplituda sygnału prądowego | R^A_{CT} – anodowa rezystancja przeniesienia ładunku, |
| R_{ct} – Rezystancja przeniesienia ładunku | R^C_{CT} – katodowa rezystancja przeniesienia ładunku, |
| C_{DL} – Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej | $Z^C_w(j\omega)$ – impedancja Warburga |
| $G\{i(t)\}$ – transformata Gabora prądu, | $8-HQ$ – 8-hydroksychinolina |
| $i(t)$ – prąd, | |



1. WSTĘP

Pomiary szybkości korozji należą do najważniejszych aspektów inżynierii korozyjnej. Na przestrzeni lat został opracowany szereg metod umożliwiających otrzymanie wartości szybkości korozji. Główne grupy to metody grawimetryczne, wolumetryczne i elektrochemiczne. Te ostatnie w warunkach elektrolitycznych odgrywają najważniejszą rolę. W ramach metod elektrochemicznych najstarsza i najbardziej rozpowszechniona jest technika polaryzacji Tafela, przez wiele lat ukazało się wiele opracowań, a w ostatnim czasie do najważniejszych należą prace Mansfelda [1], Shi i inni [2], Poorqasemi et al.[3], McCafferty [4].

Obecnie stosowane metody pomiarowe pomimo swojej wszechstronności mają słabe strony. Pomiar metodą polaryzacji Tafela pozwala na wyznaczenie współczynników Tafela niezbędnych do obliczenia realnych wartości prądu korozyjnego. Najważniejszą niedogodnością polaryzacji tafelowskiej jest głęboka polaryzacja elektrod, powodująca nieodwracalne zmiany na ich powierzchni. Również technika analizy uzyskiwanych wyników polegająca na ekstrapolacji krzywych polaryzacyjnych nierzadko jest obciążona dużym błędem. Z tego względu opracowane zostały techniki polaryzacyjne nisko amplitudowe. Technika polaryzacji liniowej [5] jest naturalnym uproszczeniem metody polaryzacji tafelowskiej. Pomiar prądów odbywa się w liniowym zakresie potencjału. Należy zauważyć jednak, że otrzymana wartość prądu względem zadanego potencjału nie ma stałej wartości w czasie z uwagi na efekt chronoamperometryczny. Tym samym dobór czasu pomiaru prądu będzie miał wpływ na otrzymane wyniki. Również wyznaczona wartość rezystancji polaryzacyjnej jest zależna od wartości rezystancji elektrolitu, która jest praktycznie niemożliwa do wyznaczenia z tego pomiaru. To skutkuje mało dokładnym wyznaczeniem szybkości korozji. Dynamiczną metodą opracowaną na bazie polaryzacji liniowej jest cykliczna voltametria [6]. Podstawową zaletą tej techniki jest możliwość obserwacji zmian zachodzących w układzie w czasie pomiaru. Dalej jednak szacowana szybkość korozji obciążona jest błędem spowodowanym nieznaną wartością rezystancji elektrolitu, ale również często stosowanym założeniem o stacjonarności współczynników Tafela. Powyższe utrudnienia przyczyniły się do wzrostu popularności metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej [3,7]. Metoda pozwala na wykonywanie badań szybkości korozji a także umożliwia wyznaczenie rezystancji

elektrolitu. Możliwe jest wykonywanie badań tylko układów, które wykazują stacjonarność przynajmniej w czasie niezbędnym do przeprowadzenia cyklu pomiarowego. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) jest więc stacjonarną metodą i nie nadaje się do pomiarów w dynamicznych układach elektrochemicznych. Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (DEIS) stanowi rozwinięcie metody spektroskopii impedancyjnej. Po raz pierwszy została opracowana w Katedrze Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej [8-11]. Metoda pozwala na pobudzenie układu sygnałem składającym się z kilku do kilkudziesięciu sinusoid sygnałów potencjałowych jednocześnie, co pozwala na badanie dynamicznych układów elektrochemicznych. W przypadku klasycznej techniki impedancyjnej sygnał pobudzający stanowi tylko jedną sinusoidę generowaną sekwencyjnie. Zdecydowaną zaletą obu metod EIS i DEIS jest analiza widm impedancyjnych dostarczająca informacji pozwalających rozróżnić poszczególne elementy układu, takie jak rezystancja przeniesienia ładunku, pojemność podwójnej warstwy elektrycznej czy wspomniana wcześniej rezystancja elektrolitu. Są to wiarygodne i często stosowane metody w badaniach metali eksponowanych w środowisku kwaśnym [12], niestety nie dają one informacji o wartości współczynników Tafela.

Dotychczas wyznaczenie rezystancji przeniesienia ładunku z metod impedancyjnych dla układów kontrolowanych dyfuzyjnie było praktycznie niemożliwe ze względu na trudny w analizie kształt otrzymanych widm [13,14]. Szczególnym utrudnieniem był dobór właściwego elektrycznego układu zastępczego podczas analizy z uwagi na brak sprawdzonego modelu dla takich układów.

Praca zawiera analizę agresywności korozyjnej i parametrów fizykochemicznych środowisk wodnych o zmiennym natlenieniu jak również zawierających substancje wpływających na korozyjne reakcje redukcji tj. dodatek odpowiednich inhibitorów. Przedstawione zostały wyniki uzyskane dla różnych układów elektrochemicznych z krytyczną oceną zastosowanej metodyki, podkreśleniem jej słabych i mocnych stron. Układy elektrochemiczne zostały wybrane z myślą o często występujących problemach korozyjnych w środowisku przemysłowym. W niniejszej pracy zamieszczono następujące wyniki badań, które zostały również opublikowane w czasopismach naukowych:

- Badania korozyjne stali niestopowej w środowisku wodnym opisujące warunki korozji rur wodociągowych z zastosowaniem inhibitora korozji [15-18].

- Badania korozyjne stopów aluminium w środowisku symulującego kwaśny deszcz z zastosowaniem inhibitora korozji [19].
- Badania korozyjne stali niestopowej w środowisku kwasu solnego opisujące warunki korozji występujące podczas procesów trawienia stali z zastosowaniem inhibitora korozji [20].
- Badania korozyjne stali niestopowej w środowisku wodnym o zmiennym stężeniu rozpuszczonego tlenu, opisujące kinetykę reakcji korozyjnych w układach kontrolowanych dyfuzyjnie.

Finalnym efektem niniejszej pracy było opracowanie nowatorskiej metody pozwalającej na charakterystykę procesów korozyjnych w warunkach dynamicznych. Było to możliwe dzięki jednoczesnemu rejestrowaniu zależności zmian potencjału od prądu i widm impedancyjnych. Impedancjogramy otrzymane zostały w trybie galwanodynamicznym w zakresie niewielkich wartości polaryzacji anodowej i katodowej. Jest to pierwsza metoda umożliwiająca analizę widm w układach kontrolowanych ilością tlenu rozpuszczonego w roztworze i pozwalająca na wyznaczenie realnej wartości współczynników Tafela i ich zmian w czasie. W oparciu o tą technikę możliwe będzie opracowanie nowatorskiej zautomatyzowanej metody monitorowania korozji w systemach wodnych nie wymagającej dodatkowych założeń.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

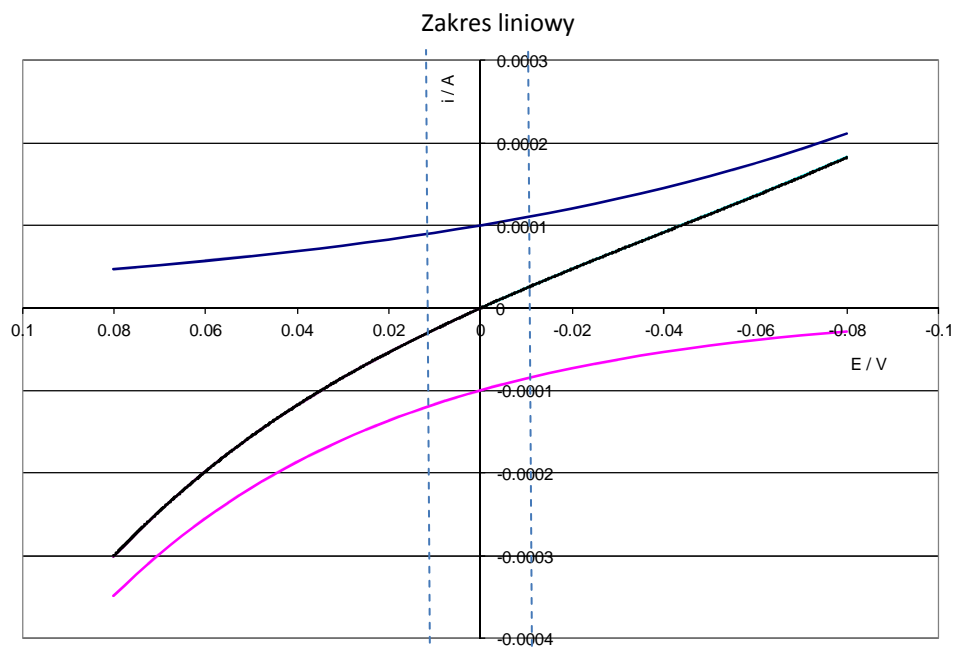
2.1. METODA POLARYZACJI LINIOWEJ W MONITOROWANIU KOROZJI

Metoda LPR (Linear Polarization Resistance) w Polsce określania dwoma określeniami: metoda polaryzacji linowej lub metoda rezystancji polaryzacyjnej, jest najbardziej popularną metodą elektrochemiczną monitorowania korozji. Pierwsze prace dotyczące podstaw tej metody zostały opublikowane przez Wagnera i Trauda [21] w 1938 roku. Stworzono teorię potencjału mieszanego, występowania lokalnych mikroogniw korozyjnych oraz wpływu polaryzacji anodowej i katodowej na przebieg zachodzących procesów korozyjnych [21]. W roku 1951 Bonhoeffer i Jena [22] zauważyli, że nachylenie krzywej potencjał – prąd na bazie pomiarów elektrochemicznych różni się dla pomiarów stali o różnej zawartości węgla. Nachylenie zależności potencjał - prąd zostało określone pojęciem „rezystancja polaryzacyjna” [22]. W roku 1955 Simmons [23] zauważył, że występuje pólnościowa zależność nachylenia prostej $\Delta E/\Delta I$ w zakresie polaryzacji +/- 1mA w stosunku do warunków stacjonarnych z wynikami ubytku masy badań grawimetrycznych w badaniach skuteczności inhibitorów korozji. Skold i Larson [24] wykazali, że wartość rezystancji polaryzacyjnej wyliczonej z nachylenia zależności $\Delta E/\Delta I$ jest wyższa dla badanych próbek dla których na podstawie ubytku masy stwierdzono większą szybkość korozji. Wyniki badań powiązano z agresywnością korozyjną środowiska. W 1957 roku Stern i Geary [25] ostatecznie opracowali metodykę pomiarową techniki LPR, wraz z możliwością wyznaczania szybkości korozji. Od tego czasu metoda LPR stała się podstawową techniką monitorowania korozji. Wiele firm oferuje gotowe systemy monitorowania w oparciu o tą metodę zarówno w wersji on-line i offline. Podstawową zależnością, na bazie której opracowano metodykę pomiarów jest równanie Butlera-Volmera [26]:

$$i = i_k \cdot \left(e^{\frac{\Delta E}{\beta_a}} - e^{\frac{-\Delta E}{\beta_c}} \right) \quad (1)$$

gdzie: i_k – prąd korozyjny, ΔE – polaryzacja, $(E-E_k)$, β_a -Współczynnik Tafela dla procesu anodowego, β_c -Współczynnik Tafela dla procesu katodowego,

Równanie Butlera-Volmera opisuje szybkość reakcji elektrodowej przebiegającej na elektrodzie w środowisku elektrolitycznym. W równaniu można wyróżnić dwa człony: zakres anodowy, w którym następuje polaryzacja elektrody w kierunku dodatnim, oraz katodowy – polaryzacja w zakresie ujemnym (Rys. 1).



Rys. 1 Przykładowy wykres Butlera-Volmera dla b_a i $b_k = 0,12V$. Kolor purpurowy - krzywa katodowa, kolor niebieski – krzywa anodowa, kolor czarny zależność sumaryczna.

W zakresie niewielkich polaryzacji, występują warunki spełnienia prawa Ohma w środowisku wodnym przewodzącym prąd elektryczny w sposób jonowy. Wynika to z małych szybkości procesów elektrochemicznych zachodzących na elektrodzie badanej. W tych warunkach można uprościć równanie Butlera-Volmera do postaci linowej:

$$e^{\frac{\Delta E}{\beta_a}} = 1 + \frac{\Delta E}{\beta_a} \quad (2)$$

$$e^{-\frac{\Delta E}{\beta_k}} = 1 - \frac{\Delta E}{\beta_k} \quad (3)$$

Co pozwala na uzyskanie:

$$i = i_k \cdot \Delta E \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_k} \right) \quad (4)$$

Uwzględniając przelicznik 2.3 związany ze zmianą logarytmu naturalnego na logarytm dziesiętny uzyskujemy klasyczna postać :

$$\beta = \frac{b}{2,3} \quad (5)$$

oraz przekształcając równanie w kierunku wyznaczenia prądu korozyjnego, uzyskuje się zależność Sterna – Geary’ego [25,27-28]:

$$i_k = \frac{i}{\Delta E} \cdot \frac{b_a \cdot b_k}{2,3(b_a + b_k)} \quad (6)$$

Celem wykonywania pomiarów jest wyznaczenie prądu korozyjnego, którego wartość bezpośrednio związana jest z szybkością korozji, która jest podstawowym celem monitorowania korozji. Równanie Sterna – Geary’ego jest spełnione w zakresie niskich wartości polaryzacji, zwykle w zakresie $\Delta E = \pm 10\text{mV}$. Pomiar polaryzacji liniowej może być realizowany wielowariantowo. W związku z tym wyznaczenie szybkości korozji oparte jest na różnych procedurach. W przypadku wyspecjalizowanych systemów do pomiarów elektrochemicznych najczęściej stosowany jest pomiar wielopunktowy. W tym przypadku wykonuje się pomiar polegający na spolaryzowaniu badanej elektrody i odczytywaniu zmian wartości prądu płynącego przez tą elektrodę w zakresie niskich wartości polaryzacji (przeważnie $\pm 10\text{mV}$). Opiera się na założeniu, że jeżeli w pobliżu potencjału korozyjnego panuje równowaga pomiędzy procesem katodowym i anodowym, to przy niewielkiej polaryzacji istnieje liniowa zależność pomiędzy prądem i potencjałem. Efektem realizacji pomiarów jest uzyskanie liniowej zależności potencjału w funkcji prądu polaryzującego. Opierając się na prawie Ohma można dokonać następujących uproszczeń:

$$\frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{1}{R_p} \quad (7)$$

gdzie: R_p – rezystancja polaryzacyjna

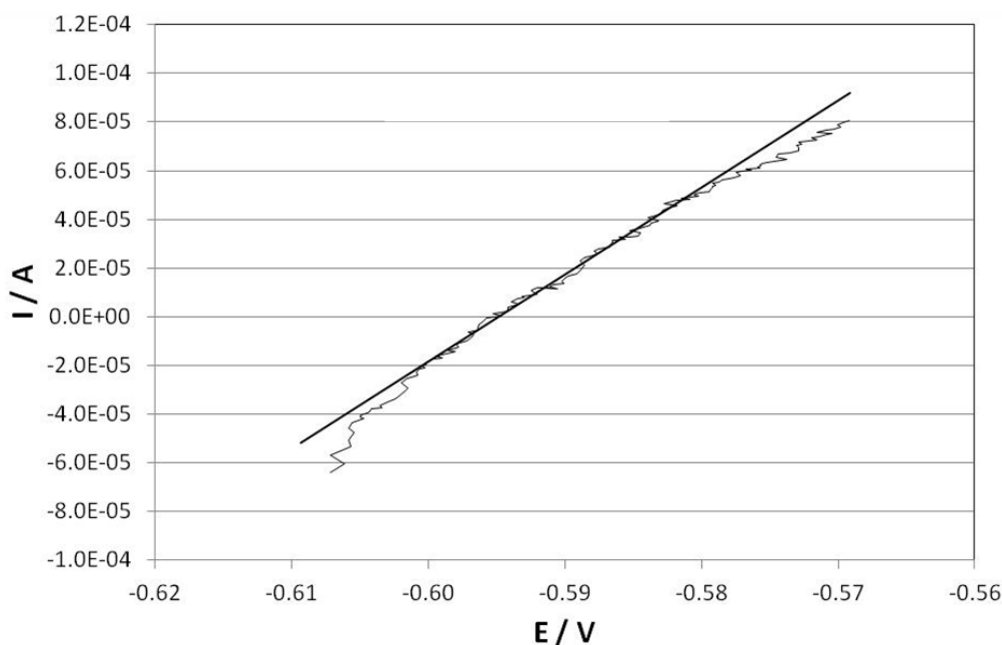
Rezystancja polaryzacyjna jest oporem przewodzenia prądu przez środowisko elektrolityczne w wyniku występowania reakcji elektrochemicznej. Prowadzone są zwykle dalsze uproszczenia w wyniku, których współczynniki Tafela zastępuje się zintegrowaną stałą „B” równą:

$$\frac{b_a \cdot b_k}{2,3(b_a + b_k)} = B \quad (8)$$

co powoduje, że wartość prądu korozyjnego można zapisać w bardzo uproszczonej postaci:

$$i_k = \frac{B}{R_p} \quad (9)$$

Przykładowy wykres zależności potencjału polaryzacyjnego od prądu, wielopunktowego pomiaru LPR przedstawiono na Rys. 2.

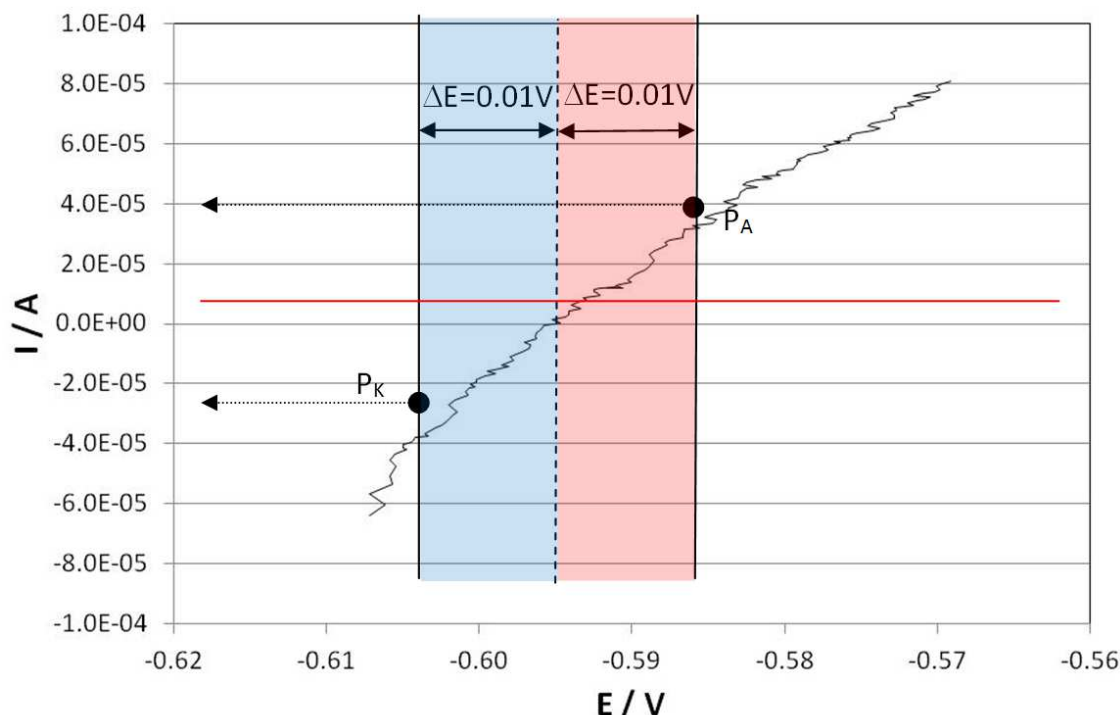


Rys. 2. Przykładowy wykres polaryzacji liniowej, wyniki z systemu monitorowania korozji

Współczynnik nachylenia prostej stycznej do wartości wyników pomiarowych jest odwrotnie proporcjonalna do rezystancji przeniesienia ładunku. Analizę wykonuje się na podstawie metody ekstrapolacyjnej.

Stosowanie metody ekstrapolacyjnej (Rys. 2) jest stosunkowo trudne, bowiem nie zawsze zależność potencjał – prąd jest liniowa. Przy wyższych wartościach polaryzacji może wystąpić błąd dopasowania, który stosunkowo trudno korygować w sposób automatyczny.

Rozwiązaniem tego problemu jest ekstrakcja z wyników pomiarów danych dla jednego punktu pomiarowego [29-31]. Czyli zmianę typu pomiaru z wielopunktowego w jednopunktowy. Przykład procedury przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Przykładowa procedura wyznaczania rezystancji polaryzacyjnej z pomiaru jednopunktowego

Procedura polega na odczytanie wartości prądu stałego dla określonej wartości polaryzacji (10mV od potencjału stacjonarnego) w kierunku anodowym lub katodowym.

W celu wyznaczenia wartości rezystancji przeniesienia ładunku, wystarczą dane tylko z polaryzacji anodowej lub katodowej, jednakże korzystne jest wyznaczenie dwóch wartości rezystancji i uśrednienie ich wyników:

$$R_p = \frac{(R_{PA} + R_{PK})}{2} \quad (10)$$

W przypadku analizy szybkości korozji zachodzącej w sposób ogólny, przyjętą jednostką szybkości korozji jest ubytek liniowy materiału odnoszącego się do jednego roku eksploatacji [mm/rok]. Istnieje kilka metod oszacowania szybkości korozji. Jedną z metod jest stosowanie zależności empirycznych opracowanej przez Instytut Chemii Przemysłowej:

$$V_k [mm / rok] = 0,052 + 0,2755 \left(\frac{10^3}{R_p} \right)^{0,9776} \quad (11)$$

$$R_p = S \frac{(10 - 0,5 \cdot i \cdot R_e)}{i} \quad (12)$$

gdzie: S – powierzchnia elektrody czujnika [cm], I – wartość prądu stałego z pomiaru jednopunktowego, dla polaryzacji 10mV [A], R_e - rezystancja elektrolitu [Ω]

Inną metodą wyznaczania szybkości korozji jest metoda sformułowana przez Sterna.

$$V_k = \frac{10 \cdot i_k \alpha}{S} \quad (13)$$

$$i_k = \frac{B}{R_p} \quad (14)$$

$$R_p = \frac{U - \beta i R_e}{i} \quad (15)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{327 E_w}{d} \quad (17)$$

$$E_w = \frac{M_m}{n} \quad (18)$$

gdzie: i_k – prąd korozyjny [A], B – parametr wiążący ze sobą współczynniki Tafela [V], b_a – anodowy współczynnik Tafela [V], b_k – katodowy współczynnik Tafela [V], α – współczynnik związany z korodującym metalem [cm], β - współczynnik geometryczny układu elektrod – przyjmuje się wartość 0,5, E_w – równoważnik elektrochemiczny metalu ulegającego korozji [g], d – gęstość metalu [g/cm^3], M_m – masa molowa korodującego metalu [g], n – ilość elektronów biorących udział w elektrochemicznej reakcji korozyjnej

Wartość współczynników Tafela b_a , b_k – nie można wyznaczyć bezpośrednio w oparciu o pomiar LPR. Istnieje kilka metod ich wyznaczania, do najważniejszych można zaliczyć:

- za pomocą metody krzywych Tafela,
- za pomocą pomiarów grawimetrycznych,
- poprzez założenie, że wartość współczynnika B mieści się w przedziale 20-30mV. W przypadku występowania kontroli katodowej wartość współczynnika B wylicza się z zależności $B = \frac{\beta_a}{2,3} [24,27,28,32-34]$,

- w wyniku pomiarów wykonywanych w zakresie nieliniowym dla polaryzacji +/- 30mV zwaną metoda Oldhama–Mansfelda [35]. Wykorzystanie analizy komputerowej pozwala nie tylko wyznaczyć prąd korozyjny, ale także określić współczynniki Tafela [36]. W tym celu analizowany jest wykres ΔE w funkcji $2.3iR_p$. Wartość R_p wyznaczana jest na podstawie typowej analizy pomiaru LPR. Inną metodę pomiaru zaproponował Barnartt [37]. Pomiar LPR oparty jest na metodzie 3 punktowej, polaryzacja realizowana jest dla następujących warunków: ΔE , $-\Delta E$, $2\Delta E$. Z kolei Juchniewicz i Jankowski zaproponowali metodę 4 punktową w której prąd korozyjny obliczany był z zależności [38]:

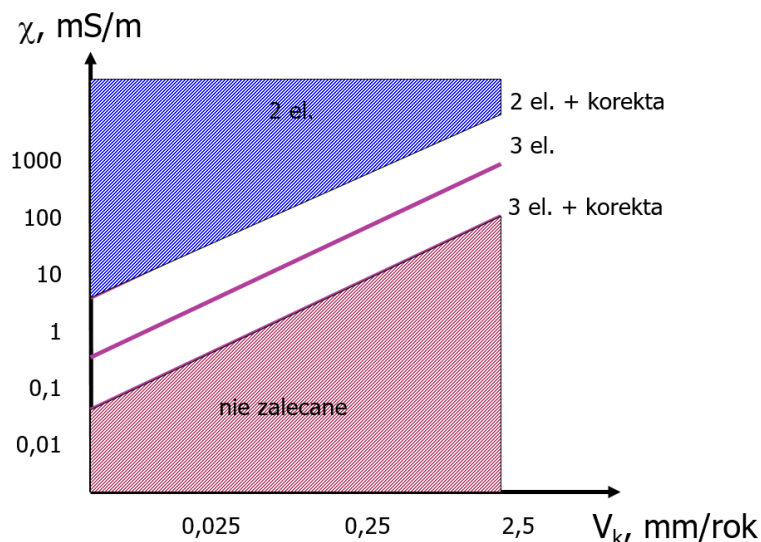
$$i_k = \frac{i_1 \cdot i_2}{\sqrt{(i_2 \cdot i_{-2} - 4i_1 \cdot i_{-1})}} \quad (19)$$

Główną zaletą tej metody jest możliwość wyznaczania prądu korozyjnego bez konieczności określania współczynników Tafela.

Zaproponowane metody wyznaczania szybkości korozji z pomiaru LPR pozwalają na pełną automatyzację procesu pomiarowego. Monitorowanie korozji metodą LPR jest określone normami. Normy ASTM D-2776 oraz G-59 [39,40] opisują szczegółowo procedury pomiarowe. Pomiar metodą LPR charakteryzują się znacznymi błędami [35,36,41–46]. Do najważniejszych należą:

- Wpływ rezystancji elektrolitu na wynik pomiarowy. W trakcie pomiaru spadek napięcia (potencjału) wywołuje rezystancja elektrolitu oraz rezystancja przeniesienia ładunku. Rezystancja elektrolitu związana jest z przewodnictwem badanego roztworu i zależy od ilości rozpuszczonych związków chemicznych, które ulegają dysocjacji. W wyniku dysocjacji powstają jony, które zapewniają przewodnictwo prądu elektrycznego w środowisku wodnym. Rezystancja przeniesienia ładunku wynika z właściwości zachodzących procesów elektrochemicznych związanych z rekombinacją jonów na powierzchni elektrody. Wartość tej rezystancji jest ściśle związana z szybkością korozji, która jest podstawowym wskaźnikiem agresywności korozyjnej środowiska. W warunkach realizacji pomiaru LPR (pomiar stałoprądowy) możliwe jest tylko wyznaczenie rezystancji polaryzacyjnej, która jest sumą rezystancji elektrolitu i rezystancji przeniesienia ładunku: $R_p = R_E + R_{ct}$. Wartość rezystancji elektrolitu można uzyskać na podstawie innych pomiarów, np. pomiar konduktywności lub pomiar impedancyjny. Producenci systemów

monitorowania metodą LPR załączają wykresy ułatwiające dobór sondy pomiarowej w zależności od przewodnictwa środowiska i przewidywanej szybkości korozji. Na Rys. 4. przedstawiono przykładowy wykres opracowanego przez firmę Metal Samples.



Rys. 4. Wykres pokazujący metodykę ograniczenia błędu pomiarowego z uwagi na występowanie rezystancji elektrolitu

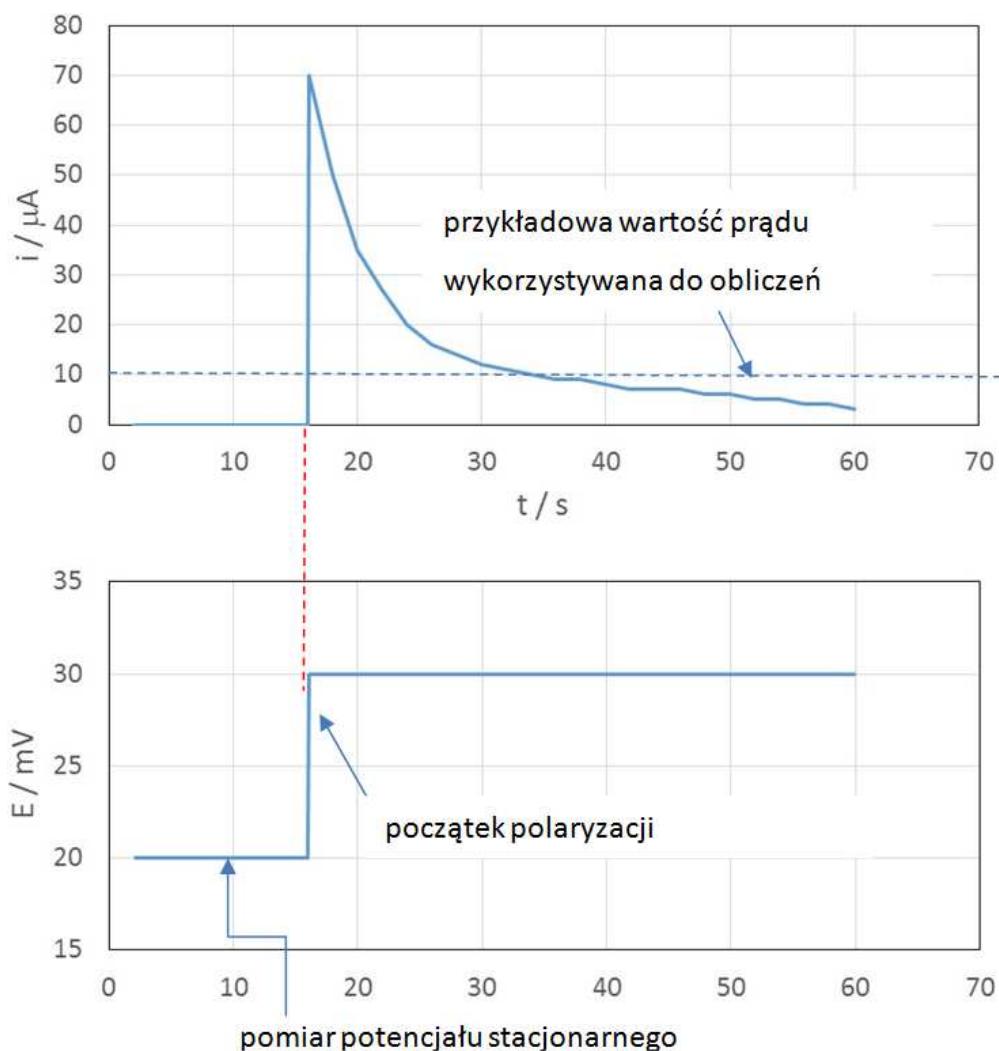
Generalnie w zależności od rezystancji środowiska, wykorzystywane są różne rozwiązania czujników pomiarowych (2 lub 3 elektrodowe) oraz stosowana korekta wyników na bazie szacowania rezystancji elektrolitu. W przypadku stosowania sond dwuelektrodowych, czujniki wyposażone są w dwie identyczne elektrody wykonane z tego samego metalu, zakłada się, że obie elektrody korodują z jednakową szybkością oraz przyjmuje się, że przyłożona niewielka różnica potencjałów (10-20mV) dzieli się na równo na obie elektrody. Wartość rezystancji przeniesienia ładunku wyznacza się z zależności:

$$R_p = \frac{(\Delta E - i \cdot R_e)}{2i} \quad (20)$$

gdzie: R_e – rezystancja elektrolitu

- Błędy wynikające z niedokładności aparatury pomiarowej (błąd pomiaru prądu lub polaryzacji), np. błąd pomiaru napięcia wynoszącego 1mV przy sygnale 10mV stanowi błąd względny pomiaru wynoszący 10%

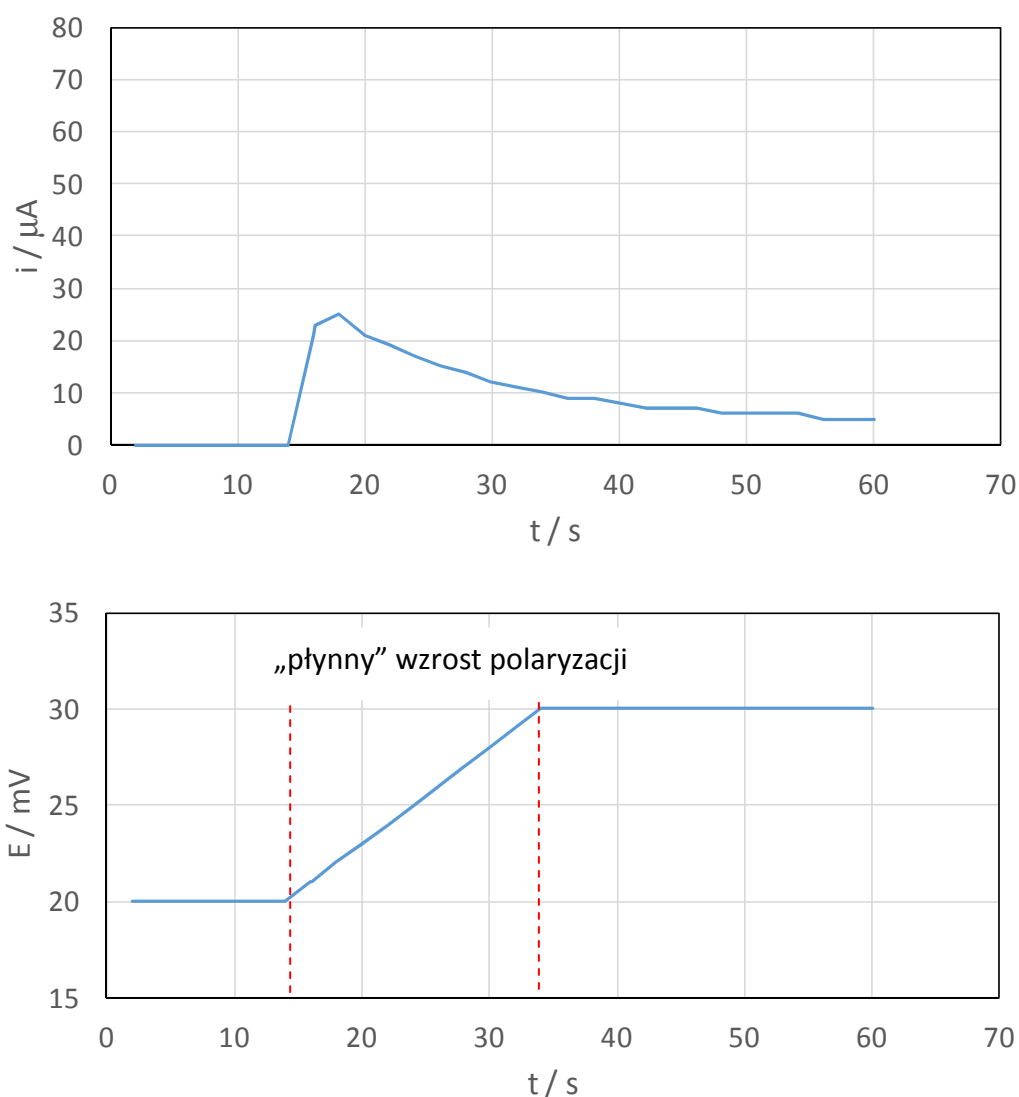
- Błąd wynikający z trudnościami wyznaczenia prawidłowej wartości prądu. Na Rys. 5. przedstawiono przykładowy rejestr potencjałowy i prądowy wykonany na bazie pomiaru jednopunktowego



Rys. 5. Przykładowy rejestr potencjałowy i prądowy jednopunktowego pomiaru LPR

Istotną wadą pomiaru LPR jest problem z wyznaczeniem wartości prądu płynącego w układzie pomiarowym, podczas realizacji polaryzacji. W trakcie pomiaru wartość prądu maleje. Wartość prądu wyznacza się zwykle albo jako wartość średnią podczas całego pomiaru, lub ustala się na podstawie określonego czasu pomiaru. Zmiana wartości prądu wynika z zachodzącego procesu polaryzacji elektrody. Częściową eliminację błędów uzyskuje się w wyniku „płynnej” zmiany wartości polaryzacji. Wymaganą wartość polaryzacji

zwykle 10mV nie uzyskuje się w sposób skokowy, ale poprzez powolną zmianę. Na Rys. 6. przedstawiono przykładową procedurę pomiarową.



Rys. 6. Przykład realizacji procedury pomiarowej pomiaru jednopunktowego metody LPR w celu ograniczenia błędu określenia wartości prądu polaryzacyjnego.

Zmiana metodyki pomiaru ze skokowej zmiany potencjału na „płynną” ogranicza możliwość występowania oscylacji prądu polaryzacyjnego.

- Błędy wynikające z niestabilności układu pomiarowego. Monitorowanie metodą LPR wymaga występowania stacjonarności układu pomiarowego (podobnie jak w pomiarach EIS). Jeżeli w trakcie pomiaru następuje zmiana potencjału stacjonarnego, wyznaczenie wartości prądu występuje z błędem statystycznym.

Wyniki szybkości korozji w takich sytuacjach są zaniżone lub zawyżone w zależności od kierunku zmian potencjału stacjonarnego. Błędy wynikają najczęściej z następujących przyczyn:

- oscylacje potencjału w wyniku występowania ogniw aktywno-pasywnych
- zmiany potencjału w wyniku występowania zmiennych warunków środowiskowych (przepływ, skoki temperatury lub natlenienia).

Komercyjne systemy pomiarowe charakteryzują się możliwością oceny zmian wartości potencjału stacjonarnego przed wykonywaniem pomiaru LPR. W przypadku występowania oscylacji lub zmian potencjału, procedura pomiaru może ulec wydłużeniu w celu uzyskania wymaganej stabilności potencjału w czasie.

- Błąd interpretacyjny polegający na niewłaściwym dopasowaniu linii trendu do wyników pomiarów LPR metodą wielopunktową. Błąd występuje szczególnie, kiedy zakres liniowości jest stosunkowo krótki lub kiedy występuje silna kontrola anodowa lub katodowa procesu korozyjnego. W takich sytuacjach niezwykle trudno jest określić zakres liniowości funkcji potencjał - prąd.
- W przypadku pomiaru wielopunktowego, zbyt szybka zmiana sygnału pomiarowego uniemożliwia osiągnięcie równowagi w badanym układzie korozyjnymi co prowadzi do uzyskania błędnych wyników [47-51]. Wraz ze wzrostem szybkości zmian potencjału rośnie wartość histerezy pomiaru LPR (różnią się charakterystyki polaryzacyjne w kierunku anodowym i katodowym) [48]. Zwykle szybkość zmian potencjału wynosi od 0,1 do 1mV/s. O dopuszczalnej szybkości zmian decyduje stała szybkości układu korozyjnego [52].
- Błędy wynikające z powstających produktów korozji na powierzchni badanej elektrody [53]. W automatycznych systemach monitorowania, zwykle okres ekspozycji czujnika jest bardzo długi. W określonych warunkach środowiskowych na powierzchni elektrody powstaje znaczna ilość nierozpuszczalnych i stosunkowo dobrze przyczepnych produktów korozji. To powoduje znaczną zmianę powierzchni elektrody badanej, co powoduje, znaczny błąd wyznaczenia szybkości korozji. Na Rys. 7. przedstawiono stan czujnika po 3 miesięcznej ekspozycji w środowisku solanki.





Rys. 7. Stan czujnika po 3 miesięcznej ekspozycji w środowisku solanki, automatyczny system monitorowania korozji.

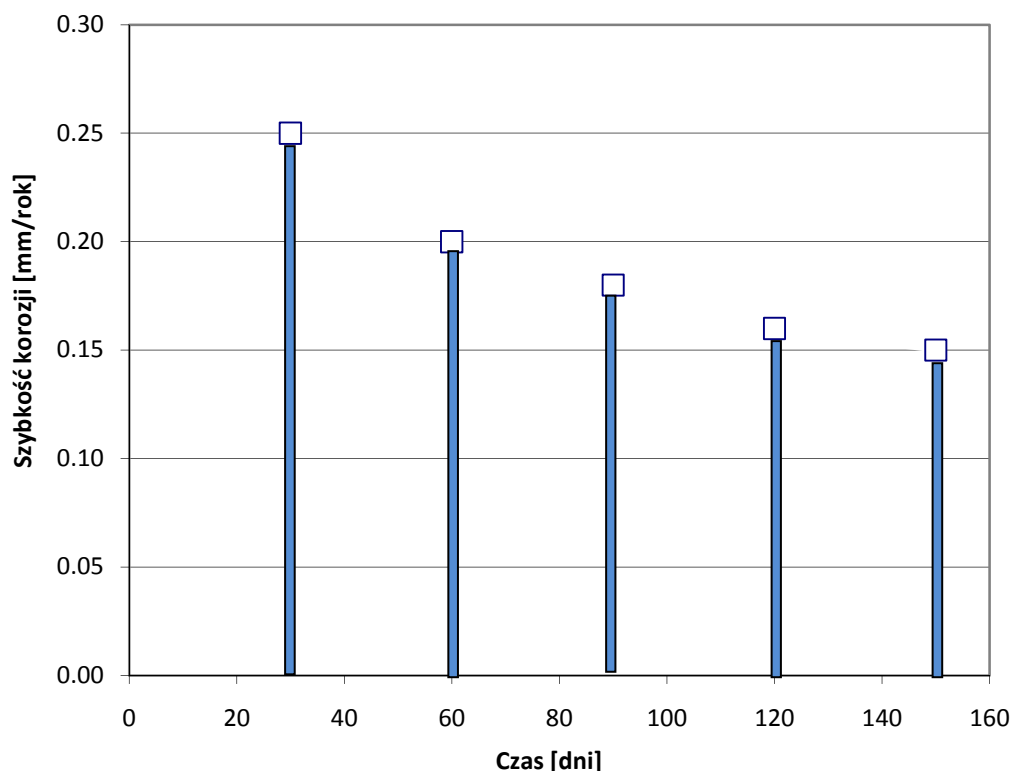
- Zbyt szeroki zakres polaryzacji przekraczający zakres liniowości pomiaru LPR. W przypadku niektórych układów zakres polaryzacji +/- 10mV, może być większy niż zakres liniowości, co powoduje występowania błędu prostej stycznej dopasowania wyników eksperymentalnych. Błąd tego typu był analizowany w literaturze [53-55]. Stwierdzono, że zakres liniowości zależy od wartości współczynników Tafela (konsekwencja równania Butlera-Volmera). W przypadku, kiedy wartości współczynników Tafela są niskie, zakres liniowości może wynosić nawet tylko +/- 2mV. W przypadku wysokich wartości współczynników Tafela zakres liniowości może osiągać +/- 60mV. Na podstawie doświadczeń wyprowadzono wskaźnik liniowości pomiaru LPR, który określono równaniem [53]:

$$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial E^2}\right) = i_k \left(\frac{1}{(\beta_a/2,3)^2} + \frac{1}{(\beta_k/2,3)^2} \right) \quad (21)$$

Zakres liniowości zależy także od wartości prądu korozyjnego, który zależy od stosunku B/R_p. Liniowość układu jest niższa dla niskich wartości

rezystancji polaryzacyjnej. Problem liniowości układu także jest związany z kontrolą procesu korozyjnego, który opisywany jest współczynnikami Tafela. W przypadku znacznych różnic pomiędzy β_a i β_k zakres liniowości w zakresie anodowym i katodowym jest różny.

Szybkość korozji wyznaczona metodą LPR określana jest pojęciem definicji chwilowej szybkości korozji. Na Rys. 8 przedstawiono idee pomiaru chwilowej szybkości korozji.



Rys. 8 Przykładowy pomiar szybkości korozji metodą LPR

Na Rys. 8 pomiar szybkości korozji realizowany co 30 dni. Wynik pomiaru określa szybkość korozji dokładnie w momencie realizowania pomiaru, czyli jest to wartość chwilowa. Nie jest więc znany stan procesów korozyjnych pomiędzy pomiarami. Z uwagi na to, że pomiar LPR jest nieniszczący, możliwe jest wykonywanie znacznie częściej pomiarów (np. co 3 godziny). W tym przypadku można uznać, że monitorowana szybkość korozji oddaje warunki rzeczywiste zagrożenia korozyjnego. Pomiar LPR nie pozwala na określenie w sposób bezpośredni całkowitego ubytku materiału konstrukcyjnego.

Metoda LPR charakteryzują się następującymi zaletami:

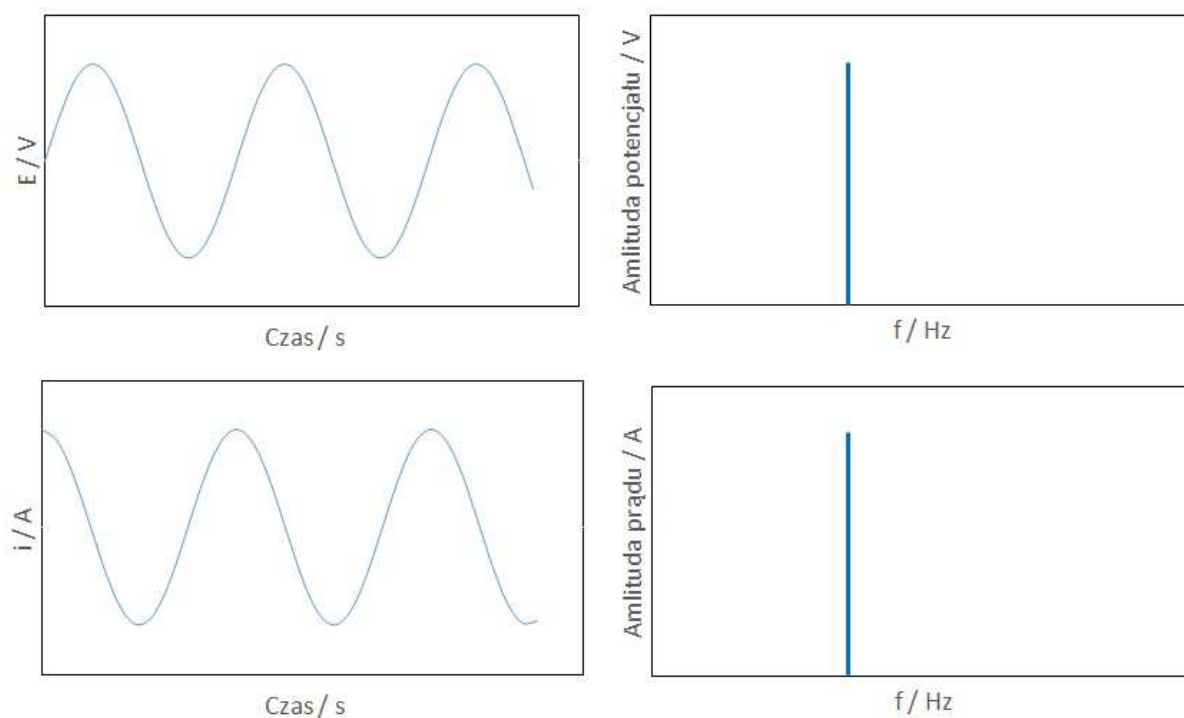
- możliwość wykonywania pomiarów chwilowej szybkości korozji,
- nieniszczący charakter pomiarów,
- łatwość wykonywania sond o niewielkich rozmiarach elektrod,
- krótki czas pomiarów (najczęściej kilka minut),
- możliwość pomiarów bardzo małych szybkości korozji nieuchwytnych metodami klasycznymi,
- możliwość automatyzacji pomiarów i dokonywania odczytów bezpośrednio w jednostkach szybkości korozji (np. mm/rok),
- dostępność produkowanych seryjnie przyrządów pomiarowych i sond wyposażonych w elektrody z ważnych technicznie metali.

Podstawowe wady metody to:

- konieczność stosowania metody tylko do środowisk elektrolitycznych (problemy podczas pomiarów w przepływach burzliwych),
- ograniczenie wyznaczania szybkości korozji do przypadków korozji równomiernej (wyniki ilościowe), uzyskiwane są również informacje odnośnie korozji lokalnej (wyniki półilościowe),
- konieczność właściwego dobrania i umieszczenia elektrod (np. unikanie ekranowania, niepełnego zanurzenia itp.),
- potrzebna wysoka dokładność pomiarów przy niskich sygnałach prądu i napięcia
- wskazana znajomość układu korozyjnego lub kalibracja metody na podstawie dodatkowych pomiarów przy niskich sygnałach prądu i napięcia,
- trudności stosowania w przypadku układów korozyjnych wykazujących: silny dryft potencjału korozyjnego, oscylacje, szumy elektrochemiczne, nieodwracalność polaryzacji anodowej i katodowej (silna histereza),
- znaczny błąd pomiaru wynikający z trudnością do oszacowania zmian prądu podczas polaryzacji.

2.2. METODA SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ W MONITOROWANIU KOROZJI

Technika pomiaru spektroskopii impedancyjnej (EIS) należy do grupy zmiennoprądowych technik pomiarowych. Badany układ (czujnika) pobudzany jest sinusoidalnym sygnałem napięciowym (pomiar potencjostatyczny) lub prądowym (pomiar galwanostatyczny). W wyniku realizacji pomiaru uzyskuje się rejestry potencjałowe oraz prądowe. Częstotliwość sygnału prądowego i potencjałowego jest taka sama. Zwykle oba sygnały są przesunięte w fazie, z uwagi na występowanie układów pojemnościowych w badanym układzie (zwykle jest to pojemność podwójnej warstwy elektrycznej). Na Rys. 9. przedstawiono zasady realizacji pomiaru [56-61]:



Rys. 9. Rejestr prądowy i potencjałowy pomiaru EIS oraz charakterystyka częstotliwościowa sygnałów.

Pomiar impedancyjny wykonywany jest dla różnych częstotliwości generowanego sygnału napięciowego lub prądowego. Pomiar realizowany jest etapami dla każdej częstotliwości oddzielnie, zwykle od wartości na poziomie MHz do poniżej

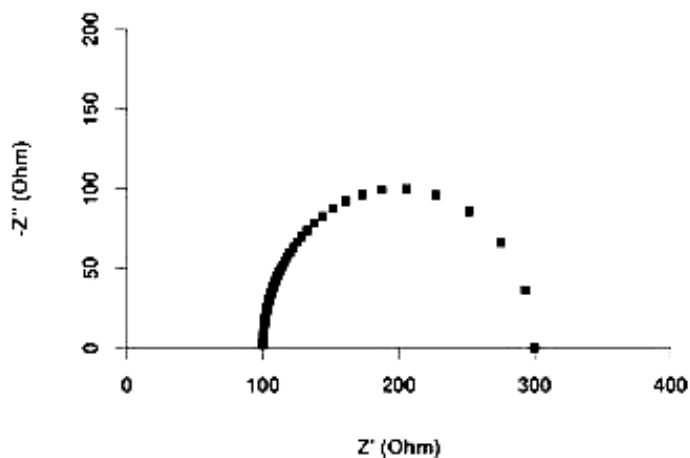
0,1Hz. W trakcie realizacji pomiaru obliczana jest wartość modułu impedancji, która jest stosunkiem:

$$Z(j\omega) = \frac{dE}{di} \approx \frac{\Delta E}{\Delta i_R + j\Delta i_Q} \quad (22)$$

gdzie: ΔE – amplituda sygnału napięciowego (sinusoidalnego), $\Delta i = \Delta i_R + \Delta i_Q$ – amplituda sygnału prądowego (sinusoidalnego) równa sumie zmiany składowej rzeczywistej prądu sinusoidalnego i zmiany składowej urojonej prądu sinusoidalnego.

Ponadto obliczany jest kąt fazowy φ przesunięcia sygnału prądowego względem sinusoidalnego. Obliczenia modułu impedancji i kąta fazowego wykonuje się oddzielnie dla każdej częstotliwości pomiarowej.

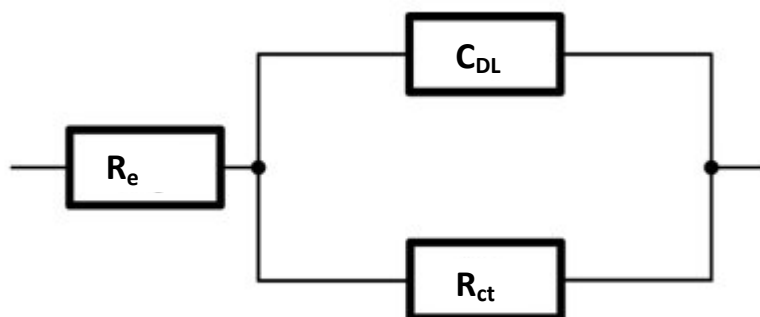
Do prezentacji wyników impedancyjnych (sygnału wyjściowego, czyli odpowiedzi prądowej) najczęściej używa się wykresów Nyquista lub Bode'ego. Wykres Bode'go jest zależnością logarytmów modułu impedancji i kąta fazowego w funkcji logarytmu częstotliwości. Wykres Nyquista to krzywa w układzie $\text{Re}(Z)$ - rezystancji rzeczywistej w funkcji $-\text{Im}(Z)$ – rezystancji urojonej. Zależność w układzie Nyquista powstaje w wyniku przekształceń matematycznych kąta fazowego i modułu impedancji. Odwrócenie osi części urojonej wynika z konwencji przedstawiania wyników elektrochemicznych w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Wykres Nyquista (Rys. 10.) łatwo interpretować, jeśli chodzi o naturę procesów, natomiast z wykresu Bode'ego łatwo ustalić ilość elementów i zakres częstotliwości przy których zachodzą [56-61].



Rys. 10. Prezentacja widma impedancyjnego za pomocą wykresu Nyquista.

W przypadku pomiarów impedancyjnych wykonywanych w warunkach laboratoryjnych, wyniki dopasowuje się w oparciu o elektryczny schemat zastępczy. W przypadku procesów korozyjnych zachodzących w oparciu o mechanizm aktywacyjny stosowany jest schemat przedstawiony na Rys. 11.

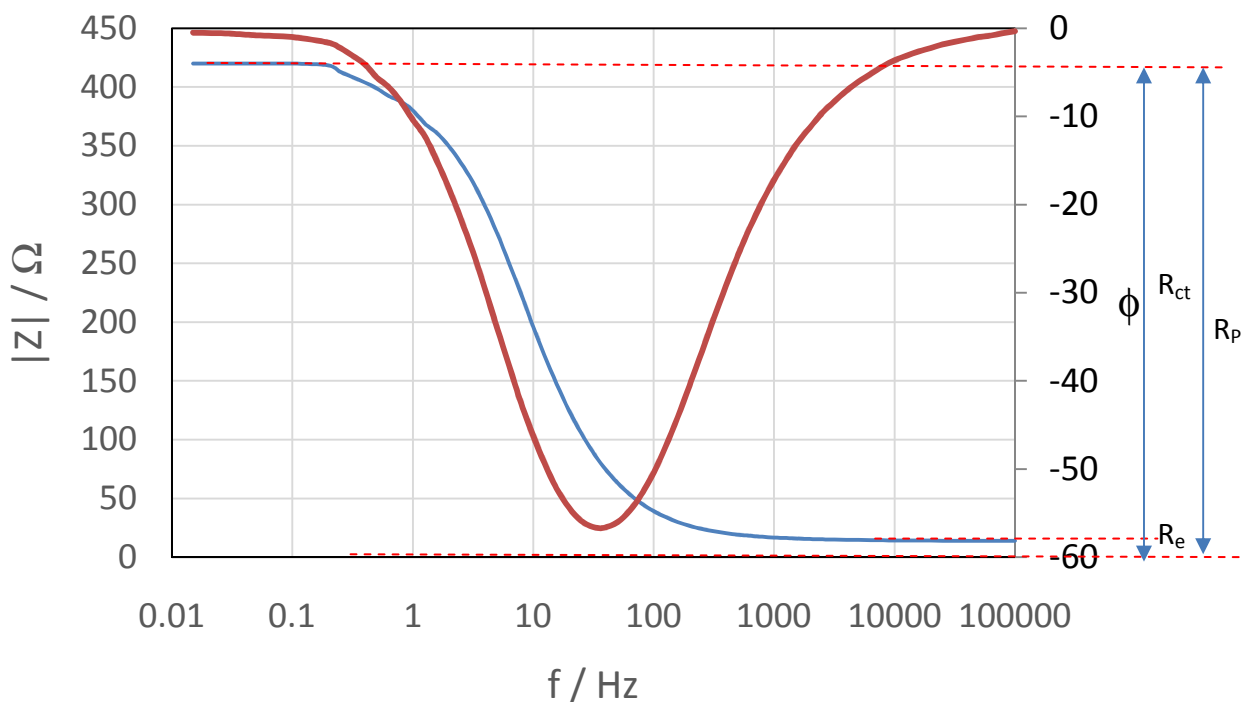
Badany układ pomiarowy można odnieść do zastępczego układu elektrycznego zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 11.



Rys. 11. Zastępczy schemat elektryczny badanego układu pomiarowego metodą LPR:

gdzie: R_e – rezystancja elektrolitu, R_{ct} – rezystancja przeniesienia ładunku, C_{DL} – pojemność podwójnej warstwy elektrycznej.

Możliwe jest więc wyznaczenie rezystancji elektrolitu R_e , pojemności podwójnej warstwy elektrycznej C_{DL} oraz rezystancji przeniesienia ładunku R_{ct} . W warunkach przemysłowych monitorowania korozji nie jest możliwa analiza uzyskiwanych widm impedancyjnych za pomocą schematu zastępczego z uwagi na to, że proces ten nie może być wykonywany w sposób automatyczny. Możliwe jest odczytanie zależności przesunięcia fazowego i modułu impedancji od częstotliwości z wykresu Bode'go (Rys. 12.).



Rys. 12. Procedura wyznaczania rezystancji elektrolitu i przeniesienia ładunku z wykresu Bode'go.

Procedura numeryczna wyznaczania parametrów impedancyjnych jest następująca:

- Wartość rezystancji elektrolitu (R_e) stanowi wartość modułu impedancji dla wyników pomiaru o najwyższych częstotliwościach pomiarowych.
- Wartość rezystancji przeniesienia ładunku (R_{ct}) stanowi wartość modułu impedancji dla wyników pomiaru o najniższych częstotliwościach pomiarowych.

Efektem tego typu analizy jest wyznaczenie parametrów R_e i R_{ct} dla całego pomiaru impedancyjnego. Dalsza analiza jest zbliżona do analizy wyników pomiaru LPR.

Wartość rezystancji elektrolitu służy do wyznaczenia zarówno szybkości korozji metodą LPR jak i metodą EIS. Wykonywanie pomiarów impedancyjnych wymaga spełnienia parametrów, których spełnienie pozwala uzyskać wyniki umożliwiające wykonanie analizy z celu wyznaczenia parametrów R_e i R_{ct} . Są trzy warunki wymagane w celu uzyskania wiarygodnych wyników impedancyjnych:

- **Linearyzowalność**

Warunek ten realizowany jest poprzez zastosowanie odpowiednio niskiej amplitudy sygnału pobudzającego. Dzięki takiemu podejściu otrzymywana jest liniowa zależność pomiędzy sygnałem pobudzającym a sygnałem odpowiedzi.

W ramach realizacji pomiarów monitorowania korozji, zwykle ten warunek jest spełniony z uwagi na ustaloną wartość sygnału pobudzającego (w trybie potencjostatycznym – 10mV)

- **Przyczynowość**

Analizowany sygnał odpowiedzi jest rezultatem tylko i wyłącznie zastosowanego ściśle zdefiniowanego sygnału pobudzającego. Inne ewentualnie obecne zaburzenia nie mają wpływu na badany proces. W warunkach prowadzenia pomiarów w warunkach przemysłowych ten warunek jest zwykle bardzo trudny do spełnienia z uwagi na znaczne zakłócenia, które pochodzą od innych urządzeń elektrycznych. Rozwiązaniem pozwalającym uniknąć zakłóceń jest pełna separacja elektryczna układu pomiarowego (zasilanie bateryjne systemu podczas pomiaru)

- **Stacjonarność**

Podczas okresu czasowego, w trakcie, którego ma miejsce pomiar impedancyjny, kinetyczne jak i termodynamiczne właściwości badanego procesu nie mogą wykazywać jakichkolwiek zmian. W przypadku realizacji monitorowania korozji zwykle badany układ jest stacjonarny z uwagi na bardzo długi czas ekspozycji czujników.

Finalnym efektem obliczeniowym pomiarów impedancyjnych jest wyznaczenie szybkości korozji podobnie jak w przypadku pomiaru LPR oraz ER.

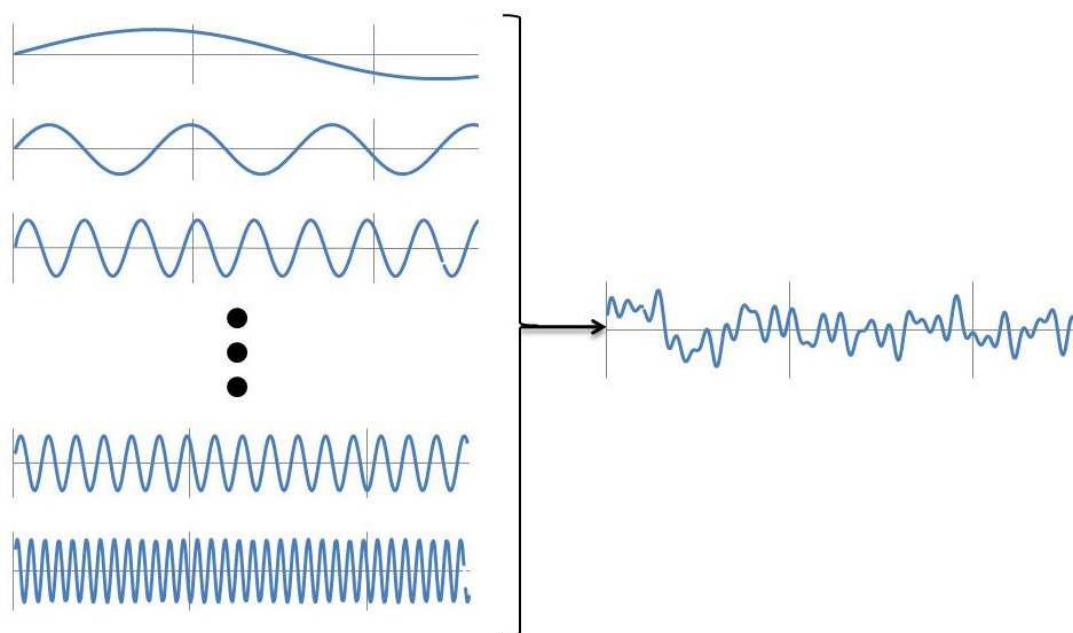
Technika EIS jest stosunkowo rzadko stosowana w monitorowaniu korozji, z uwagi na występowanie następujących trudności pomiarowych:

1. Czas pomiaru klasycznego pomiaru EIS trwa około kilkanaście minut, większość układów pomiarowych nie jest stacjonarna (3 warunek pomiaru impedancyjnego)
2. Wymagana jest znacznie droższa aparatura pomiarowa.
3. Analiza wyników pomiarowych jest skomplikowana, w przypadku niektórych układów pomiarowych, nie jest możliwa do przeprowadzenia
4. Efektem wykonywanych pomiarów jest wyznaczenie rezystancji polaryzacyjnej i mimo uzyskiwania wyników rezystancji elektrolitu, wykonywany pomiar EIS nie wnosi istotnych danych w stosunku do pomiaru LPR (realizacja pomiaru LPR jest znacznie tańsza i prostsza)



2.3. METODA DYNAMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ (DEIS)

Dynamiczne spektroskopia impedancyjna stanowi rozwinięcie metody spektroskopii impedancyjnej. Po raz pierwszy została opracowana w Katedrze Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej Politechniki Gdańskiej [8-11,62-65]. Celem opracowanej metody było wyeliminowanie warunku stacjonarności badanego układu, który stanowi istotne ograniczenie klasycznej metody spektroskopii impedancyjnej. Wymagało to zmiany metodyki pomiarowej oraz analizy. Badania impedancji w dziedzinie czasowo-częstotliwościowej wymagają zastosowania sygnału pobudzającego w formie paczki sinusoidalnych sygnałów potencjałowych. W przypadku klasycznej techniki impedancyjnej sygnał pobudzający stanowi tylko jedną sinusoidę generowaną sekwencyjnie. Na Rys. 13. przedstawiono schemat sygnału pobudzającego metody DEIS.



Rys. 13. Schemat budowy sygnału pobudzającego metody DEIS.

Odpowiedzią badanego układu podobnie jak w klasycznej metodzie impedancyjnej jest sygnał zmiennie prądowy, W przypadku metody DEIS sygnałem odpowiedzi jest prądowa paczka sinusoid o tej samej kompozycji częstotliwościowej. Generowanie paczki potencjałowej i rejestracja paczki prądowej odbywa się w sposób ciągły.

Oznacza to, że jeśli kinetyka badanego układu się zmieni, możliwa jest prawidłowa analiza badanego układu. Analizę sygnału przeprowadza się w oparciu o matematyczne metody czasowo-częstotliwościowe. Najczęściej stosowana jest transformata Gabora, która jest zmodyfikowaną wersją transformaty Fouriera [8-11]. Różnica w obu transformacjach polega na wykorzystaniu w transformacji Gabora okna analizującego w postaci piku Gaussa. Analiza tą metodą polega na wycięciu przez okno Gaussa porcji sygnału, a następnie wykonaniu analizy za pomocą transformaty Fouriera.

Transformata Gabora opisana jest przez zależność:

$$G\{i(t)\} = \int i(\tau) \exp\left\{-\frac{\lambda}{2}(\tau-t)^2\right\} \exp(-j\omega\tau) d\tau \quad (23)$$

gdzie: $G\{i(t)\}$ - transformata Gabora prądu, $i(t)$ - prąd, ω - częstotliwość, τ - czas opóźnienia, t - czas, λ - parametr okna Gaussa [8-11].

Funkcja okna jest pikiem Gaussa opisywanym równaniem:

$$s(t) = \exp\left\{-\frac{\lambda}{2}(\tau-t)^2\right\} \quad (24)$$

Parametr okna Gaussa (λ) określony jest równaniem:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma^2(t)} = \sigma^2(\omega) \quad (25)$$

gdzie: $\sigma^2(t)$ - odchylenie standardowe piku Gaussa w dziedzinie czasu, $\sigma^2(\omega)$ - odchylenie standardowe piku Gaussa w dziedzinie częstotliwości.

Jak wynika z równania wyraźnie widać, że parametr okna Gaussa związany jest z rozdzielczością czasową i częstotliwościową. Z zależności (3) wynika jednoznacznie, że zwiększenie rozdzielczości częstotliwościowej pociąga za sobą pogorszenie selektywności czasowej. Odwrotnie, polepszenie selektywności czasowej pociąga za sobą pogorszenie rozdzielczości częstotliwościowej. Iloczyn odchylenia standardowego w dziedzinie czasu i odchylenia standardowego w dziedzinie częstotliwości dany jest przez nierówność:

$$\sigma^2(t)\sigma^2(\omega) \geq \frac{1}{2} \quad (26)$$

Zależność ta nazywana jest prawem niepewności. Parametr okna Gausa wpływa na możliwość analizy sygnału niestacjonarnego w dziedzinie czasu, co stanowi istotną zaletę w stosunku do pomiarów impedancyjnych. Dzięki przeprowadzonej analizie jest możliwe uzyskiwanie chwilowych widm impedancyjnych, których ilość zależy od długości czasu pomiaru i wielkości okna analizującego. Wielkość okna analizującego wynika z niepewności czasowo-częstotliwościowej. Przemieszczając okno i powtarzając procedury analizy poprzez cały zapis, otrzymuje się zestaw chwilowych widm impedancyjnych. Jeżeli badany układ zmienia swoje właściwości w czasie, wykonywane badania odzwierciedlają dynamikę badanego procesu. W ten sposób może zostać otrzymana pełna charakterystyka impedancyjna badanego układu w czasie [56].

Metodyka analizy w trakcie prac nad rozwojem metody uległa częściowej zmianie. Dla analizy stosuje się aktualnie Krótkoczasową Transformatę Fouriera (STFT z ang. Short-time Fourier Transformation) [66].

Przekształcenie STFT bazuje na następującej koncepcji. Fragment sygnału jest wycinany z analizowanego zapisu przy użyciu funkcji okna i w następnym kroku ten fragment jest poddawany transformacie Fouriera. Okno analizujące jest przesuwane równomiernie wzdłuż całego zakresu czasu analizowanego sygnału. Stosowane rozwiązanie jest bardzo podobne do transformaty Gabora. Obliczanie Krótkoczasowej Transformaty Fouriera dla każdego segmentu czasu wyciętego z analizowanego przedziału powoduje powstanie widma w połączonej dziedzinie czasowo-częstotliwościowej. Jednoczesna transformacja STFT potencjałowego sygnału pobudzającego i odpowiedzi prądowej umożliwia określenie impedancji dla badanego układu elektrochemicznego [64-65]. Rosvall, Honeychurch, Elton i Bond [67] zajmowali się również Zastosowaniem techniki STFT w badaniach elektrochemicznych. STFT jest definiowane jako transformata Fouriera wstępnie podzielonego długością czasowo przesuniętego okna analizującego. STFT reprezentuje lokalne widmo sygnału wokół analizowanego czasu.

Pomiar DEIS jak EIS można realizować w warunkach potencjostatycznych. Zmienny sygnał pobudzający można zsumować ze stałą polaryzacją anodową lub katodową układu badanego. Możliwe jest także realizowanie pomiaru w warunkach stacjonarnych, czyli na bazie potencjału jaki jest mierzony przed pomiarem w warunkach układu otwartego. Pomiar DEIS umożliwia pomiar nie tylko w warunkach stacjonarnych. Możliwa jest realizacja pomiaru potencjodynamicznego w trakcie pomiaru DEIS [67-70]. Wynika to, właśnie z możliwości realizacji pomiarów

niestacjonarnych. Przy takim podejściu możliwa jest realizacja badań o znacznie większym zakresie możliwości.

Efektom zastosowania metody DEIS w badaniach elektrochemicznych, możliwe było wykonywanie pomiarów impedancyjnych gdzie nie było to możliwe z uwagi na niestacjonarność procesów. Do licznych przykładów należą:

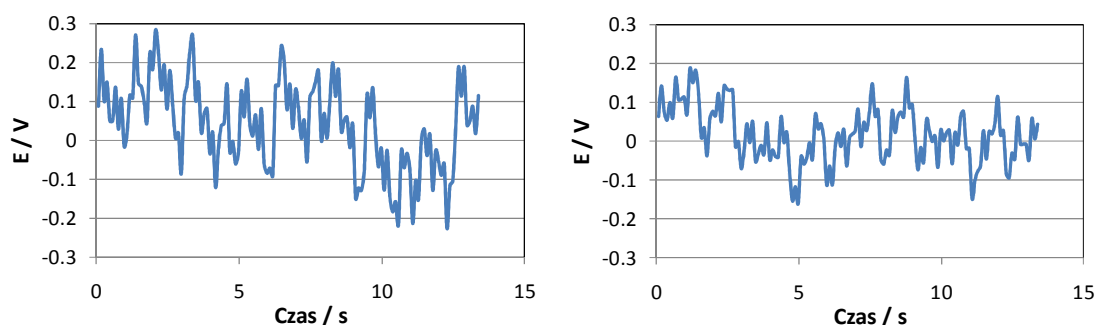
- Badania chwilowych charakterystyk impedancyjnych procesu pęknięcia warstw pasywnych. Parametry elektrochemiczne otrzymane z widm impedancyjnych wprowadzają nowe informacje o zmianach we właściwościach warstwy pasywnej w warunkach dynamicznych [71-75].
- Badania procesu korozji wżerowej, zarówno procesów inicjacyjnych jak i procesu propagacji wżerów. Metoda DEIS pozwoliła na pełną charakterystykę procesu [70,76-77].
- Badania mechanizmu elektrochemicznych reakcji oscylacyjnych, charakteryzujących się znaczną zmianą dynamiki w czasie [78-80].
- Badania powierzchniowego efektu Portevin–Le Chatelier powstającego podczas procesu rozciągania mechanicznego stopów aluminium. Wykorzystanie metody DEIS pozwoliło na charakterystykę oceny zmian właściwości mechanicznych materiału na bazie pomiarów DEIS dynamicznie zmieniającej się powierzchni rozciąganej elektrody badanej [81-84].
- Badania procesów ładowania i rozładowania akumulatorów oraz ogniw paliwowych. Pomiary umożliwiły wykonywać ocenę stanu technicznego ogniwa metodą on-line [85-86].
- Badania procesów korozji międzykrystalicznej w formie pomiarów DEIS włącznie z pomiarem potencjodynamicznym. Wykonywanie badań krzywej aktywacyjnej i reaktywacyjnej pozwoliły na badania mechanizmu korozji międzykrystalicznej [68-69].
- Badania procesów korozji kawitacyjnej. Wykonywanie pomiarów DEIS w trakcie zachodzenia procesu kawitacji, pozwoliły na analizę warunków powierzchniowych procesu oraz analizę mechanizmu [87].
- Badania sprzężonych z mikroskopią AFM mikrostruktur stopów metali, pozwalających na uzyskiwanie znacznie więcej informacji o elektrochemii wtrąceń międzymetalicznych [88-89].

- Badania inhibitorów korozji, analiza mechanizmu oddziaływania oraz kinetyka procesów korozyjnych po podaniu inhibitora korozji [90-92].
- Badania zmian właściwości fizycznych powłok podczas występowania stresu temperaturowego oraz mechanicznego [93].

Mimo wielu zalet, technika DEIS posiada pewne ograniczenia, które powodują, że niektóre typy układów elektrochemicznych, mogą być stosunkowo trudne w badaniu tą techniką.

- Sygnał pobudzający metody DEIS składający się z kilkunastu lub więcej sinusoid potencjałowych stanowi sumę ich amplitud. Powoduje to, że wartość sygnału pobudzającego jest znacznie wyższa niż w metodzie EIS. Mogą wystąpić warunki przekroczenia liniowości badanego układu wraz z powstawaniem odpowiedzi prądowej układu zawierającej elementy harmoniczne. W przypadku, kiedy częstotliwości poszczególnych sinusoid odpowiedzi nakładają się na elementy harmoniczne, może wystąpić znaczny wzrost amplitudy prądowej poszczególnych sygnałów. W tych warunkach pomiary mogą być obciążone dużym błędem. Istnieje możliwość częściowego wyeliminowania tych niedogodności, poprzez optymalizację sygnału pobudzającego:
 - Możliwy jest specyfikowany dobór poszczególnych częstotliwości w paczce, w taki sposób, aby ewentualne harmoniczne nie nakładały się na nie. Najprostszą metodą jest wybór częstotliwości jako liczb pierwszych. W takich warunkach harmoniczne drugiego, trzeciego i czwartego stopnia nigdy nie nałożą się na częstotliwości pomiarowe. W przypadku stosowania stosunkowo wąskiego okna analizującego w dziedzinie częstotliwości sygnał harmoniczny nie zostanie pobrany do analizy (nie zostanie wycięty z sygnału odpowiedzi).
 - Możliwy jest także specyfikowany dobór amplitud poszczególnych w paczce sinusoid. Typowa procedura pomiaru EIS narzuca stałą wartość amplitudy każdej generowanej częstotliwości. Wartość ta jednak nie musi być stała, bowiem różna jest odpowiedź układu w zależności od generowanej częstotliwości pomiarowej. W pomiarze DEIS można w sposób dowolny ustawić wartość każdej amplitudy w paczce.
 - Wartość fazy początkowej każdej amplitudy w paczce także wpływa na wartość całkowitego sygnału pobudzającego. W przypadku, gdyby

generować każdą sinusoidę dla takiej samej fazy początkowej mogą powstawać strefy znacznego wzrostu sygnału. Problem przedstawiono schematycznie na Rys. 14.



Rys. 14. Przykład optymalizacji sygnału pobudzającego. Po lewej stronie sygnał nieoptymalizowany, po prawej stronie po optymalizacji.

W przypadku, kiedy fazy początkowe sygnału pobudzającego są takie same, całkowita wartość sygnału osiąga 0,28V, po optymalizacji wartość jest niższa i osiąga wartość 0,22V (Rys. 14). Przykład parametrów sygnału pobudzającego składającego się z paczki 25 sinusoid przedstawiono w Tab. 1.

Tabela 1. Przykład sygnału pobudzającego pomiaru DEIS składającego się z paczki 25 sinusoid

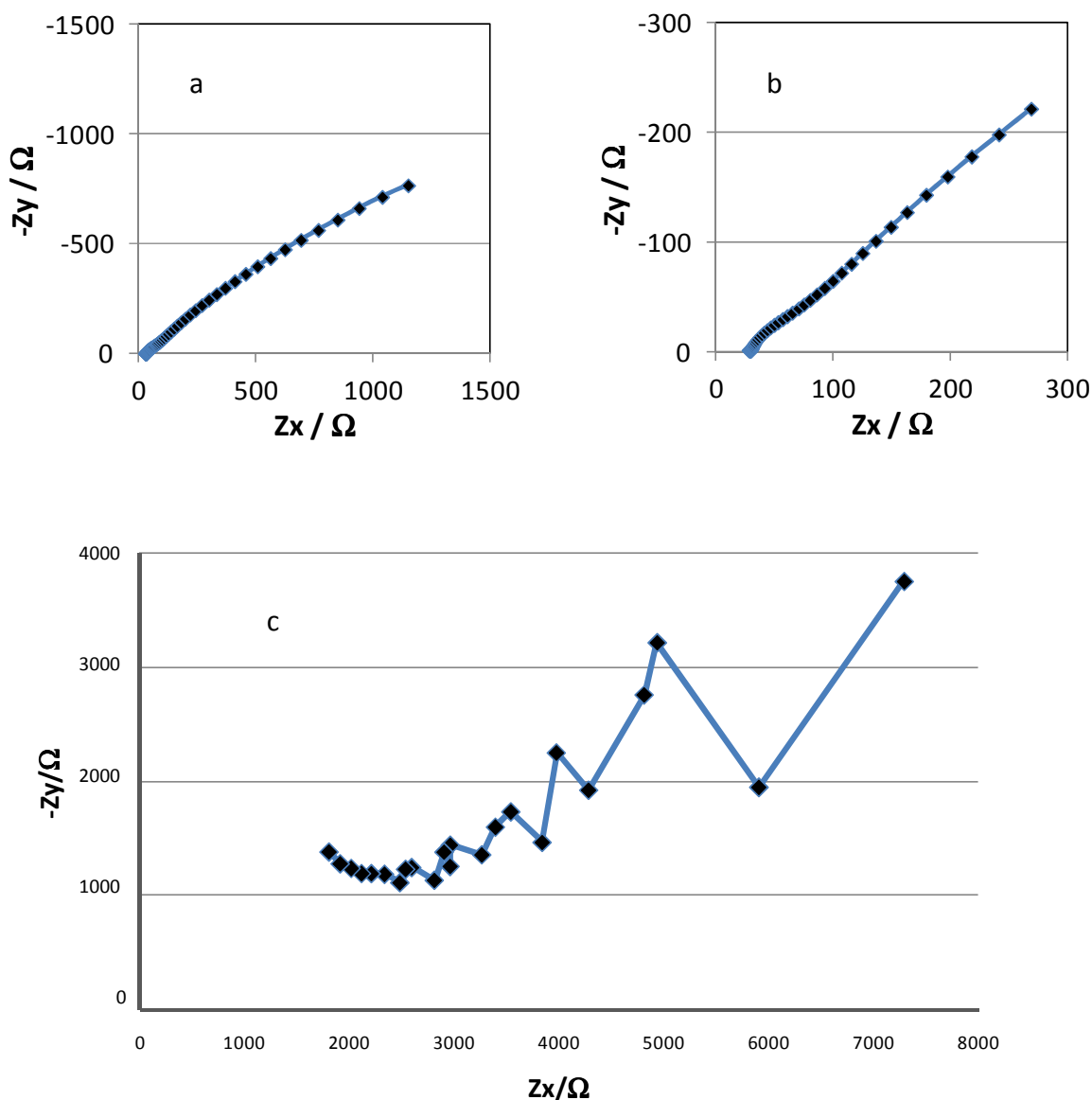
| Częstotliwość / Hz | Faza początkowa | Amplituda / V |
|--------------------|-----------------|---------------|
| 0.9 | 256 | 0.005 |
| 1.6 | 343 | 0.005 |
| 2 | 157 | 0.005 |
| 4 | 187 | 0.005 |
| 5 | 101 | 0.005 |
| 7 | 131 | 0.005 |
| 11 | 97 | 0.005 |
| 19 | 286 | 0.005 |
| 29 | 154 | 0.005 |
| 47 | 49 | 0.005 |
| 61 | 104 | 0.005 |
| 83 | 63 | 0.005 |
| 113 | 263 | 0.005 |
| 157 | 256 | 0.005 |
| 211 | 358 | 0.005 |
| 293 | 231 | 0.005 |
| 397 | 99 | 0.004 |
| 523 | 47 | 0.004 |
| 727 | 63 | 0.004 |
| 983 | 128 | 0.004 |
| 1327 | 261 | 0.004 |
| 1811 | 286 | 0.003 |
| 2447 | 189 | 0.003 |
| 3323 | 341 | 0.003 |

- Ograniczenie zakresu częstotliwości pomiarowych. Teoretycznie jedynym ograniczeniem zakresu częstotliwości w paczce sinusoid pomiaru DEIS są możliwości techniczne karty analogowo-cyfrowej. Współcześnie maksymalna częstotliwość pomiaru DEIS wynosi 50-100kHz. Wartość ta zbliżona jest do możliwości pomiaru EIS. Mimo że najniższe częstotliwości w paczce nie są ograniczone, jednakże nie stosuje się niższych wartości niż około 1Hz. Wynika to faktu, że wraz ze spadkiem częstotliwości wydłuża się czas pomiaru, co wymaga wydłużenia okna analizującego. W omawianym przypadku granica



stacjonarności badanego układu wynosi około 1s. W przypadku szybszych zmian, pomiar DEIS byłby błędny z uwagi na wystąpienie niestacjonarności szybszej niż długość okna analizującego. Tak narzucone arbitralnie ograniczenie opisuje możliwości badawcze-pomiarowe techniki DEIS.

- Ograniczony zakres pomiarowy w dziedzinie najniższych częstotliwości, powoduje, że nie wszystkie układy pomiarowe można badać za pomocą techniki DEIS. W przypadku układów pomiarowych w których analizowana stała czasowa mieści się w zakresie niskich częstotliwości, uzyskuje się chwilowe widma nie pełne, które mogą powodować występowanie błędów dopasowania elektrycznego schematu zastępczego. Na Rys. 15 przedstawiono przykład pomiaru układu stacjonarnego i niestacjonarnego.



Rys. 15. Wyniki badań stacjonarnego układu korozyjnego metodami: a) EIS (w zakresie częstotliwości od 10kHz do 0,06Hz), b) DEIS (w zakresie częstotliwości od 10kHz do 1Hz), c) wyniki badań niestacjonarnego układu korozyjnego.

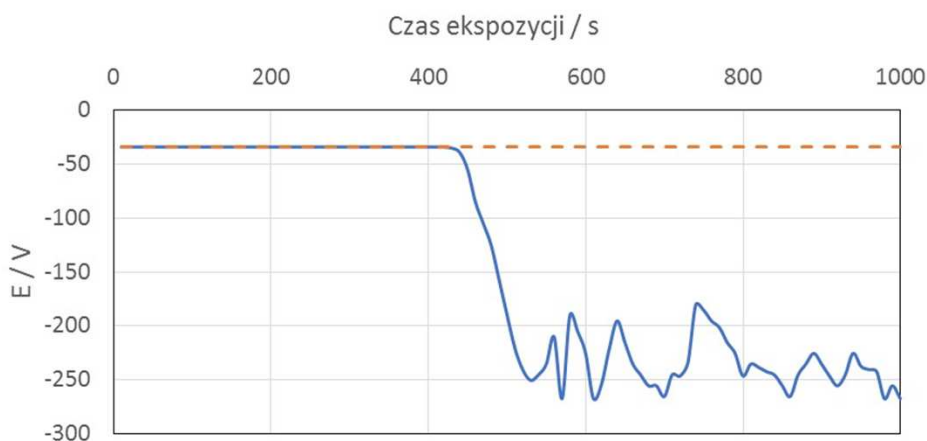
Wyniki analizy elektrycznym schematem zastępczym $R_1(Q_1(R_2(C(R_3W))))$ widm 15a) i 15b) przedstawiono w Tab. 2. Widmo przedstawione na Rys. 15c) ze względu na niezachowanie niestacjonarności podczas trwania cyklu pomiarowego nie podlega analizie.

Tabela 2. Wyniki analizy pomiarów stacjonarnych EIS ora DEIS za pomocą elektrycznego schematu zastępczego R1(Q1(R2(C(R3W))))

| R1 | Q1 (CPE) | N1 | R2 | C | R3 | W |
|-------|-----------------------|--------|-------|-----------------------|------|-----------------------|
| 28,27 | $1,722 \cdot 10^{-4}$ | 0,7379 | 85,82 | $4,057 \cdot 10^{-5}$ | 4192 | $1,049 \cdot 10^{-2}$ |
| 28.18 | $2,135 \cdot 10^{-4}$ | 0,7132 | 105 | $6,234 \cdot 10^{-5}$ | 2961 | $9,362 \cdot 10^{-3}$ |

Porównawcza analiza przedstawiono na Rys. X oraz w Tabeli X wskazuje, że wykonanie badań dla skróconego zakresu częstotliwości metodą DEIS w stosunku do badań EIS powoduje powstanie znacznego błędu oszacowania rezystancji przeniesienia ładunku. W przypadku badań procesów o większej kinetyce, błąd analizy będzie znacznie mniejszy.

- Badania DEIS posiadają ograniczenie w przypadku badań procesów elektrochemicznych podczas wykonywania niestacjonarnych długotrwałych badań w trybie potencjostatycznym. Problemy występują podczas wyraźniej niestacjonarności procesu. Przykładem mogą być badania realizowane dla potencjału stacjonarnego mierzonego przed rozpoczęciem pomiaru DEIS. Jeżeli w trakcie pomiaru DEIS nastąpi zmiana warunków mierzonego układu, narzucony potencjał w badaniach nie jest już potencjałem stacjonarnym, ale potencjałem polaryzacyjnym. Wyjaśnienie przedstawiono na Rys. 16.



Rys. 16. Wykres potencjału stacjonarnego stali typu 1.4301 eksponowanej w środowisku 0,05% FeCl₃ – wykres niebieski, warunki pomiaru DEIS – wykres pomarańczowy, linia przerywana.

Przykład na Rys. 16 jest rejestracją potencjału stacjonarnego badanej stali typu 1.4301 w środowisku 0,05% FeCl₃. Początkowo stal znajduje się w stanie pasywnym i potencjał wynosi -34mV względem elektrody Ag/AgCl, około 450s ekspozycji zapoczątkowany został proces korozji wżerowej, co spowodowało spadek potencjału o około 200mV. Gdyby dla tego układu wykonywać pomiar DEIS, podczas zapoczątkowania procesu korozji wżerowej, badany układ pomiarowy byłby polaryzowany o około 200mV (zmiana potencjału stacjonarnego). W wyniku tej polaryzacji nastąpiłaby znacząca zmiana warunków elektrochemicznych (Rys. 15c.). Rozwiązaniem tego problemu jest realizacja pomiaru w trybie galwanostatycznym.

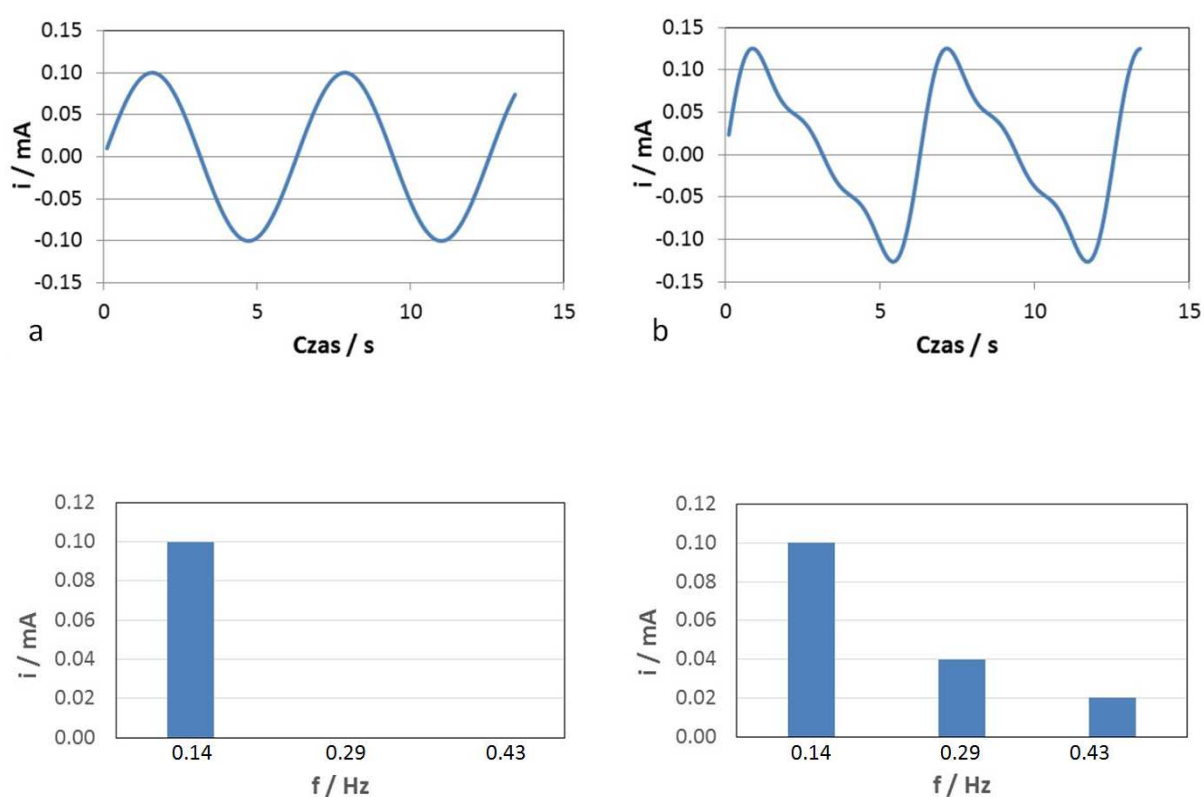
- Pomiar DEIS wymaga stosunkowo drogiej i skomplikowanej aparatury pomiarowej. Zwykle głównym elementem pomiarowym jest karta analogowo-cyfrowa. W celu uzyskania szerokiego spektrum pomiarowego w dziedzinie wysokich częstotliwości konieczne jest zastosowanie karty o wysokiej szybkości próbkowania. Pomiar DEIS można wykonywać w sposób ciągły w zakresie jednej dekady prądowej. Oznacza to, że przed rozpoczęciem eksperymentu należy oszacować w jakim zakresie będzie się zmieniał prądowy sygnał odpowiedzi. W przypadku znacznych zmian prądu w trakcie pomiaru możliwe jest uzyskiwanie niedokładnych wyników w zakresie niskich wartości prądowych. W tym celu należy stosować karty pomiarowej o bardzo wysokiej rozdzielczości (zwykle ponad 21 bitowe). Te wymagania sprzętowe znacząco podnoszą koszty budowy systemu pomiarowego. Do pomiarów niezbędne jest stosowanie potencjostatu, który musi być dedykowany do pomiarów DEIS, z uwagi na znaczne wymagania sprzętowe. W tym przypadku potencjostat musi charakteryzować się dużą szybkością reakcji na wysokie częstotliwości sygnałów próbkowania. W przypadku realizacji pomiaru długotrwałego pliki pomiarowe w których zapisywany jest sygnał potencjałowy i prądowy są bardzo obszerne, to powoduje, że komputer sterujący pomiarami, również musi mieć odpowiednie parametry. Rozwój technologiczny urządzeń pomiarowych jaki można zaobserwować w ciągu ostatnich 20 lat powoduje, że możliwości wykonywania pomiarów techniką DEIS są coraz większe. Proces analizy wyników pomiaru metody DEIS jest bardzo skomplikowany. W wyniku pomiaru powstaje bardzo duża ilość widm impedancyjnych, które wymagają

analizy w wykorzystaniem elektrycznego schematu zastępczego. Nie ma aktualnie na rynku specjalistycznego programu analizującego, który pozwalałby wykonywać obliczenia dla znacznej ilości widm w sposób automatyczny. To powoduje, że proces analizy uzyskiwanych widm (których ilość często jest na poziomie tysięcy) trwa znacznie dłużej niż czas prowadzenia pomiarów.

- Klasyczne badania DEIS posiadają niską użyteczność w kwestii monitorowania korozji, bowiem występują podobne problemy jak w przypadku pomiaru LPR i EIS. W wyniku realizacji pomiaru możliwe jest wyznaczenie rezystancji przeniesienia ładunku, jednakże brak możliwości wyznaczenia współczynników Tafela, powoduje, że trudno jest wyznaczyć stosunkowo dokładnie szybkość korozji. Uwzględniając znaczne skomplikowanie metodyki pomiarowej oraz analizy, stosowanie metody DEIS z wariantem potencjostatycznym nie wydaje się użyteczne w monitorowaniu korozji.

2.4. METODA ANALIZY HARMONICZNEJ W MONITOROWANIU KOROZJI (HA)

Metoda analizy harmoniczej jest metodą pomiarową zbliżoną do metody spektroskopii impedancyjnej. W latach 60 ubiegłego wieku stwierdzono występowanie zjawiska zwanego zniekształceniem Faradajowskim (Faradaic Distortion) podczas pobudzania sygnałem sinusoidalnym o dość wysokiej amplitudzie układów elektrochemicznych [94]. Prądowy sygnał odpowiedzi wyraźnie się różni się kompozycją częstotliwościową od sygnału pobudzającego [95-99]. Przykład tego zjawiska przedstawiono na Rys. 17.



Rys. 17. Sygnał odpowiedzi z pomiarów z wykorzystaniem sygnału pobudzenia sinusoidalnego: a) dla pomiarów w zakresie liniowym, b) w zakresie nieliniowym.

Na Rys. 17. przedstawiono przykład realizacji pomiaru elektrochemicznego w którym pobudzeniem jest sinusoidalny sygnał napięciowy. Na Rys. 17a. Amplituda sygnału pobudzającego była stosunkowo niska – 10mV (w zakresie liniowości układu – Rys. 17). Prądowy sygnał odpowiedzi ma również charakterystykę sinusoidalną co jest widoczne na Rys. 17a. Analiza sygnału wskazuje na występowanie jednej funkcji

sinusoidalnej o częstotliwości 0,14Hz. Takie właśnie warunki pomiaru występują w metodzie EIS. Na Rys. 17b. amplituda sygnału pobudzającego wynosiła 80mV. Wartość przekracza zakres liniowości układu, co powoduje, że sygnał odpowiedzi ma charakterystykę multisinusoidalną. Przykładowy sygnał odpowiedzi składa się z trzech częstotliwości: podstawowego sygnału prądowego o częstotliwości zgodnej z sygnałem pobudzającym (0.14Hz) oraz dwóch sygnałów harmonicznnych o wyższych częstotliwościach, które są 2 lub 3 krotnością podstawowego sygnału pobudzającego. Całkowity sygnał odpowiedzi charakteryzuje się następującą kompozycją [95,96]:

$$i_f = i_0 + i_1 \sin \omega t + i_2 \cos 2\omega t + i_3 \sin 3\omega t + \dots + i_n \sin n \omega t \quad (27)$$

gdzie: i_f – prądowy sygnał odpowiedzi, i_0 – składowa stała sygnału (prąd rektyfikacji Faradajowskiej), i_1 – amplituda prądowa pierwszej harmonicznnej – częstotliwość zgodna z częstotliwością sygnału pobudzającego, i_2 , i_3 – amplituda prądowa drugiej i trzeciej harmonicznnej,

Wartości amplitud prądowych wyrażone są równaniami:

$$i_1 = 2i_k \left[i_1 \left(\frac{U_0}{\beta_a} \right) + i_1 \left(\frac{U_0}{\beta_k} \right) \right] \quad (28)$$

$$i_2 = -2i_k \left[i_2 \left(\frac{U_0}{\beta_a} \right) - i_2 \left(\frac{U_0}{\beta_k} \right) \right] \quad (29)$$

$$i_3 = -2i_k \left[i_3 \left(\frac{U_0}{\beta_a} \right) + i_3 \left(\frac{U_0}{\beta_k} \right) \right] \quad (30)$$

gdzie: $\beta_a = b_a/2,303$, $\beta_k = b_k/2,303$, U_0 – amplituda sygnału pobudzającego,

Zależności (28-30) zostały uproszczone przez Devaya i Meszarosza do postaci [100]:

$$i_1 = i_k \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_k} \right) U_0 \quad (31)$$

$$i_2 = -i_k \left(\frac{1}{\beta_a^2} + \frac{1}{\beta_k^2} \right) \frac{U_0^2}{4} \quad (32)$$

$$i_3 = -i_k \left(\frac{1}{\beta_a^3} + \frac{1}{\beta_k^3} \right) \frac{U_0^3}{24} \quad (33)$$

Devay i Meszarosz zaproponowali także metodę wyznaczenie szybkości i korozji oraz współczynników Tafela [100]:

$$i_k = \frac{i_1^2}{\sqrt{48} \sqrt{2i_1 i_3 - i_2^2}} \quad (34)$$



$$\frac{1}{b_{a,k}} = \frac{1}{4.6U_0} \left(\frac{i_1}{i_{corr}} \pm 4 \frac{i_2}{i_1} \right) \quad (35)$$

Zależności (34-35) zostały modyfikowane przez Diarda i innych uwzględniając wartości dla trzeciej harmonicznej [96]:

$$i_k = \frac{(i_1 + 3i_3)^2}{[4\sqrt{3}|2(i_1 + 3i_3)i_3 + i_2^2|^{1/2}]} \quad (36)$$

$$\frac{1}{b_{a,c}} = \frac{1}{4.6U_0} \left(\frac{i_1 + 3i_3}{i_{corr}} \pm 4 \frac{i_2}{i_1 + 3i_3} \right) \quad (37)$$

Należy zwrócić uwagę, że w metodzie analizy harmoniczej, można obliczyć prąd korozyjny bez konieczności wyznaczania współczynników Tafela. Jest to duża zaleta tej metody, bowiem w przypadku pomiarów polaryzacji liniowej, spektroskopii impedancyjnej oraz metody DEIS do wyznaczenia wartości prądu korozyjnego wymagana jest znajomość współczynników Tafela, które trzeba wyznaczać na bazie oddzielnych pomiarów. Ponadto metoda analizy harmoniczej pozwala także wyznaczyć wartość współczynników Tafela w sposób niezależny.

Pomiar metodą analizy harmoniczej jest częściowo zbliżony do pomiarów impedancyjnych. Generowany jest potencjałowy sygnał pobudzający w formie jednej częstotliwości o amplitudzie znacznie wyższej (który mieści się w zakresie nieliniowości - równanie Butlera-Volmera) niż w przypadku pomiaru impedancyjnego,. W badaniach analizy harmoniczej stosuje się tylko jedną częstotliwość sygnału pobudzającego, co stanowi różnicę w stosunku do pomiarów impedancyjnych metodą FRA. Ta istotna różnica wpływa na ważny aspekt badawczy, a mianowicie można techniką analizy harmoniczej badać procesy niestacjonarne, bowiem w wyniku występowania zmian układu, ulegną także zmianie amplitudy sygnałów harmoniczych. Częstotliwość generowanej sinusoidy w technice analizy harmoniczej, powinna być starannie dobierana w oparciu o znajomość całej charakterystyki impedancyjnej badanego układu. Analizując wykres Nyquista pomiaru impedancyjnego, częstotliwość pomiarowa powinna być szacowana na podstawie warunków, dla których część urojona impedancji powinna stanowić mniej niż 10% impedancji rzeczywistej [101]. Ponadto, wartość impedancji badanej elektrody nie powinna się w sposób istotny różnić się od rezystancji polaryzacyjnej [93]. Wartość amplitudy sygnału pobudzającego (U_0),



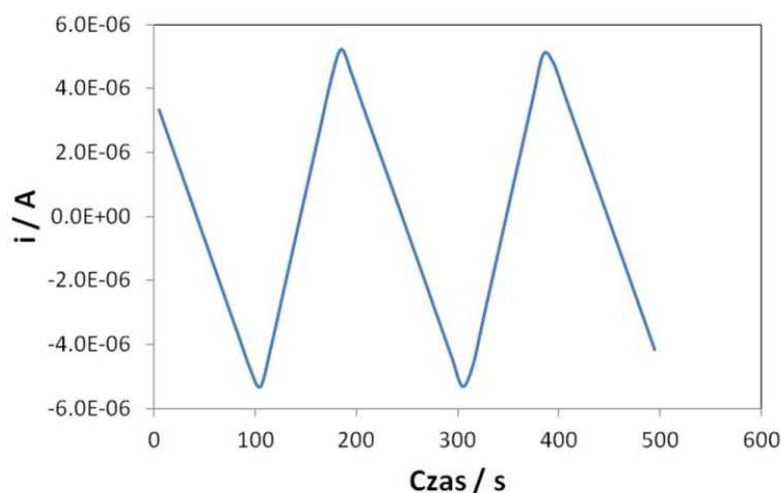
powinna utrzymywać warunki stacjonarności układu, dodatkowo zapewniając odpowiednią (mierzalną) wartość amplitudy drugiej i trzeciej częstotliwości harmonicznej [93]. Sugerowana wartość amplitudy (U_0) powinna wynosić połowę wartości współczynnika Tafela ($\beta/2$ – anodowy lub katodowy o najmniejszej wartości).

Metoda analizy harmoniczej początkowo została zastosowana do badań szybkości korozji stali niestopowej w środowiskach kwaśnych i obojętnych [95,99,100]. Badania wykazały, że przy częstotliwości pomiarowej 10mHz, wyniki szybkości korozji były zgodne z techniką impedancyjną przy wykorzystaniu współczynnika Tafela z badań polaryzacyjnych. Bardzo dobrą zgodność wyników szybkości korozji metody analizy harmoniczej z metodą ekstrapolacji krzywych Tafela osiągnięto także w badaniach polianiliny jako inhibitora korozji w środowisku kwasu solnego [102,103]. Częstotliwość sygnału pobudzającego wynosiła 10mHz natomiast jego amplituda tylko 5mV. Dużą zgodność wyników szybkości korozji metody LPR oraz analizy harmoniczej uzyskano w badaniach inhibitorów korozji w środowisku wodnym zawierającym CO_2 [104]. W tego typu badaniach częstotliwość sygnału pobudzającego wynosiła 100mHz natomiast jego amplituda 30mV. Prowadzono również badania korozyjne zbrojenia betonu w środowisku cieczy porowej [105,106]. Uzyskano zgodność z wynikami metody LPR oraz grawimetrycznej, przy $f=100-150mHz$ oraz $U_0=10mV$. Technika analizy harmoniczej była również wykorzystywana w badaniach szybkości korozji podczas występowania naprężeń rozciągających [107]. Wykonywano także badania z wykorzystaniem techniki analizy harmoniczej w celu wyznaczenia współczynników Tafela wykorzystywanych w monitorowaniu szybkości korozji metodą LPR [108]. W dalszym ciągu prowadzi się badania w kierunku ulepszenia metod analizy uzyskiwanych wyników pomiarowych. Nowym trendem jest stosowanie metod matematycznych w dziedzinie analizy czasowo-częstotliwościowych [109-111].

Mimo wielu zalet omawianej metody, technika analizy harmoniczej nie może być stosowana do badania szybkości korozji w układach wodnych kontrolowanych katodowo, bowiem w przypadku występowania kontroli katodowej nie występują harmoniczne drugiego i trzeciego rzędu. To powoduje, że nie można wyznaczyć szybkości korozji oraz współczynników Tafela. Ta istotna wada tej metody w dużym stopniu eliminuje ją w zastosowaniu przemysłowym. Stąd też liczne doniesienia literaturowe wskazują na tylko laboratoryjne zastosowanie tej metody pomiaru.

2.5. METODA GALWANODYNAMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ (GDEIS) W MONITOROWANIU KOROZJI

Metoda galwanodynamicznej spektroskopii (GDEIS) impedancyjnej została zaprojektowana w celu realizacji monitorowania korozji metalowych materiałów konstrukcyjnych w układach wodnych. Metodyka pomiarowa została zaadoptowana z metody dynamicznej spektroskopii impedancyjnej (DEIS) [62-65]. Sposób realizacji pomiaru oraz analiza wyników eksperymentalnych znacząco różni się w stosunku do metody DEIS. W przypadku zachodzących procesów korozyjnych w układach wodnych podstawowym problemem pomiarowym jest nieodwracalność i niestacjonarność. Metoda DEIS pozwala wykonywanie pomiarów elektrochemicznych układów niestacjonarnych, jednakże tylko w warunkach, w których potencjał układu otwartego jest niezmienny w czasie. W przypadku kiedy potencjał korozyjny ulega zmianie w czasie, realizowany pomiar DEIS powoduje polaryzowanie układu (problem omówiono w rozdziale 2.3). W związku z tym koncepcja realizacji pomiaru uległa odwróceniu. W tym przypadku pomiar dynamicznej spektroskopii impedancyjnej realizowany jest w warunkach galwanodynamicznych. Sygnał pobudzający jest w formie prądowej paczki sinusoid a rejestrowany jest napięciowy sygnał odpowiedzi układu. Wartość prądowych amplitud poszczególnych sinusoid w paczce dopierany jest na takiej samej zasadzie jak w pomiarze DEIS. Pomiar GDEIS jest sprzężony z metodą LPR w tym przypadku na prądowy sygnał stały pobudzenia nakładana jest trójkątna charakterystyka zmienna w czasie. Na Rys. 18 przedstawiono przykładowy sygnał trójkątny pobudzający badany układ.

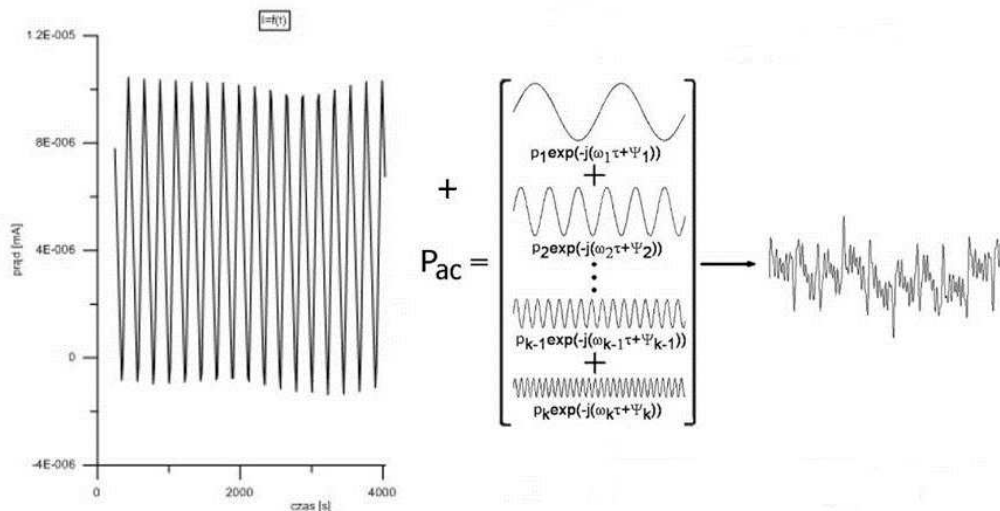


Rys. 18. Przykładowa charakterystyka sygnału pobudzającego metody GDEIS (składowa zmienna jest sumowana z przebiegiem zaznaczonym na wykresie)

Przedstawiona charakterystyka reprezentuje warunki pomiaru LPR wykonywanego w warunkach galwanodynamicznych. Pomiar realizowany jest dla niskiej wartości prądu stałego w celu zachowania liniowości pomiaru warunkującego analizę szybkości korozji w oparciu o metodę Sterna – Geary’ego [25,27-28]. Ta dodatkowa zaimplementowana technika pomiarowa pozwala na wyznaczenie szybkości korozji, jednocześnie dwoma niezależnymi technikami badawczymi w tym samym w oparciu o:

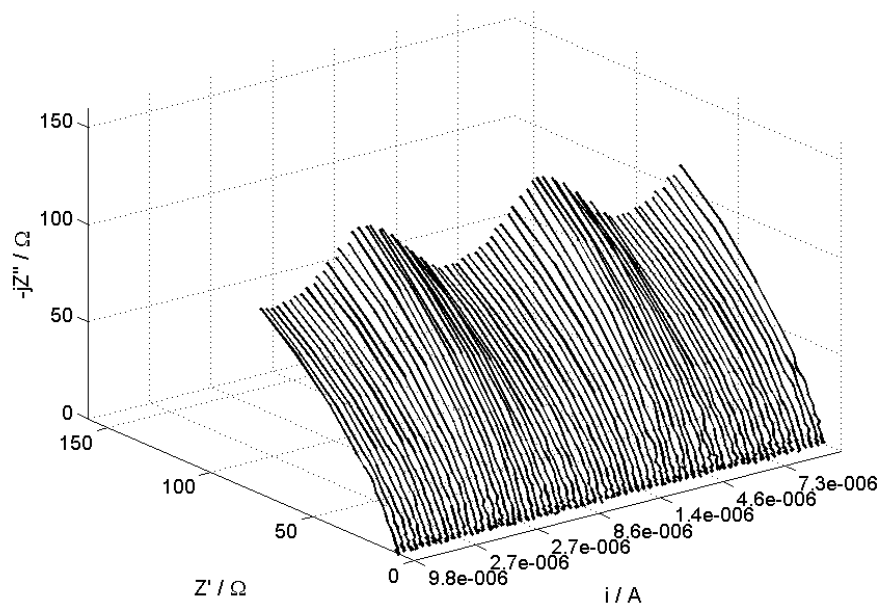
- technikę LPR
- technikę GDEIS

Sygnał pobudzający w metodzie GDEIS jest sumą polaryzacji galwanodynamicznej oraz zmiennego pobudzenia za pomocą paczki sinusoid. Przykład kompozycji sygnału przedstawiono na Rys. 19.



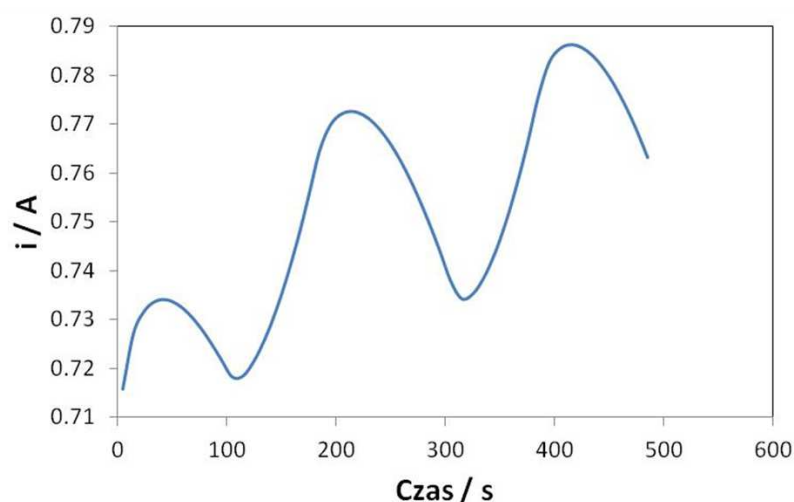
Rys. 19. Kompozycja sygnału pobudzającego metody GDEIS.

Sygnal odpowiedzi stanowi także sumę paczki potencjałowej sinusoid z potencjodynamiczną charakterystyką układu. Przykładowy rejestr impedancyjny metody GDEIS po analizie STFT przedstawiono na Rys. 20.



Rys. 20. Impedancjogram metody GDEIS po analizie za pomocą STFT.

Widma impedancyjne przedstawiono na Rys. 20. ulegają dynamicznym zmianom. Zmiana przebiegu wynika z charakterystyki nałożonego sygnału galwanodynamicznego (warunki pomiaru LPR). Odfiltrowany sygnał odpowiedzi badanego układu stanowi rejestr potencjału w funkcji czasu, przykładowy rejestr przedstawiono na Rys. 21.



Rys. 21. Przykład odfiltrowanego sygnału odpowiedzi od rejestru zmiennie napięciowego metody GDEIS.

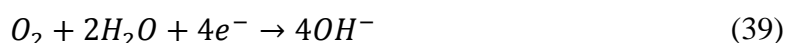
Przedstawiony przykład na Rys. 21. wskazuje, że metoda GDEIS umożliwia pomiary w warunkach niestacjonarnych, zarówno w których szybkość korozji zmienia się w czasie ale także potencjał układu otwartego nie jest stabilny w czasie.

Metodyka wyznaczania szybkości korozji w oparciu o metodę GDEIS została opracowana przy założeniu, że proces korozyjny większości środowisk wodnych zachodzi o tzw. kontrolę dyfuzyjną, co znaczy, że szybkość korozji jest ograniczona przez wolniej zachodzącą reakcję (w tym przypadku reakcję katodową).

Zachodząca reakcja utleniania żelaza (anodowa) w środowisku wodnym ma postać:



Natomiast reakcja redukcji tlenu (katodowa):



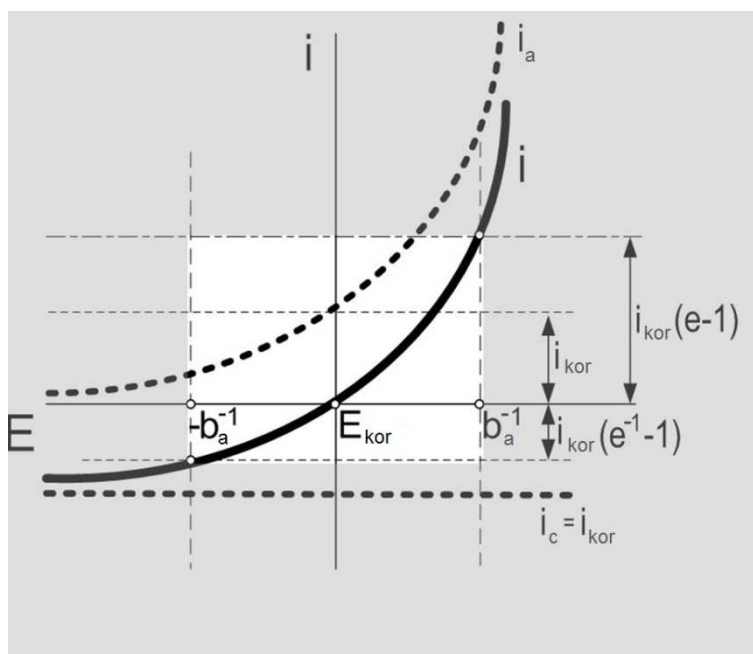
Proces anodowego utleniania żelaza kontrolowany jest aktywacyjnie. Zatem prąd anodowy opisany jest zależnością eksponentialną:

$$i_A(E) = i_{kor} [\exp b_A (E - E_{kor})] \quad (40)$$

Prąd redukcji tlenu jest natomiast kontrolowany dyfuzyjnie. Dlatego graniczny prąd dyfuzyjny równy jest prądowi korozyjnemu:

$$i_C(E) = i_{kor} \quad (41)$$

W pobliżu potencjału korozyjnego zależność prądu stałego od potencjału przedstawiona jest na Rys. 22.



Rys. 22. Warunki elektrochemiczne reakcji korozyjnej w środowisku wodnym podczas kontroli dyfuzyjnej (Zależność prądu stałego od potencjału w pobliżu potencjału korozyjnego).

W otoczeniu potencjału korozyjnego wypadkowy prąd stały jest równy:

$$i(E) = i_A(E) - i_C(E) = i_{kor} [\exp b_A (E - E_{kor}) - 1] \quad (42)$$

W konsekwencji rezystancja polaryzacyjna ściśle związana jest z prądem stałym przez zależność:

$$\frac{di(E)}{dE} = \frac{1}{R_p} = b_A i_{kor} [\exp b_A (E - E_{kor})] = b_A i(E) + b_A i_{kor} \quad (43)$$

Równanie to jest podstawą wyznaczania prądu korozyjnego i_{CORR} oraz anodowego współczynnika b_A

Dla procesu korozyjnego przebiegającego w warunkach kontroli dyfuzyjnej reakcji redukcji pochodna prądu katodowego względem potencjału jest równa zero. Prąd katodowy nie zależy od potencjału dlatego nie wpływa na wielkość pochodnej $\frac{di(E)}{dE}$.

$$\frac{di(E)}{dE} = \frac{di_A(E)}{dE} = \frac{1}{R_{CT}^A} \quad (44)$$

Z przyjętego modelu wynika, że rezystancja przeniesienia ładunku procesu anodowego jest równa rezystancji polaryzacyjnej.

Zależność odwrotności rezystancji polaryzacyjnej jest liniową funkcją prądu. Współczynnik nachylenia tej zależności jest równy wartości współczynnika anodowego b_A . Intercept jest iloczynem prądu korozyjnego i współczynnika anodowego.

Jednoczesny pomiar impedancji i potencjału w funkcji prądu stałego pozwala wyznaczyć wyprowadzona zależność.

Wyznaczenie zależności rezystancji przeniesienia ładunku procesu anodowego od prądu stałego można przeprowadzić także bezpośrednio w warunkach potencjodynamicznych. Oba warianty pomiarowe są możliwe.

Reasumując kompleksowy pomiar GDEIS pozwala na wyznaczenie rezystancji przeniesienia ładunku za pomocą techniki LPR oraz na podstawie uzyskiwanych widm impedancyjnych.

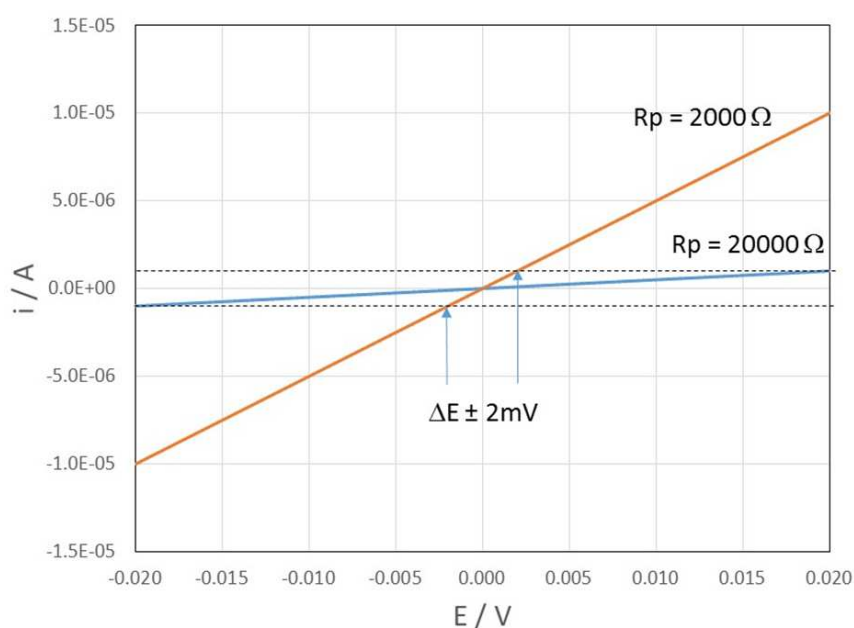
Metoda GDEIS charakteryzuje się następującymi zaletami:

- Możliwość wyznaczenia szybkości korozji bez konieczności oszacowywania lub wyliczania z innych pomiarów współczynników Tafela.
- Możliwość wyznaczania szybkości korozji z dwóch technik pomiarowych wykonywanych podczas jednego pomiaru symultanicznie.
- Możliwość badania niestacjonarnych układów elektrochemicznych.

- Możliwość badania układów w których potencjał układu otwartego jest niestabilny w czasie.
- Możliwość wykonywania pomiarów w sposób ciągły nie zaburzając swobodnie korodującego układu.
- Możliwość automatyzacji pomiarów w celu budowy systemów monitorowania korozji opartych o tą technikę pomiarową.

Metoda Galwanodynamicznej Spektroskopii Impedancyjnej mimo wielu zalet posiada ograniczenia i wady, do najważniejszych można zaliczyć:

- Konieczność badania układu metodami potencjodynamicznymi przed rozpoczęciem monitorowania. Generalnie stosując technikę galwanodynamiczną trudno jest określić bez znajomości układu jaki będzie efekt polaryzacyjny pomiaru galwanodynamicznego. Na Rys. 23. przedstawiono przykład takiego efektu.



Rys. 23. Przykład różnego poziomu polaryzacji dla pomiaru galwanodynamicznego

Na Rys. 23. przedstawiono dwa pomiary LPR, prosta w kolorze niebieskim przedstawia układ, w którym rezystancja polaryzacyjna wynosi 20000Ω , prosta w kolorze pomarańczowym – 2000Ω . Gdyby dla tych dwóch układów,

stosować wartość sygnału pobudzającego wynoszącego $1\mu\text{A}$, (nie sprawdzając wcześniej kinetyki tych układów) wyniki byłyby następujące:

- W przypadku, gdy $R_p = 2000\ \Omega$, amplituda sygnału odpowiedzi wynosiła by $\pm 20\text{mV}$. W tych warunkach można uznać, że wartość prądowego sygnału pobudzającego jest prawidłowa.
- W drugim przypadku, gdy $R_p = 20000\ \Omega$, amplituda sygnału odpowiedzi wynosiła by $\pm 2\text{mV}$. W tych warunkach wartość amplitudy prądowego sygnału pobudzającego byłaby zbyt mała.

Reasumując nie jest możliwe prowadzenie pomiaru techniką galwanodynamicznej spektroskopii impedancyjnej bez znajomości kinetyki badanego układu.

- Technika galwanodynamicznej spektroskopii impedancyjnej nie można badać układów o bardzo wysokiej dynamice zmian impedancji. Ma to związek z kwestią poruszaną w poprzednim punkcie. W przypadku znacznych zmian impedancji w funkcji czasu, stała narzucona wartość prądowego sygnału pobudzającego może powodować albo uzyskiwanie nieliniowej charakterystyki (zbyt wysoka wartość prądu) albo rejestrowanie błędnych lub zaszumionych rejestrów (zbyt niska wartość prądu). Problemy wynikają z faktu, że aktualnie nie jest możliwa zmiana wartości zakresu prądowego w trakcie pomiaru. W przypadku pomiarów EIS zmiana zakresu prądowego jest możliwa, bowiem wartość zakresu może być ustawiana oddzielnie dla każdej generowanej częstotliwości.
- Bardzo skomplikowany algorytm wyznaczania szybkości korozji. Ta cecha jest zbliżona do ogólnych problemów dotyczących badań metodą DEIS. Metoda analizy jest bardzo żmudna i wymaga znacznych ilości czasu.

3. CEL I ZAKRES PROWADZENIA BADAŃ

Celem wykonywanych badań w ramach pracy doktorskiej jest opracowanie metodyki pomiarowej pozwalającej na wyznaczenie szybkości korozji za pomocą metody galwanodynamicznej spektroskopii impedancyjnej (GDEIS). Zaproponowana metoda pozwala na wykonywanie badań korozyjnych w których klasyczne metody pomiarowe (polaryzacja liniowa, metoda EIS) charakteryzują się otrzymywaniem wyników ze znaczną dozą niepewności. W przypadku klasycznych metod pomiarowych występuje brak możliwości wyznaczenia parametrów zachodzącego procesu korozyjnego wyrażonego w postaci tzw. współczynników Tafela bezpośrednio podczas realizacji pomiarów. Ponadto, z uwagi na występowanie kontroli dyfuzyjnej związanej z mechanizmem depolaryzacji tlenowej obecnej w środowiskach wodnych, wyznaczone wartości współczynników Tafela charakteryzuje się obecnością znacznych błędów analizy wyników badań. Opracowana metoda nie tylko pozwala na precyzyjne prowadzenie pomiarów w warunkach kontroli dyfuzyjnej, ale podobnie jak technika DEIS umożliwia badanie elektrochemicznych układów niestacjonarnych (w których szybkość korozji zmienia się w czasie). Stwarza to warunki do konstruowania automatycznych systemów monitorowania korozji z wykorzystaniem metody GDEIS. W ramach realizacji pracy doktorskiej wykonano badania szybkości korozji za pomocą klasycznych metod pomiarowych skuteczności oddziaływania inhibitorów korozji. Analizowano wyniki badań automatycznych systemów monitorowania korozji pod kątem oceny błędów pomiarowych oraz skuteczności stosowania poszczególnych technik monitoringu. Wykonywano szereg badań szybkości korozji z wykorzystaniem techniki DEIS. Przeprowadzono badania monitorowania korozji za pomocą nowo opracowanej techniki GDEIS dla wodnych układów elektrochemicznych.

4. WYNIKI I DYSKUSJA

4.1. MONITOROWANIE SZYBKOŚCI KOROZJI STALI W WODZIE ZA POMOCĄ KLASYCZNYCH METOD POMIAROWYCH (METODY ANALITYCZNE, LPR, ER)

Celem prowadzonych badań było wykonanie badań szybkości korozji stali niestopowej w różnych wodach z ujęć powierzchniowych w celu oceny analizy skuteczności poszczególnych metod pomiarowych.

Do badań korozyjnych wytypowano próbki wody pobranych z czterech ujęć miasta Krakowa:

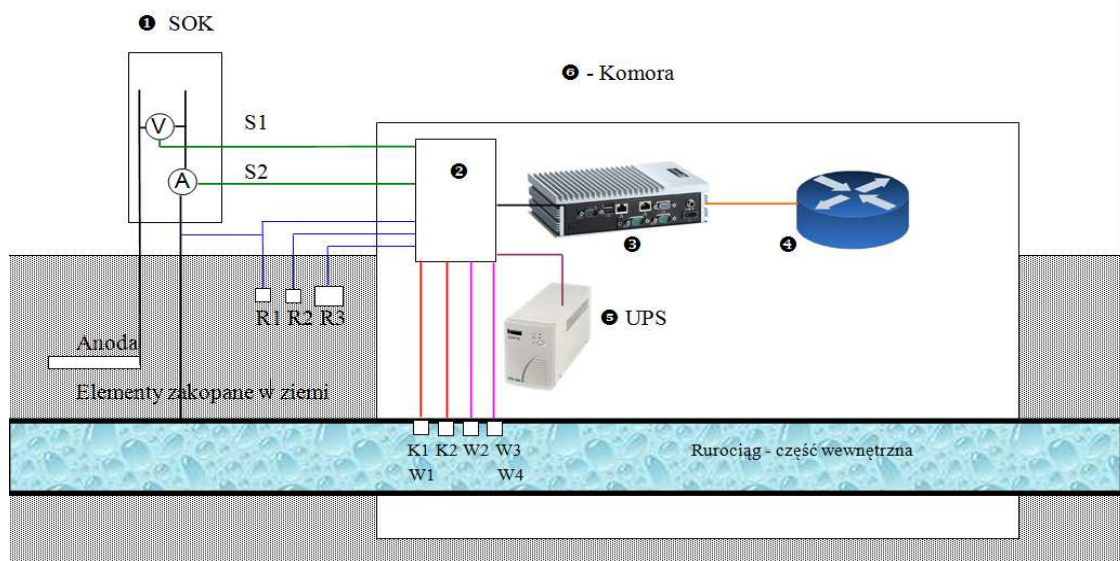
- Bielany
- Rudawa
- Dłubnia
- Raba

Przeprowadzono badania analityczne za pomocą spektrofotometru Palintest 5000.

Badania szybkości korozji przeprowadzono w oparciu o następujące techniki pomiarowe:

- pomiar elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej
- pomiar polaryzacji liniowej
- pomiar krzywych Tafela
- pomiar rezystometryczny

W wodzie eksponowane były próbki stali konstrukcyjnej S235JR (o pow. 1cm^2) w konfiguracji trójelektrodowej, wytypowane w oparciu o podobieństwo potencjałów korozyjnych. Szybkość korozji próbek monitorowana była w przeciągu około dwóch miesięcy za pomocą dwóch technik elektrochemicznych. Badania elektrochemiczne spektroskopii impedancyjnej, polaryzacji liniowej oraz Tafela wykonano z wykorzystaniem systemu do pomiarów elektrochemicznych Gamry Reference 600. Po zakończeniu badań uruchomiono system monitorowania korozji w trzech lokalizacjach. Budowa systemu monitorowania została przedstawiona na Rys. 24.



Rys. 24. Schemat budowy systemu monitorowania korozji w MPWIK Kraków. System składał się z: 1- monitorowanie pracy stacji ochrony katodowej, 2 – system sterowania monitorowaniem korozji, 3 – komputer sterujący, - 4 – bezprzewodowy system transferu danych, 5- zasilacz awaryjny.

System monitorowania korozji został opracowany i uruchomiony przez pracowników Katedry Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej. Badania w ramach realizacji tego rozdziału pracy doktorskiego polegały na zebraniu wyników pomiarowych z 500 dniowego czasu pracy systemu.

Analizowano także wyniki badań korozyjnych z systemu monitorowania korozji sieci wodociągowej Saur Neptun S.A w Gdańsku. Woda w sieci miejskiej jest agresywna korozyjnie w związku z tym zbudowano system dozowania inhibitora korozji w ramach inwestycji przez spółkę Saur Neptun S.A. Instalację dozowania inhibitora korozji przedstawiono na Rys. 25.



Rys. 25. Instalacja dozowania inhibitora korozji do wody sieci wodociągowej miasta Gdańsk.

Jako inhibitor korozji zastosowano polifosforan wapnia. w celu ograniczenia procesów korozyjnych poprzez tworzenie warstwy ochronnej, zahamowania rozwoju bakterii, stabilizacji osadów oraz ograniczenia występowania brunatnego zabarwienia wody na skutek obecności jonów żelaza (III). Polifosforan wapnia reaguje w środowisku wodnym z rozpuszczonym dwutlenkiem węgla prowadząc do powstania węglanu wapnia, który powoduje powstanie szczelnej i stabilnej warstwy ochronnej. Zastosowanie fosforanów w ilościach mniejszych niż stechiometryczne zapobiega ponadto nadmiernemu wytrącaniu się węglanu wapnia. Istotne jest właściwe ustalenie dawki inhibitora aby z jednej strony ograniczyć szybkość procesów korozyjnych a z drugiej strony nie wywoływać powstawania zbyt dużych ilości osadów zbudowanych z węglanu wapnia. Badania wykazały, że nawet dodatek polifosforanów na poziomie 0,5ppm w znaczącym stopniu obniża skłonność do powstawania osadów. Ustalono, także, że optymalna dawka inhibitora korozji powinna być na poziomie 5ppm. Szybkość korozji stali w trakcie dozowania inhibitorów korozji badano za pomocą automatycznego systemu monitorowania korozji. System pomiarowy jest zbliżony konstrukcyjnie do systemu w MPWIK Kraków. W ramach realizacji pracy doktorskiej

analizowano wyniki badań systemu monitorowania korozji sieci wodociągowej miasta Gdańsk.

Wyniki badań analitycznych badanych próbek wody MPWIK Kraków przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badań analitycznych badanych próbek wody:

| Parametr badany | Jednostka | Bielany | Rudawa | Dłubnia | Raba |
|---------------------|--------------------------------------|---------|--------|---------|--------|
| Temperatura pomiaru | °C | 25,6 | 25,4 | 24,8 | 25,5 |
| pH | pH-metr CP-551 | 7,30 | 7,23 | 7,67 | 7,87 |
| Twardość | mg/dm ³ CaCO ₃ | 70 | 56 | 56 | 52 |
| Zasadowość całk. | mg/dm ³ CaCO ₃ | 188 | 183 | 233 | 103 |
| Siarczki | mg/ dm ³ | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Krzemionka | mg/ dm ³ SiO ₂ | 0,02 | 0,82 | 0,08 | 0,06 |
| Sucha pozostałość | mg/ dm ³ | 300 | 290 | 370 | 60 |
| Konduktywność | µS/cm | 0,64 | 0,55 | 0,58 | 0,31 |
| Wapń | mg/ dm ³ | 86 | 57,2 | 80 | 38,4 |
| Magnez | mg/ dm ³ | 6,4 | 6,0 | 4,8 | 5,7 |
| Azot | mg/ dm ³ | 1,3 | 1,8 | 0,58 | 0,80 |
| Miedź całk. | mg/ dm ³ | 0,20 | 0,13 | 0,20 | 0,10 |
| Potas | mg/ dm ³ | 5,3 | 3,9 | 2,4 | 6,0 |
| Azotany | mg/ dm ³ | 5,72 | 7,92 | 2,55 | 3,52 |
| Chlorki | mg/ dm ³ | 46 | 42 | 45 | 32 |
| Siarczany | mg/ dm ³ | 83 | 57 | 27 | 22 |
| Fosforany | mg/ dm ³ | 14 | 16 | 11 | 16 |
| Żelazo | mg/ dm ³ | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |
| Cynk | mg/ dm ³ | 0,12 | 0,06 | 0,05 | 0,10 |
| Wodorowęglany | mg/ dm ³ | 229,36 | 223,26 | 284,26 | 125,66 |

Uzyskane wyniki posłużyły do analizy indeksów korozyjności Langeliera i Ryznara wody.

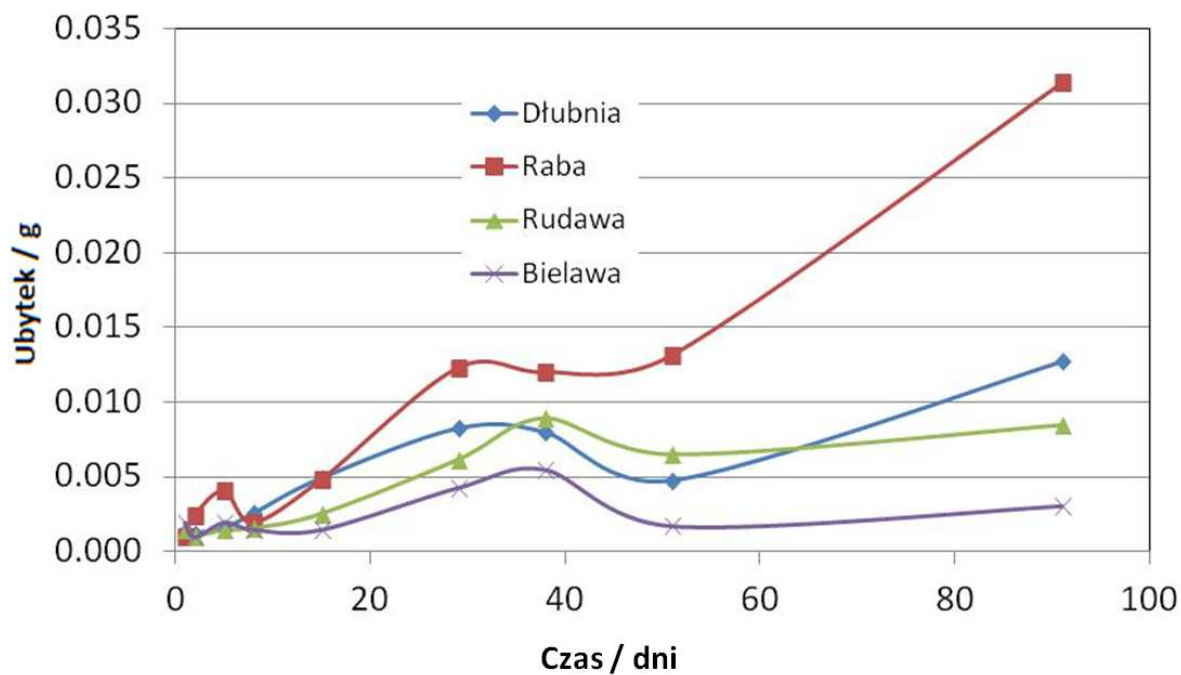
Tabela. 4. Wyniki analizy obliczeniowej pH i indeksów korozyjności wody MPWIK
Kraków w funkcji temperatury wody

| Temperatura °C | Pomiar pH | | | | Index Langeliera | | | | Index Ryznara | | | |
|-------------------|-----------|------|------|------|------------------|-------|------|------|---------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 0 | 7,53 | 7,46 | 7,90 | 8,11 | 0,23 | -0,02 | 0,66 | 0,24 | 7,07 | 7,51 | 6,57 | 7,62 |
| 5 | 7,47 | 7,40 | 7,84 | 8,05 | 0,25 | 0,00 | 0,69 | 0,27 | 6,96 | 7,40 | 6,46 | 7,51 |
| 10 | 7,42 | 7,35 | 7,79 | 7,99 | 0,28 | 0,03 | 0,72 | 0,29 | 6,85 | 7,29 | 6,36 | 7,41 |
| 15 | 7,37 | 7,30 | 7,74 | 7,95 | 0,32 | 0,06 | 0,75 | 0,33 | 6,74 | 7,18 | 6,25 | 7,30 |
| 20 | 7,33 | 7,26 | 7,70 | 7,91 | 0,35 | 0,10 | 0,78 | 0,36 | 6,63 | 7,07 | 6,16 | 7,19 |
| 25 | 7,30 | 7,23 | 7,67 | 7,87 | 0,39 | 0,14 | 0,82 | 0,40 | 6,53 | 6,95 | 6,03 | 7,08 |
| 30 | 7,28 | 7,21 | 7,64 | 7,85 | 0,43 | 0,18 | 0,86 | 0,44 | 6,41 | 6,84 | 5,91 | 7,07 |
| 35 | 7,26 | 7,19 | 7,62 | 7,82 | 0,48 | 0,23 | 0,91 | 0,49 | 6,29 | 6,73 | 5,80 | 6,97 |
| 40 | 7,25 | 7,17 | 7,61 | 7,81 | 0,53 | 0,28 | 0,96 | 0,53 | 6,18 | 6,61 | 5,69 | 6,74 |
| 45 | 7,24 | 7,17 | 7,60 | 7,80 | 0,59 | 0,34 | 1,02 | 0,59 | 6,06 | 6,49 | 5,57 | 6,62 |
| 50 | 7,24 | 7,16 | 7,60 | 7,79 | 0,65 | 0,40 | 1,07 | 0,64 | 5,94 | 6,37 | 5,45 | 6,50 |
| 55 | 7,24 | 7,17 | 7,60 | 7,79 | 0,71 | 0,46 | 1,14 | 0,71 | 5,81 | 6,24 | 5,33 | 6,38 |
| 60 | 7,24 | 7,17 | 7,60 | 7,80 | 0,78 | 0,53 | 1,20 | 0,77 | 5,69 | 6,12 | 5,20 | 6,26 |

Oznaczenie symboli: 1 – Bielany, 2- Rudawa, 3- Dłubnia, 4- Raba

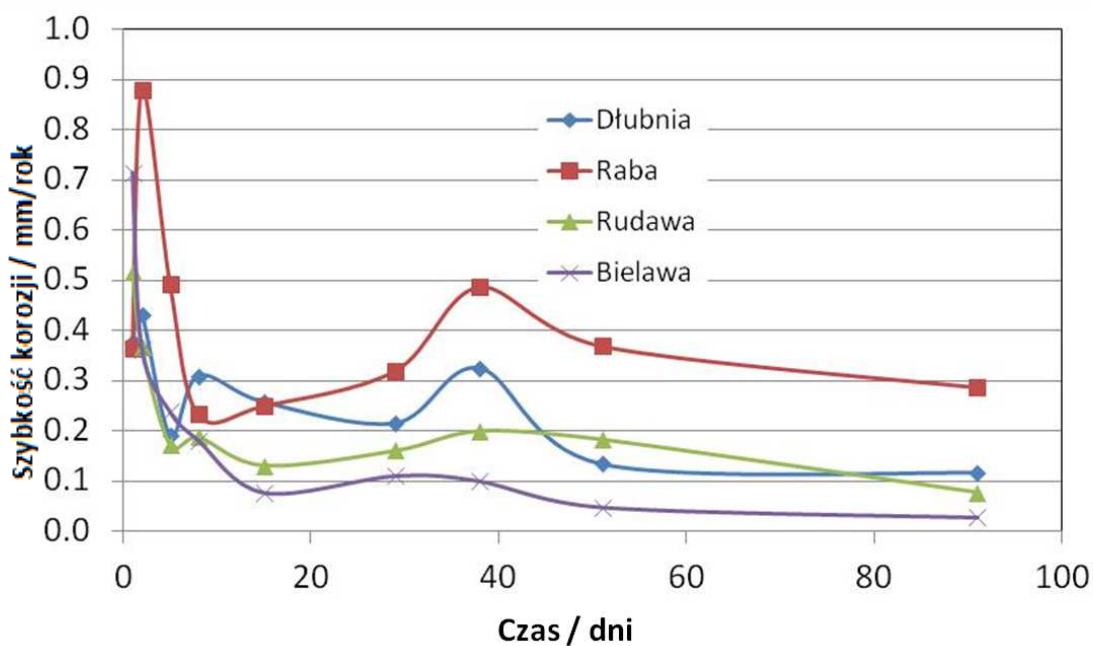
Wyniki badań wykazały, że badane próbki wody nie są agresywnie korozyjne. Tylko w przypadku próbki wody z ujęcia Rudawa w temperaturze około 0°C możliwe są słabe zdolności wody do formowania się warstewek wapniowych ograniczające procesy korozyjne. W przypadku wyników badań analitycznych można zauważyć, że woda z ujęcia Raba charakteryzuje się najmniejszą zawartością jonów wapnia oraz wodorowęglanów. Woda z ujęcia Rudawa i Dłubnia posiada zbliżoną agresywność korozyjną, natomiast woda z ujęcia Bielany ma wyższe przewodnictwo, twardość oraz zawartość siarczanów i jonów wapniowych, co wskazuje, że ze wszystkich badanych wód może być najmniej agresywna korozyjnie. Przeprowadzone standardowe badania analityczne, nie wykazały jednoznacznie istotnych przyczyn znacznych strat korozyjnych. W związku z tym przeprowadzono badania szybkości korozji. Na Rys. 26. i 27. zaprezentowano wyniki badań rezystometrycznych

Na Rys. 26. Przedstawiono wyniki badań ubytku korozyjnego na bazie pomiarów rezystometrycznych



Rys. 26. Wyniki badań ubytku korozyjnego na bazie pomiarów rezystometrycznych.

Na Rys. 27. przedstawiono wyniki badań szybkości korozji na bazie pomiarów rezystometrycznych.

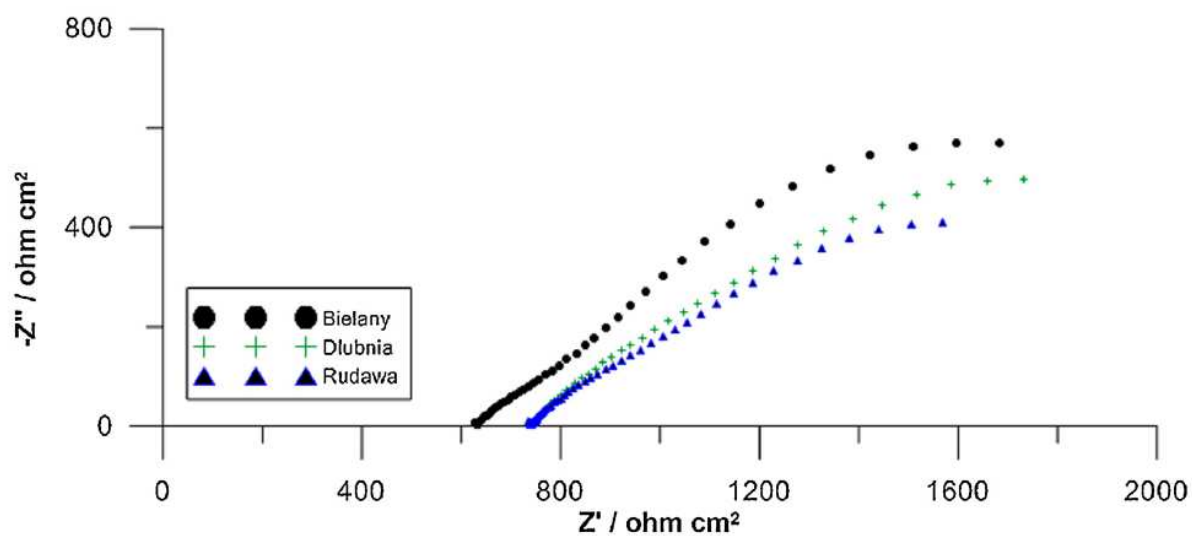


Rys. 27. Wyniki badań szybkości korozji na bazie pomiarów rezystometrycznych.

Badania szybkości korozji stali niestopowej typu S235JR metodą rezystometryczną wykazały, że najbardziej agresywnym środowiskiem korozyjnym jest woda z ujęcia Raba. Szybkość korozji po 90 dniach utrzymuje się na poziomie 0,28 mm/rok. Jest to ponad 3 razy więcej od poziomu zalecanego ($<0,1$ mm/rok) dla którego przyjmuje się bezpieczne warunki eksploatacji ze względu na zagrożenie korozyjne. Szybkość korozji stali w wodzie z ujęcia Dłubnia jest na poziomie 0,11 mm/rok oraz z ujęcia Rudawa – 0,08 mm/rok. Najmniejszą agresywnością korozyjną charakteryzuje się woda z ujęcia Bielawa – szybkość korozji stali wynosi 0,03 mm/rok.

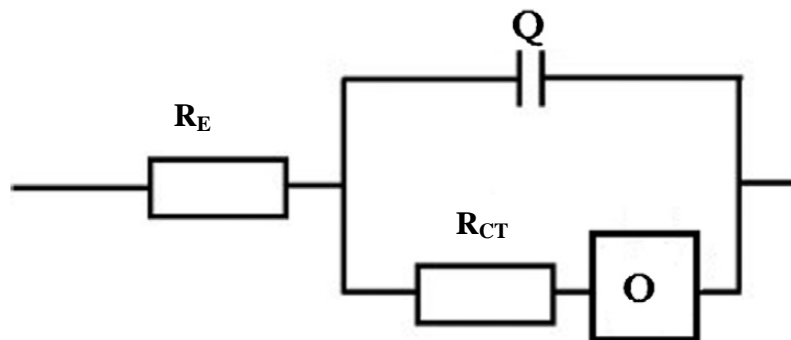
Po 60 dniowej ekspozycji próbek ze stali S235JR rozpoczęto badania elektrochemiczne. W badaniach korozyjnych najczęściej stosuje się metody potencjostatyczne i potencjo dynamiczne [112-114]. W niniejszych badaniach zastosowano metody EIS, LPR oraz krzywych Tafela.

Wyniki badań pomiarów EIS stali S235JR w badanych próbkach wody z miasta Krakowa przedstawiono na Rys. 28.



Rys. 28. Wyniki badań metodą EIS stali typu S235JR w próbkach wody z sieci wodociągowej miasta Krakowa.

Analizę uzyskanych widm impedancyjnych przeprowadzono w oparciu o elektryczny schemat zastępczy przedstawiony na Rys. 29.

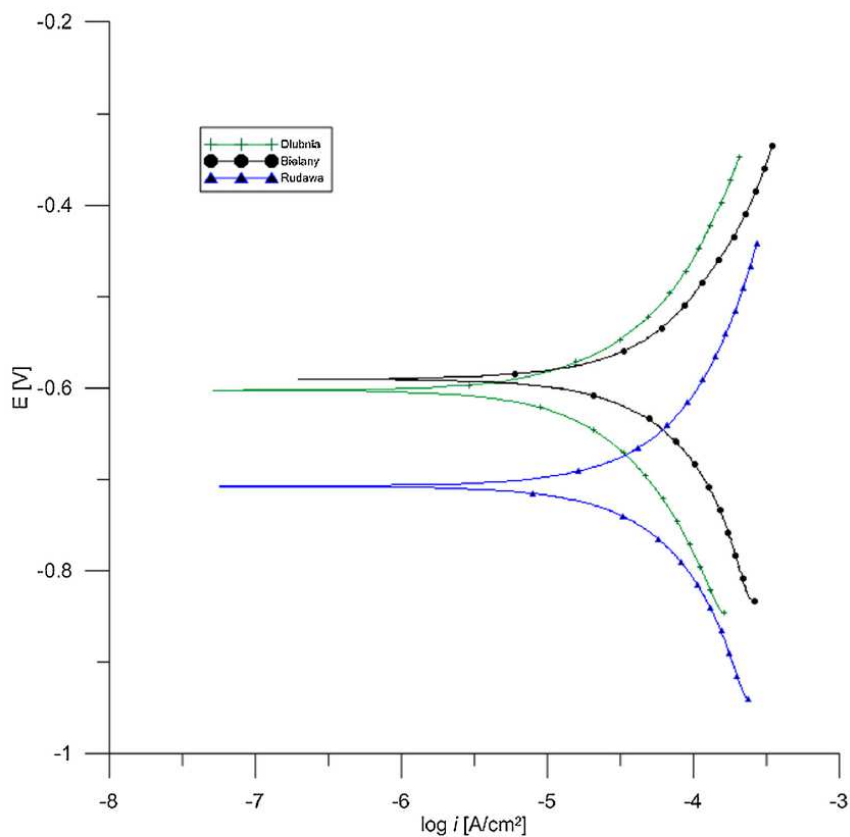


Rys. 29. Elektryczny schemat zastępczy.

gdzie:

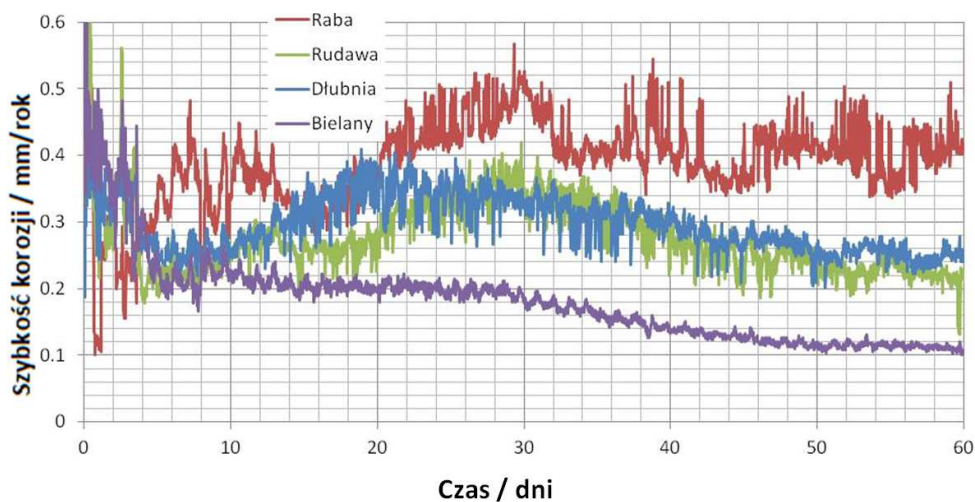
R_e – rezystancja elektrolitu, R_{ct} – rezystancja przeniesienia ładunku, Q – element stało fazowy reprezentujący pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, O – dyfuzja Warburga w ograniczonej warstwie dyfuzyjnej.

Wyniki pomiarów korozyjnych metodą krzywych Tafela stali S235JR w badanych próbkach wody z miasta Krakowa przedstawiono na Rys. 30.



Rys. 30. Wyniki badań metodą krzywych Tafela stali typu S235JR w środowiskach wody z ujęć: \times - Dłubnia, \bullet - Bielany, \blacktriangle - Rudawa

Wyniki badania szybkości korozji za pomocą metody polaryzacji liniowej (LPR) przedstawiono na Rys. 31.



Rys. 31. Badania szybkości korozji metodą polaryzacji liniowej stali niestopowej typu S235JR w środowisku badanych próbek wody.

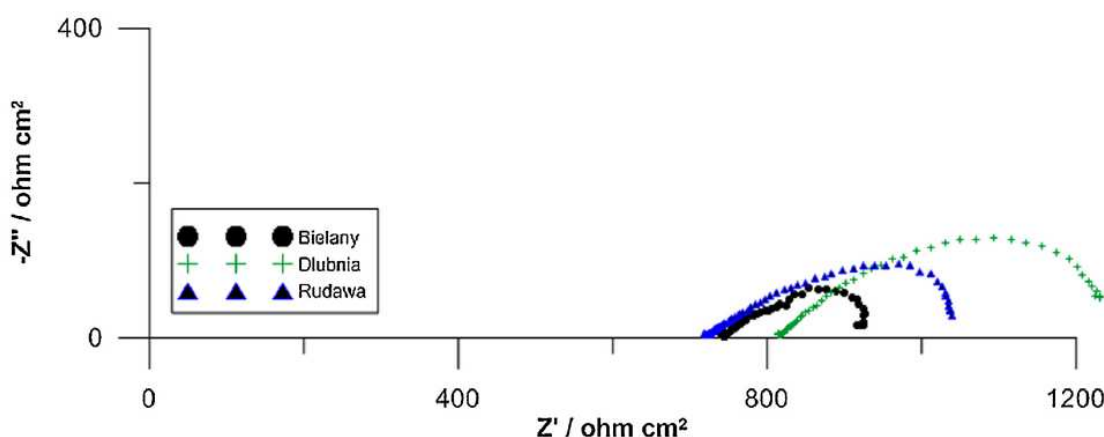
Badania wykazały że szybkość korozji stali niestopowej wzrasta podczas eksplozycji w wodzie z ujęcia Raba, co świadczy że nie powstają warstewki ograniczające szybkość korozji. Szybkość korozji stali w wodzie z ujęcia Raba po 90 dniach ekspozycji wyniosła około 0,35mm/rok. W przypadku badań w środowisku wody z ujęcia Bielany szybkość korozji stali niestopowej spada podczas czasu ekspozycji, co świadczy że powstają warstewki ograniczające szybkość korozji. Proces formowania się warstewek ochronnych trwa dalej (dla czasu ekspozycji 90 dni). Szybkość korozji stali w wodzie z ujęcia Bielany po 90 dniach ekspozycji wyniosła około 0,060mm/rok. Badania w środowisku wody z ujęcia Rudawa i Dłubnia wykazały że szybkość korozji stali niestopowej w początkowym okresie ekspozycji wzrastała (około 30 dni), później zauważyć można spadek szybkości korozji w funkcji czasu.

W Tabeli 5. przedstawiono wyniki badań korozyjności wody za pomocą metod LPR, EIS oraz krzywych Tafela.

Tabela 5. Wyniki badań korozyjności wody z miasta Krakowa na bazie pomiarów EIS, LPR oraz krzywych Tafela

| | b_A [mV] | b_C [mV] | R_{ct} [Ω] z pomiarów EIS | R_e [Ω] z pomiarów EIS | i_{corr} [A] z pomiarów LPR | i_{corr} [A] z pomiarów TP | V_{kor} [mm/rok] |
|----------------|---------------|---------------|--|---|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Dlubnia | 0,254 | 0,272 | 1231 | 741 | 4,633E-05 | 2,892E-05 | 0,5046 |
| Rudawa | 0,336 | 0,308 | 1141 | 734 | 6,115E-05 | 3,721E-05 | 0,6661 |
| Bielany | 0,264 | 0,362 | 1578 | 625 | 4,200E-05 | 3,009E-05 | 0,4576 |

Badania wykazały, że występuje znaczna agresywność korozyjna badanych wód z ujęć miasta Krakowa. Należy zwrócić także uwagę, że w trakcie badań techniką LPR występowały zmiany szybkości korozji. Współczynniki Tafela do analizy wyników pomiarów LPR były pobierane na bazie wcześniejszych badań techniką krzywych Tafela, których wartości w trakcie ekspozycji uległy zmianie. Tego typu badań już nie wykonywano w trakcie realizacji monitorowania korozji z uwagi na to, że pomiar tą techniką powoduje przyspieszenie korozji elektrod badanych. Istnieje więc duże prawdopodobieństwo, że monitorowanie techniką LPR może być obarczone błędem pomiarowym z uwagi na brak chwilowych zmian współczynników Tafela. Jest to jedna z istotniejszych wad tej techniki pomiarowej. Potwierdzeniem tego faktu są wyniki badań metodą EIS wykonane po 10 dniowej ekspozycji elektrod ze stali S235JR w badanych próbkach z miasta Krakowa, wyniki badań przedstawiono na Rys. 32.

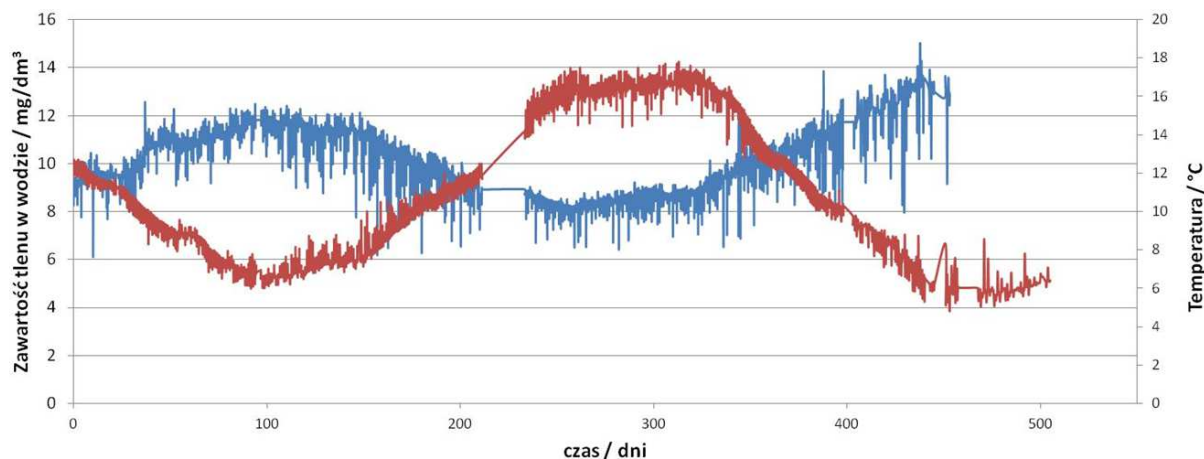


Rys. 32. Wyniki badań impedancyjnych stali S235JR po 10 dniowej ekspozycji w próbkach w wody z sieci wodociągowej miasta Krakowa

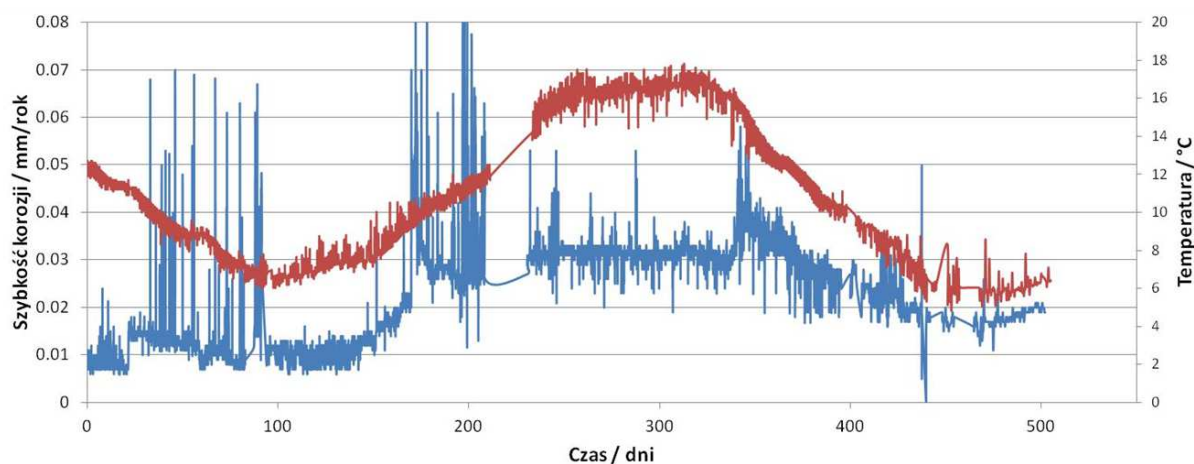
Kształt uzyskanych widm impedancyjnych wskazuje na zupełnie odmienny mechanizm korozyjny na początku ekspozycji w stosunku do wyników po 90 dniach. W

początkowym etapie ekspozycji dominował mechanizm aktywacyjny procesów korozyjnych, natomiast w dalszym okresie widoczna jest kontrola dyfuzyjna.

Na Rys. 33-34. przedstawiono wyniki badań uzyskanych za pomocą automatycznego systemu monitorowania korozji przez okres 500 dni.



Rys. 33. Wyniki badań temperatury wody oraz zawartości tlenu w wodzie na bazie wyników z automatycznego systemu monitorowania korozji zainstalowanego w komorze „Złoty Wiek” MPWIK Kraków.



Rys. 34. Wyniki badań temperatury wody oraz szybkości korozji stali S235JR w wodzie na bazie wyników z automatycznego systemu monitorowania korozji zainstalowanego w komorze „Złoty Wiek” MPWIK Kraków.

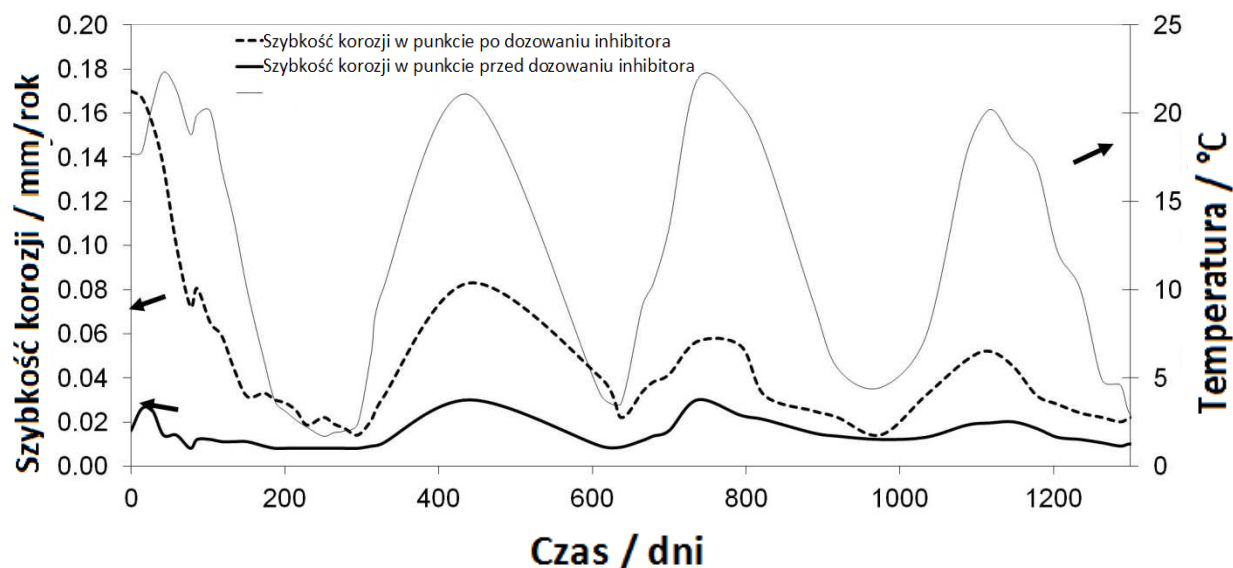
Prezentowane wyniki z automatycznego systemu monitorowania korozji na Rys.34. pozwalają wyjaśnić jakie główne czynniki wpływają na kinetykę procesów korozyjnych stali w wodzie wodociągowej. Wzrost szybkości korozji występował w cieplejszej połowie roku (150-400 dni, ekspozycji). Bardzo podobnym trendem zmian charakteryzuje się wykres temperatury, co wskazuje, że szybkość korozji zależy bezpośrednio od temperatury wody w sieci wodociągowej. Na podstawie analizy badań wody pobieranej z ujęcia powierzchniowego Saur Neptun Gdańsk wyznaczono indeksy korozyjności wody uwzględniając trend temperatury, wyniki przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Wyniki indeksów Langeliera i Ryznara na bazie badań składu chemicznego wody pobieranej z ujęcia powierzchniowego miasta Gdańsk

| Temperatura °C | Stężenie tlenu (obliczeniowe) % | pH | Indeks Langeliera | Indeks Ryznara |
|-------------------|---------------------------------------|------|----------------------|-------------------|
| 0 | 30 | 7,53 | -0,05 | 7,63 |
| 5 | 34 | 7,47 | -0,02 | 7,52 |
| 10 | 39 | 7,41 | 0,00 | 7,41 |
| 15 | 43 | 7,37 | 0,04 | 7,30 |
| 20 | 47 | 7,33 | 0,07 | 7,19 |
| 25 | 51 | 7,30 | 0,11 | 7,07 |
| 30 | 55 | 7,27 | 0,16 | 6,96 |
| 35 | 61 | 7,26 | 0,20 | 6,85 |
| 40 | 66 | 7,24 | 0,26 | 6,73 |
| 45 | 72 | 7,23 | 0,31 | 6,61 |
| 50 | 77 | 7,23 | 0,37 | 6,49 |
| 55 | 83 | 7,23 | 0,44 | 6,36 |
| 60 | 89 | 7,24 | 0,50 | 6,24 |

Wartości indeksów wskazują, że woda jest agresywna w zakresie niskich temperatur, co nie do końca pokrywa się informacjami związanymi z miejscami występowania awarii, bowiem najwięcej awarii stwierdzono w przypadku instalacji wody ciepłej (woda podgrzewana za pomocą wymienników ciepła).

Na Rys. 35. przedstawiono wyniki badań szybkości korozji w oparciu ciągły monitoring szybkości korozji realizowany w strefie pobierania wody surowej z ujęcia oraz po dozowaniu inhibitora.



Rys. 35. Wyniki szybkości korozji stali wykonywane przez okres pierwszych trzech lat realizacji monitorowania szybkości korozji stali.

Wyniki zaprezentowane na Rys. 35. przedstawiają szybkość korozji stali w wodzie pobieranej bezpośrednio z ujęcia powierzchniowego oraz w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji. Szybkość korozji stali zależy od temperatury wody, co wyraźnie widać na Rys. 35. Wraz ze wzrostem temperatury w okresie letnim następuje wzrost szybkości korozji. Czujniki sensora korozyjnego zostały zamontowane w instalacji wodnej, których powierzchnia była przygotowana poprzez oszlifowanie papierem ściernym. W początkowym okresie można było się spodziewać zwiększonej szybkości korozji związanej z powstawaniem produktów korozji. Zjawisko jest widoczne szczególnie w przypadku badań szybkości korozji w wodzie pobieranej bezpośrednio z ujęcia. Wartość szybkości korozji przekracza 0,1 mm/rok, proces formowania się stabilnej warstewki produktów korozji przyczyniającej się do zmniejszenia szybkości korozji trwa stosunkowo długo (około 300dni). Można się więc spodziewać zwiększonej szybkości korozji nowych elementów rurociągów wymienianych np. podczas awarii. Zastosowanie ochrony inhibitorowej znacząco przyspiesza powstawanie warstwy ochronnej. Praktycznie od początku realizacji pomiarów zauważalny jest wyraźny spadek szybkości korozji, co niewątpliwie może przyczynić się do

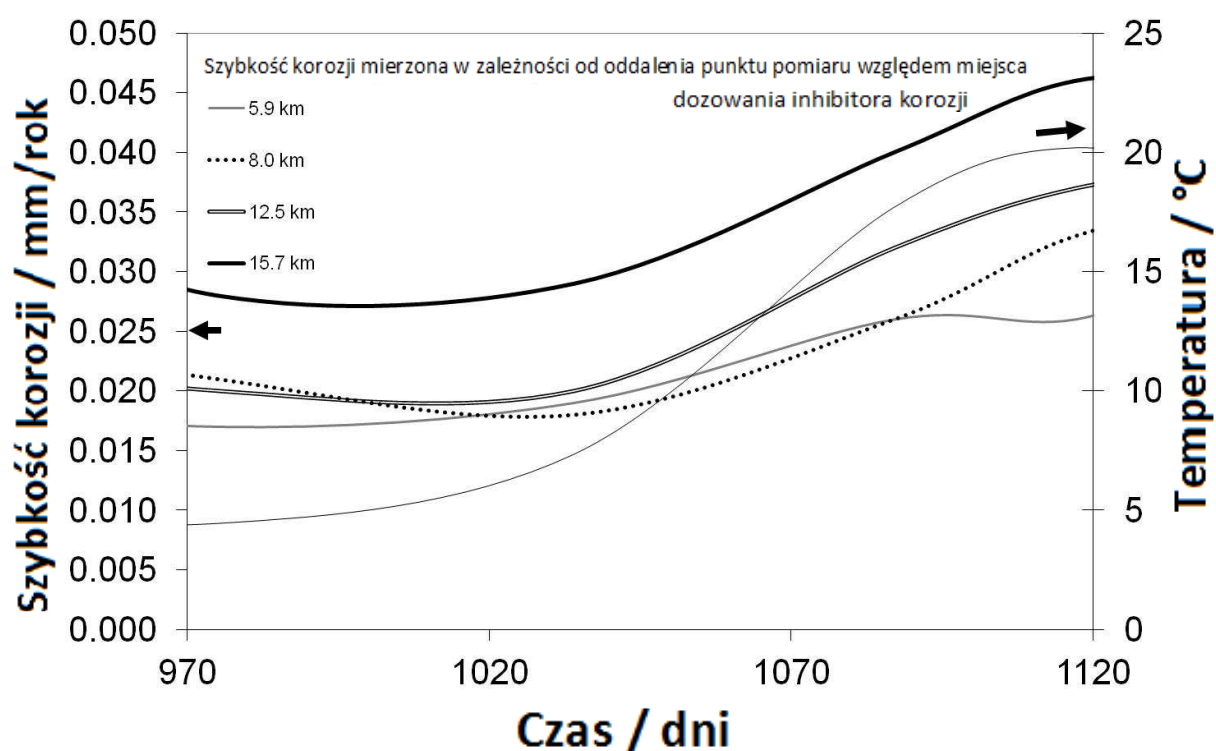
ograniczenia korozji nowych elementów rurociągów. Mimo zastosowania ochrony inhibitorowej zaobserwować można wzrost szybkości korozji stali ekspozowanej w wodzie z dodatkiem inhibitora w okresie letnim, jednakże szybkość korozji nie przekracza 0,08 mm/rok. W Tabeli 7 przedstawiono wyniki indeksów korozyjności wody z dodatkiem inhibitora korozji.

Tabela 7. Indeksy korozyjności wody (z miasta Gdańsk) z dodatkiem inhibitora korozji

| Temperatura °C | Zawartość tlenu % | pH | Indeks Langeliera | Index Ryznara |
|--------------------------|---------------------------------------|-----------|------------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 25 | 7,98 | 0,18 | 7,63 |
| 5 | 29 | 7,92 | 0,20 | 7,52 |
| 10 | 33 | 7,87 | 0,23 | 7,41 |
| 15 | 37 | 7,82 | 0,26 | 7,30 |
| 20 | 41 | 7,78 | 0,30 | 7,19 |
| 25 | 44 | 7,75 | 0,34 | 7,08 |
| 27 | 45 | 7,74 | 0,35 | 7,03 |
| 30 | 48 | 7,72 | 0,38 | 6,97 |
| 35 | 52 | 7,70 | 0,43 | 6,85 |
| 40 | 57 | 7,69 | 0,48 | 6,74 |
| 45 | 62 | 7,68 | 0,53 | 6,62 |
| 50 | 66 | 7,68 | 0,59 | 6,50 |
| 55 | 71 | 7,68 | 0,65 | 6,37 |
| 60 | 76 | 7,68 | 0,72 | 6,25 |

Wyniki indeksów korozyjności wody wskazują na spadek agresywności wody z dodatkiem inhibitora korozji (w stosunku do danych przedstawionych w Tabeli.7.), wyniki są zgodne z pomiarem bezpośrednim szybkości korozji (Rys. 35.).

Istotna jest ocena jaki jest wpływ oddziaływania inhibitora korozji w różnych punktach sieci wodociągowej. Na Rys. 36. przedstawiono wyniki szybkości korozji stali w poszczególnych punktach sieci wodociągowej zgodnie z ich rozmieszczeniem (Rys. 36.).



Rys. 36. Wyniki szybkości korozji stali w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji w wybranych punktach sieci wodociągowej.

Wyniki szybkości korozji w wybranych punktach sieci wodociągowej wskazują, że działanie inhibitora korozji ulega osłabieniu wraz ze wzrostem odległości od punktu dozowania inhibitora korozji. Następuje więc zmniejszenie skuteczności działania inhibitora w dalszych punktach sieci wodociągowej. Uzyskiwane szybkości korozji stali są jednak w dalszym ciągu niższe niż w przypadku wody bez dodatku inhibitora. Maksymalne szybkości korozji w okresie letnim nie przekraczają 0,05mm/rok (po 2 latach realizacji monitorowania korozji), co gwarantuje wieloletnią bezpieczną pracę rurociągu.

W Tabeli 8. przedstawiono sumaryczne maksymalne (rejestrowane w okresie letnim) i minimalne (rejestrowane w okresie zimowym) wartości szybkości korozji w różnych punktach monitorowania korozji po okresie 6 lat funkcjonowania systemu dozowania inhibitora korozji.

Tabela 8. Maksymalne i minimalne wyniki szybkości korozji stali w różnych punktach sieci wodociągowej po 6 latach realizacji ochrony inhibitorowej.

| Lokalizacja punktu pomiaru | Maksymalne wartości szybkości korozji [mm/rok] | Minimalne wartości szybkości korozji [mm/rok] |
|--|--|---|
| strefa poboru wody z jeziora (stacja pomp) | 0,078 | 0,027 |
| za punktem dozowania inhibitora | 0,021 | 0,010 |
| 5,9km od punktu dozowania inhibitora | 0,021 | 0,011 |
| 8,0km od punktu dozowania inhibitora | 0,023 | 0,011 |
| 12,5km od punktu dozowania inhibitora | 0,025 | 0,012 |
| 15,7km od punktu dozowania inhibitora | 0,029 | 0,012 |

Wyniki przedstawione w Tabeli 8. wskazują że zastosowanie ochrony inhibitorowej jest skuteczne, szybkość korozji nie przekracza 0,030 mm/rok. W tych warunkach możliwa jest wieloletnia bezpieczna eksploatacja sieci wodociągowej.

Wnioski

Badania indeksów agresywności wody, które stanowią podstawową procedurę oceny korozyjności wody nie wykazały w sposób jednoznaczny przyczyn znacznych ubytków korozyjnych instalacji wodnych. Przeprowadzone badania szybkości korozji metodami: rezystometryczną, polaryzacji liniowej wykazały, że woda z ujęcia Raba charakteryzuje się znaczną agresywnością korozyjną. Powstające osady w trakcie ekspozycji próbek stalowych nie ograniczają procesów korozyjnych, przyczyniając się występowania znacznej szybkości korozji. W przypadku pozostałych badanych środowisk wodnych stwierdzono, formowanie się warstewek ochronnych ograniczających szybkość korozji. Woda z ujęcia Bielany jest najmniej agresywna korozyjnie. Badania korozyjne wody z miasta Gdańska wskazują, że dozowanie inhibitora w znacznym stopniu ogranicza zagrożenie korozyjne wody z ujęcia powierzchniowego. Szczególnie jest to widoczne w okresie letnim. Ochrona jest najbardziej efektywna w punktach znajdujących się w nieznaczącej odległości od ujęcia

wody. Można zaobserwować stopniowy spadek szybkości korozji w funkcji czasu, także w punktach odległych od ujęcia w wodzie z dodatkiem inhibitora korozji.

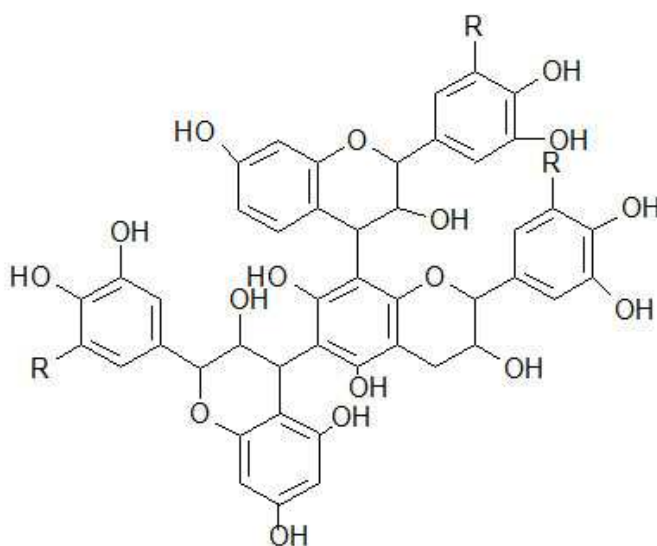
Ograniczenie szybkości korozji powoduje poprawę jakości wody, parametry chemiczne mieszczą się w granicach normy dopuszczającej wodę do spożycia. Okres czasu wzmożonej korozji czujników, aż do wytworzenia się ochronnej warstewki produktów korozji jest stosunkowo długotrwały i wynosi około 2 lat. Działanie inhibitora korozji przyspiesza formowanie się warstewki ograniczającej szybkość korozji. W tym przypadku stabilne wyniki szybkości korozji można już uzyskiwać po okresie 1 roku. Jest to bardzo istotna informacja pod kątem projektowania systemów monitorowania korozji układów wodnych, bowiem wiarygodne, wyniki można uzyskiwać po długim okresie czasu od uruchomienia systemu.

Badania szybkości korozji stali typu S235JR zarówno w wodzie z instalacji wodnej z miasta Krakowa i Gdańska techniką LPR mogą charakteryzować się błędem pomiarowym wynikającym z nieznanności współczynników Tafela oraz rezystancją elektrolitu. W przypadku badania układów korozyjnych w wodzie powinno się poszukiwać metod pomiarowych pozbawionych wymienionych wyżej wad. Jednakże zastosowanie automatycznego systemu monitorowania korozji pozwala na ciągły monitoring szybkości korozji uwzględniając nie tylko elektrochemiczną naturę przebiegu procesów korozyjnych.

4.2. PORÓWNANIE WARTOŚCI SKUTECZNOŚCI INHIBITORA KOROZJI OTRZYMANYCH ZA POMOCĄ KLASYCZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ I GALWANO STATYCZNEJ DYNAMICZNEJ ELEKTROCHEMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ

Celem prowadzonych badań było wyznaczenie skuteczności mimozy jako inhibitora korozji stopu aluminium AA6060 eksponowanego w roztworze symulującym kwaśny deszcz. Wykonane pomiary klasyczną metodą EIS i jej dynamicznym wariantem DEIS pozwoliły na krytyczną analizę stosowania stacjonarnych metod w dynamicznych układach zawierających inhibitory korozji.

Ekstrakt mimozy został otrzymany z kory drzewa akacji *Acacia* spp. z rodziny *Leguminosae*, konkretnie *Acacia mearnsii* pospolicie rosnącej w południowej części Afryki. Zastosowanie mimozy, jako inhibitora korozji jest nowym zagadnieniem o znaczeniu ekologiczno-ekonomicznym. Wzór strukturalny mimozy został pokazany na Rys. 37.



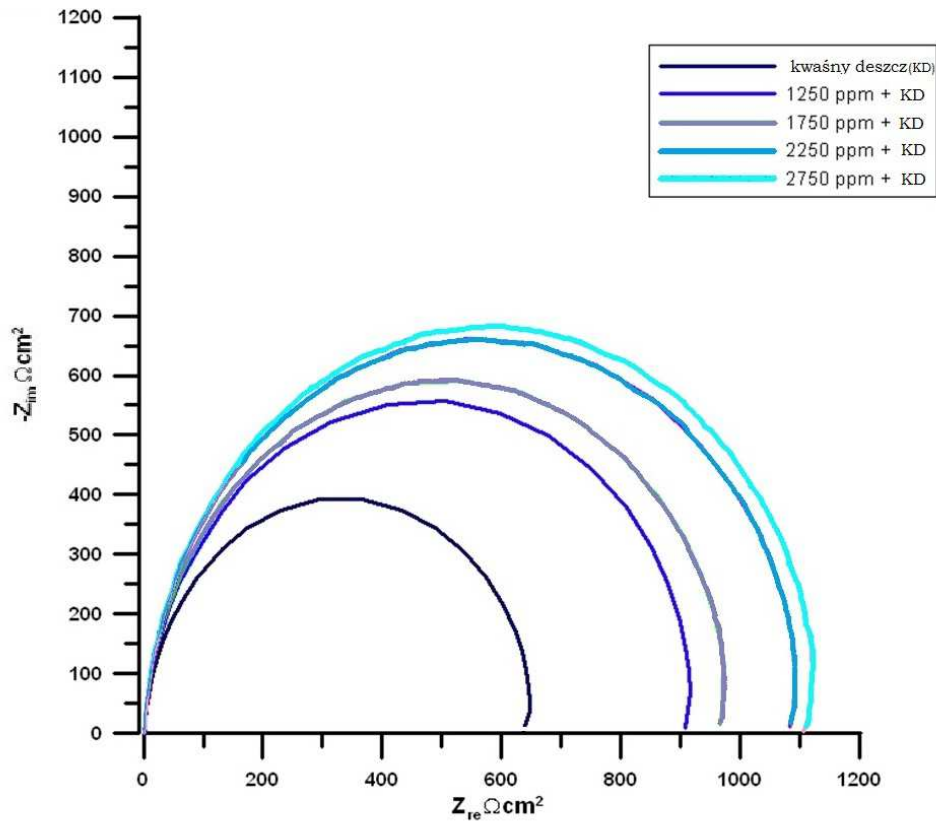
Rys. 37. Wzór strukturalny garbników mimozy

Badaniom poddawano próbki w formie walca ze stopu aluminium AA6060 o powierzchni $0,785 \text{ cm}^2$. Skład chemiczny stopu był następujący (wt. %) 0,1 Cu, 0,4 Mg, 0,3 Si, 0,05 Cr, 0,1 Mn, 0,2 Fe pozostałość to Al. Pomiarów wykonano w konfiguracji trójelektrodowej, rolę elektrody odniesienia pełniła elektroda chlorosrebrowa. Klasyczne pomiary EIS zostały wykonane systemem Gamry Reference 600. W przypadku techniki DEIS generowanie pobudzenia multyczęstotliwościowego, akwizycja sygnałów prądowych i napięciowych odbywała się za pomocą karty PXI 4462 National Instruments. Utrzymywanie warunków galwanostatycznych oraz konwersja prąd/napięcie przeprowadzono przy użyciu potencjostatu KGLStat v.4.1. Kontrola jakości wyników eksperymentalnych oraz ich analiza wyników została wykonana, przy użyciu Szybkiej Transformaty Fouriera (STFT) mającej na celu uzyskanie chwilowych widm impedancyjnych. Wszystkie pomiary wykonywane były z wykorzystaniem elektrody wirującej, szybkość obrotów wynosiła 300 obr/min. Badania wykonywano w środowisku wodnym symulującym kwaśny deszcz. Skład laboratoryjnie przygotowanego kwaśnego deszczu został podany w Tabeli 9. Inhibitor został zastosowany w czterech stężeniach 1250, 1750, 2250 i 2750ppm.

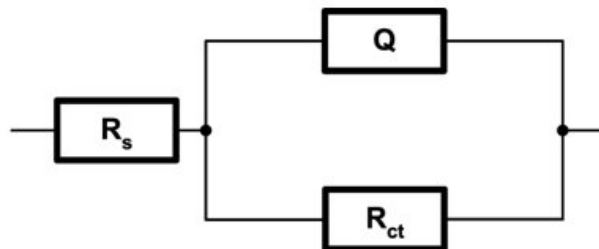
Tabela 9. Skład chemiczny laboratoryjnie przygotowanego roztworu symulującego kwaśny deszcz.

| | H_2SO_4 | HNO_3 | Na_2SO_4 | NaNO_3 | NaCl | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
|-------|-------------------------|----------------|--------------------------|-----------------|---------------|------------------------------|
| (g/l) | 0,032 | 0,015 | 0,0128 | 0,0084 | 0,0336 | 0,0184 |

Na rysunku 38 zostały przedstawione widma impedancyjne otrzymane klasyczną metodą EIS. Widma mają kształt pojedynczych półokręgów sugerujących typową reakcję przeniesienia ładunku. Widma zostały analizowane i scharakteryzowane stosując program ZSimpWin z implementacją elektrycznego schematu zastępczego R(QR) przedstawionego na rysunku 39.



Rys. 38. Widma impedancyjne dla aluminium eksponowanego w roztworze symulującym kwaśny deszcz z dodatkiem inhibitora korozji.



Rys. 39. Elektryczny schemat zastępczy zastosowany w pomiarach EIS i DEIS.

Pierwsza rezystancja pełni rolę rezystancji elektrolitu: R_s , druga rezystancja reprezentuje rezystancje przeniesienia ładunku: R_{ct} , element CPE (constant phase element) jest to element stałofazowy. Zastosowanie CPE zamiast pojemności podwójnej warstwy jest uzasadnione częściową porowatością powierzchni elektrody. Element CPE opisywany jest poniższym równaniem:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^{-n_s}] \quad (45)$$

gdzie Z_{CPE} to impedancja, j to pierwiastek liczby -1 , ω – częstotliwość, Q to pojemność; n jest parametrem nie-idealnej postaci pojemności, wartość zawiera się w przedziale $0 < n_x < 1$. Wartość elementu CPE będzie równa pojemności podwójnej warstwy, gdy n będzie równe 1. Rezystancja przeniesienia ładunku opisana jest wartością średnicy półkola opisanego na wykresie Nyquista.

Tabela 10. Parametry impedancyjne otrzymane z analizy widm EIS

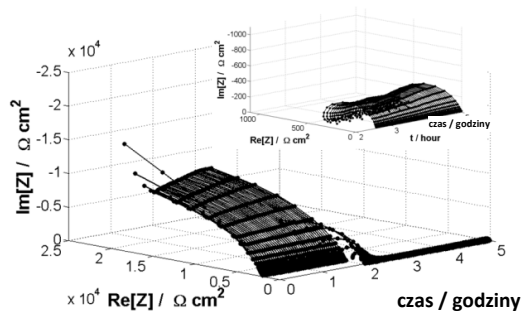
| Środowisko | $R_s(\Omega)$ | Q (CPE) | n ($0 \leq n \leq 1$) | $R_{ct}(\Omega)$ |
|---------------------------|---------------|-----------------------|---------------------------|------------------|
| Kwaśny deszcz (AR) | 1,519 | $1,72 \times 10^{-5}$ | 0,9575 | 621,4 |
| 1250 ppm + AR | 1,992 | $1,57 \times 10^{-5}$ | 0,9633 | 927,5 |
| 1750 ppm + AR | 1,525 | $1,46 \times 10^{-5}$ | 0,9664 | 989,2 |
| 2250 ppm + AR | 1,661 | $1,37 \times 10^{-5}$ | 0,9671 | 1107 |
| 2750 ppm + AR | 1,502 | $1,28 \times 10^{-5}$ | 0,9698 | 1135 |

Można zauważyć, że wraz z dodatkiem mimozy rośnie rezystancja przeniesienia ładunku, a maleje wartość elementu stałofazowego. Wartość parametru n pozostaje w zakresie 0,9575 – 0,9698.

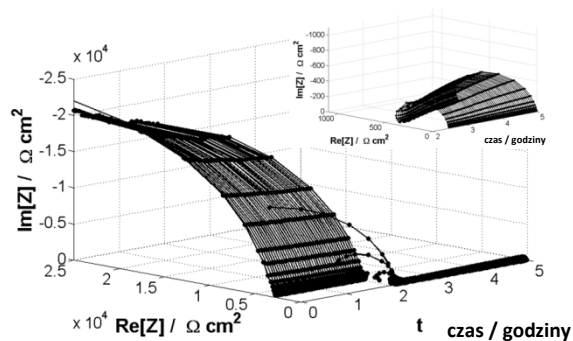
W klasycznej metodzie EIS są trzy warunki wymagane w celu uzyskania wiarygodnych wyników impedancyjnych: linearyzowalność, przyczynowość i stacjonarność. Ostatni z nich zazwyczaj jest najtrudniejszy do zrealizowania, ponieważ większość procesów elektrochemicznych z natury jest niestacjonarny. W klasycznej metodzie EIS pobudzenie układu następuje stopniowo: częstotliwość po częstotliwości [112]. Metoda DEIS jest alternatywnym podejściem stosującym pobudzenie wieloczęstotliwościowe. Dzięki czemu czas pomiaru danej paczki częstotliwościowej jest znacznie zredukowany w stosunku do klasycznej metody EIS. Takie podejście pozwala na obserwacje zmian zachodzących w badanym układzie podczas pomiaru. Pomiar techniką DEIS zostały zrealizowane na przykładzie ekspozycji stopu aluminium w wodzie demineralizowanej, trwającej 2 godziny. Po tym czasie do układu został dodany roztwór symulujący kwaśny deszcz bez lub z inhibitorem, obserwacja układu trwała kolejne 3 godziny. Pomiar pozwalał na obserwacje zmian zachodzących w układzie przy zmiennych warunkach. Na Rys. 40. zostały przedstawione impedancjogramy badanego układu z dodatkowym powiększeniem na warunki po dodaniu roztworu symulującego kwaśny deszcz.



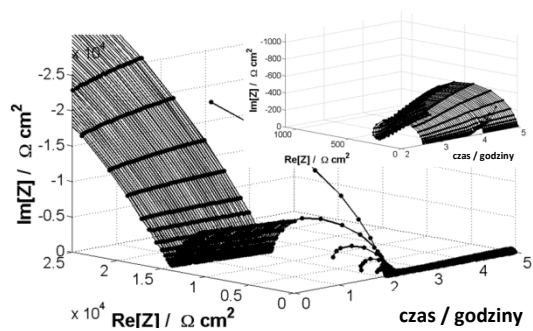
a)



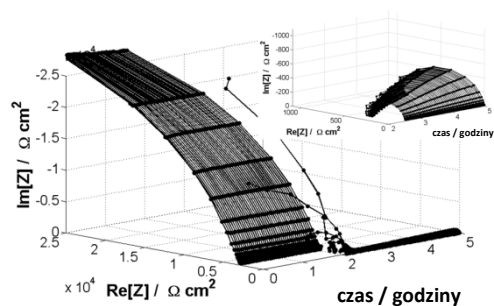
b)



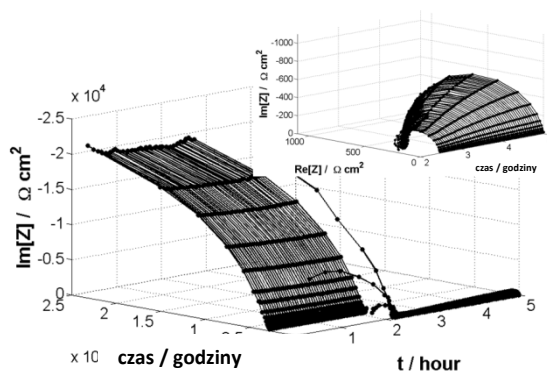
c)



d)



e)

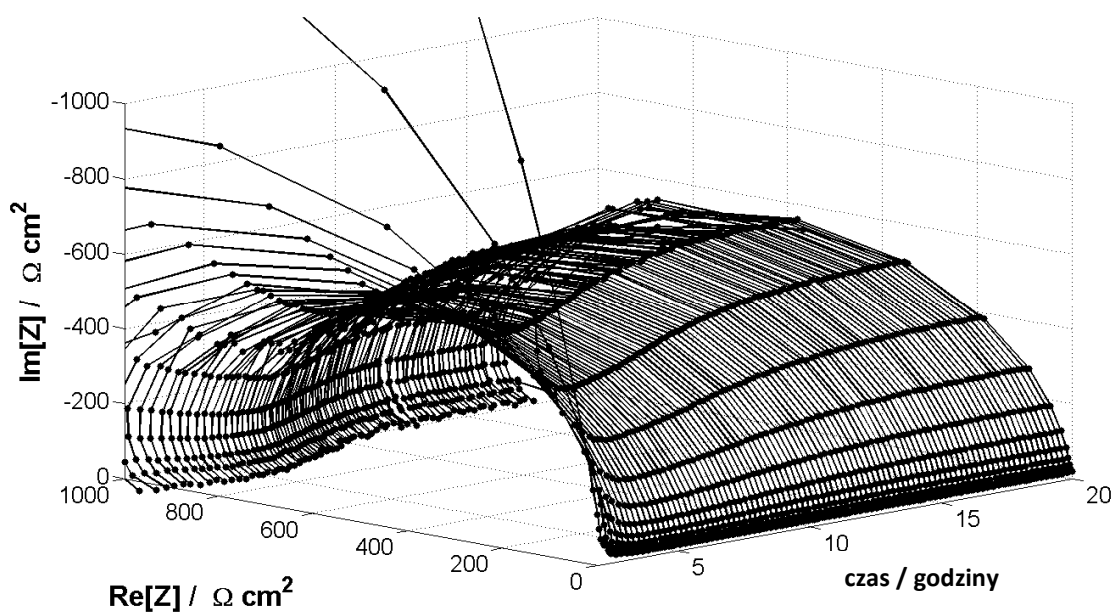


Rys. 40. Impedancjogramy stopu AA6060 aluminium eksponowanego przez pierwsze 2 godziny w wodzie demineralizowanej oraz 5 godzin po dodaniu roztworu symulującego kwaśny deszcz z inhibitorem korozji. (a) 0ppm (b) 1250ppm, (c) 1750ppm, (d) 2250ppm, (e) 2750ppm inhibitora.

Takie podejście do pomiarów impedancyjnych pozwala na analizę czasu niezbędnego do uzyskania maksymalnej skuteczności inhibicyjnej przez badany inhibitor, czasu uzyskiwania efektywnej skuteczności, a także wyznaczenia najbardziej efektywnego stężenia. Należy zauważyć, że bardzo często dobór czasu pomiaru, czyli np. po dwóch godzinach ekspozycji w przypadku klasycznej techniki EIS będzie miał ogromne znaczenie.

Impedancjogramy otrzymane techniką DEIS przedstawiają wyraźną zmianę wielkości półokręgu po dodaniu roztworu symulującego kwaśny deszcz. Sugeruje to drastyczne zmniejszenie rezystancji przeniesienia ładunku. Jednakże dodatek i zwiększenie stężenia inhibitora korozji widocznie zmniejsza negatywny wpływ kwaśnego deszczu. Co więcej skuteczność inhibicyjna wzrasta w czasie ekspozycji.

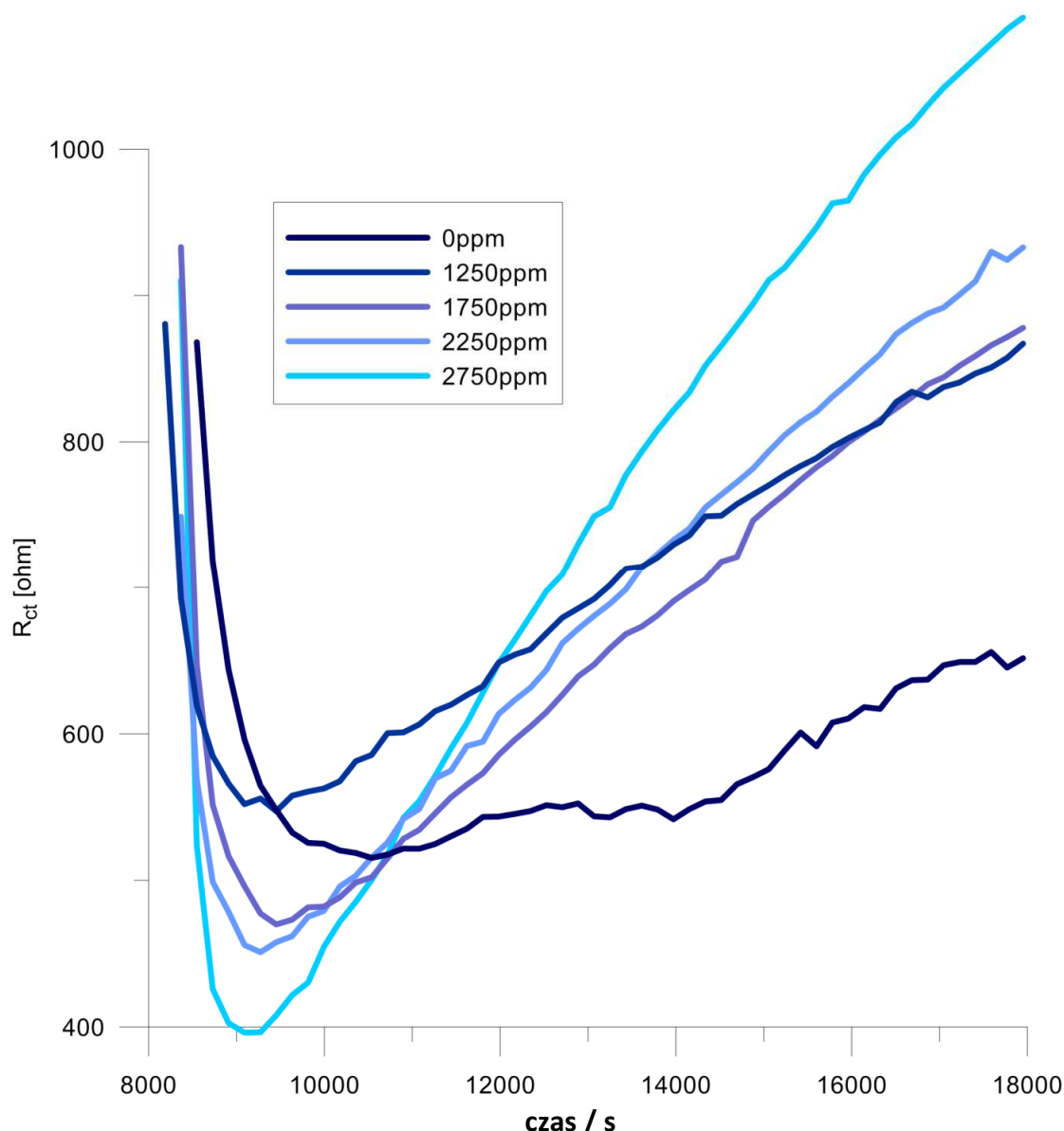
W celu oszacowania efektywnego czasu działania inhibitora została przeprowadzona 20 godzinna ekspozycja stopu aluminium AA6060 w roztworze symulującym kwaśny deszcz z 2750ppm ekstraktu z mimozy (Rys. 41.).



Rys. 41. 20 godzinna ekspozycja stopu aluminium AA6060 w roztworze symulującym kwaśny deszcz z 2750ppm ekstraktu z mimozy.

Z powyższego impedancjogramu można wywnioskować, że inhibitor utrzymuje wysoką skuteczność przez całe 20 godzin ekspozycji, oraz że maksymalną wartość uzyskuje po około 12h. Ostatnie uzyskane widmo impedancyjne prezentuje rezystancje

przeniesienia ładunku równą 1160Ω . Poniżej zostały przedstawione zmiany rezystancji przeniesienia ładunku w czasie pomiaru (Rys. 42.).



Rys. 42. Rezystancja przeniesienia ładunku w funkcji czasu dla stopu AA6060 aluminium eksponowanego 2h w wodzie demineralizowanej i 3h w roztworze symulującym kwaśny deszcz z dodatkiem inhibitora korozji.

Powyższy rysunek w wyraźny sposób pokazuje dynamikę zmian elektrochemicznych zachodzących podczas ekspozycji. Można zauważyć, że rezystancja przeniesienia ładunku znacznie zmienia się w czasie pomiaru, uzasadniając stosowanie dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Stosując poniższe równanie została obliczona skuteczność inhibicyjna (IE%-inhibition efficiency) ekstraktu z mimozy, otrzymana metodami EIS i DEIS (Tabela 11.).

$$IE(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct(inh)}}{R_{ct}} \quad (46)$$

gdzie R_{ct} and $R_{ct(inh)}$ są rezystancjami przeniesienia ładunku otrzymanymi dla układu bez inhibitora i z inhibitorem.

Tabela 11. Skuteczności inhibicyjne ekstraktu z mimozy otrzymane technikami EIS i DEIS

| Środowisko | EIS | | DEIS | |
|---------------------------|-----------------------|-----|-----------------------|-----|
| | R_{ct} (Ω) | %IE | R_{ct} (Ω) | %IE |
| Kwaśny deszcz (KD) | 621,4 | - | 651,6 | - |
| 1250 ppm + KD | 927,5 | 33 | 849,9 | 23 |
| 1750 ppm + KD | 989,2 | 37 | 886 | 26 |
| 2250 ppm + KD | 1107 | 44 | 932,7 | 30 |
| 2750 ppm + KD | 1135 | 45 | 1090 | 40 |

Wnioski

Uzyskane wyniki pokazują, że roztwór symulujący kwaśny deszcz jest agresywnym korozyjnie środowiskiem dla stopu aluminium AA6060, jednakże dodatek inhibitora może widocznie zmniejszyć jego agresywność. Stosując technikę DEIS możliwe było wyznaczanie zmian rezystancji przeniesienia ładunku przy zmianach agresywności korozyjnej środowiska. Otrzymane wyniki metodami DEIS i EIS są zbliżone i przedstawiają takie same tendencje, jednakże pomiary DEIS dostarczają znacznie więcej informacji o dynamice zmian elektrochemicznych zachodzących w badanym układzie. Podsumowując technika DEIS jest zdecydowanie atrakcyjnym narzędziem pomiarowym w przypadku układów charakteryzujących się dużą dynamiką zmian w czasie.

4.3. WERYFIKACJA WYZNACZONYCH SKUTECZNOŚCI INHIBICYJNYCH ZA POMOCĄ DYNAMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ I POMIARÓW WOLUMETRYCZNYCH NA PRZYKŁADZIE INHIBITOWANEGO PROCESU TRAWIENIA STALI NIESTOPOWEJ

Prezentowane badania miały na celu charakterystykę wpływu ekologicznego inhibitora korozji na niezmiernie ważny z technologicznego punktu widzenia proces trawienia stali węglowej w kwasie solnym. Podstawowe badania przeprowadzono przy jednoczesnym użyciu techniki impedancyjnej (DEIS) i wolumetrycznej. Połączenie obu metod pomiaru służyło w celu weryfikacji dotychczasowych sposobów obliczania prądu korozyjnego.

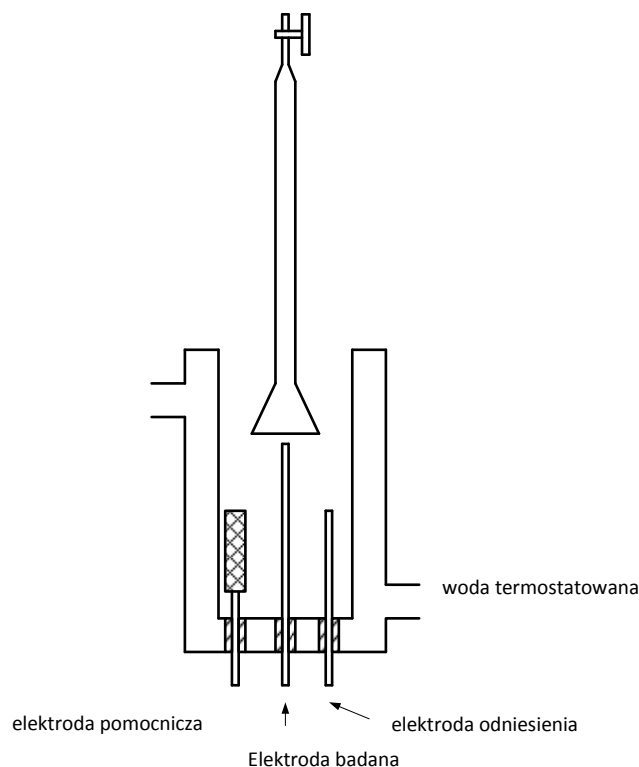
Melasa jest produktem ubocznym w procesie otrzymywania cukru z buraków cukrowych. Dotychczas była stosowana jako pożywka dla bakterii lub karma dla zwierząt. Zastosowanie melasy jako inhibitora korozji było nowym zagadnieniem o znaczeniu ekologiczno-ekonomicznym.

Eksponowane były próbki stali niestopowej w kształcie druta o powierzchni 4.4 cm². Skład chemiczny stali został przedstawiony w Tabeli 12.

Tabela. 12. Skład chemiczny badanej stali

| C | Si | Mn | P | S | Cu | Cr | Ni | Fe |
|-------|--------------|------|-------|-------|------|------|------|-----------|
| <0,22 | 0,1- 0,35 | <1,1 | <0,05 | <0,05 | <0,3 | <0,3 | <0,3 | pozostałe |

Pomiary wykonane zostały w konfiguracji trójelektrodowej, rolę elektrody odniesienia pełniła elektroda chlorosrebrowa. Wszystkie elektrody umieszczone były w części dennej termostowanego naczynia o pojemności 50 cm³ w którym przeprowadzane były wszystkie pomiary. Górna część zestawu (Rys. 43.) w postaci biurety umożliwiała pomiar ilości wydzielającego się wodoru. Dolna część posiadała wyprowadzenia umożliwiające podłączenie aparatury elektrochemicznej.



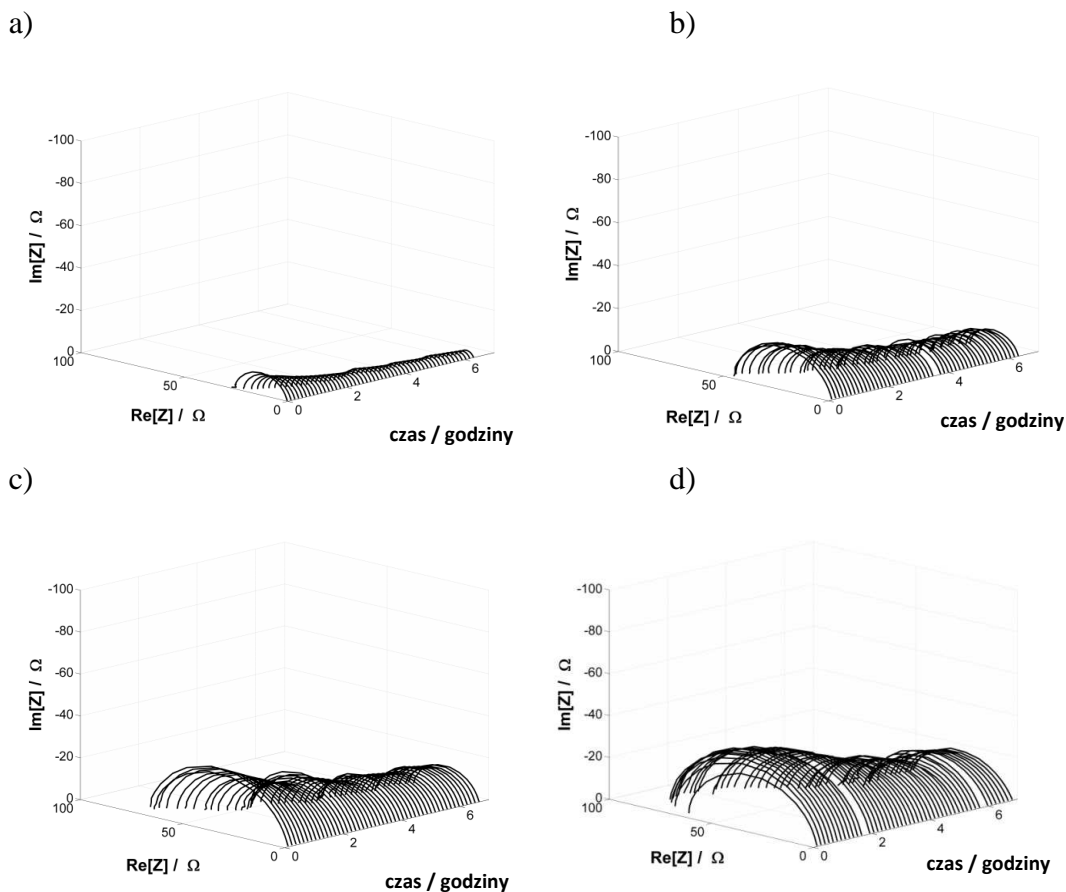
Rys. 43. Schemat celki elektrochemicznej

Pomiary przeprowadzane były w środowisku 1M kwasu solnego z dodatkiem 0ppm, 500ppm, 1500ppm and 6000ppm melasy. Przed rozpoczęciem każdego pomiaru roztwór był odgazowywany przy pomocy ultradźwięków, nasycony wodorem i doprowadzany do temperatury roboczej 35°C. Czas ekspozycji elektrod, pomiarów wolumetrycznych i impedancyjnych, wynosił około 6h.

Pomiar krzywych Tafela wykonano za pomocą zestawu do pomiarów elektrochemiczny Gamry Instruments Reference 600. Pomiary impedancyjne przeprowadzone zostały przy potencjale korozyjnym. Zastosowano w tym celu tryb galwanostatyczny z wypadkowym prądem $I_{DC} = 0$. Jako pobudzenie zastosowano prądowy sygnał multisinusoidalny zawierający komponenty z zakresu częstotliwości od 4,5kHz do 0,7Hz. Amplituda pobudzenia była dobrana tak aby napięciowy sygnał zmiennej odpowiedzi nie przekraczał 30mV pik to pik.

Generowanie pobudzenia multyczęstotliwościowego, akwizycja sygnałów prądowych i napięciowych odbywała się za pomocą karty PXI 4462 National Instruments. Utrzymywanie warunków galwanostatycznych oraz konwersja prąd/napięcie przeprowadzono przy użyciu KGLStat v.4.1. Kontrola systemu oraz analiza wyników została wykonana przy użyciu szybkiej transformaty Fouriera (STFT) mająca na celu uzyskanie chwilowych widm impedancyjnych.

Rys. 44. przedstawia uzyskane widma impedancyjne podczas 6h ekspozycji stali węglowej w roztworze kwasu solnego z dodatkiem melasy w ilości 0, 500, 1500, 6000 ppm.

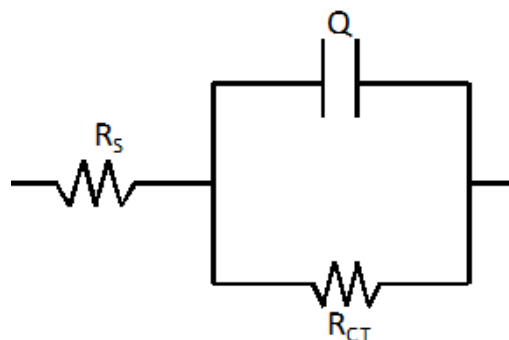


Rys. 44. Stal niestopowa w roztworze 1M kwasu solnego z dodatkiem 0, 500, 1500, 6000 ppm melasy.

Jest to idealny przykład procesu niestacjonarnego reprezentowanego przez ekspozycje stali niestopowej w roztworze 1M kwasu solnego z dodatkiem melasy.

Widoczne widma mają postać jednej stałej czasowej (pojedynczy półokrąg) którą można opisać rezystancją przeniesienia ładunku oraz pojemnością podwójnej warstwy elektrycznej. Zmiana wielkości impedancji w czasie świadczy o niestacjonarności procesu. Zastosowanie klasycznej, komercyjnej, techniki impedancyjnej frequency response analysis (FRA) uniemożliwiłoby w takim przypadku uzyskanie poprawnych wyników. Wielkość widma impedancyjnego rośnie wraz ze wzrostem stężenia melasy.

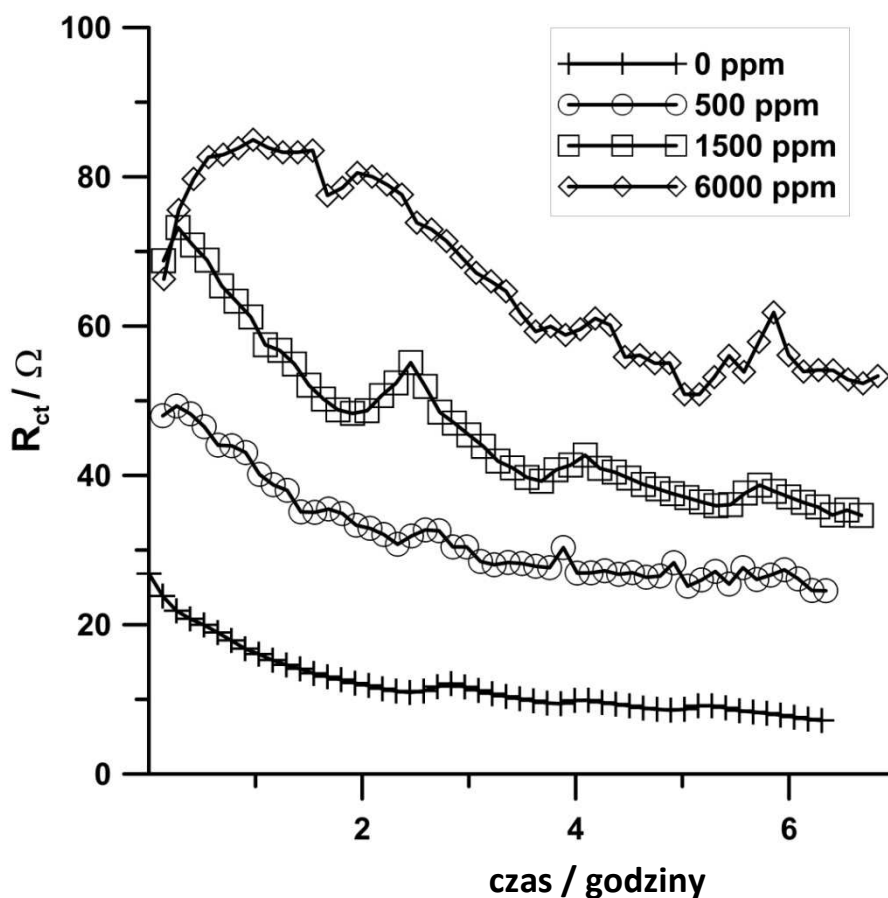
W celu otrzymania bardziej szczegółowych informacji widma zostały zanalizowane elektrycznym schematem zastępczym widocznym na Rys. 45.



Rys. 45. Elektryczny schemat zastępczy

Pierwsza rezystancja pełni rolę rezystancji elektrolitu: R_s , druga rezystancja reprezentuje rezystancje przeniesienia ładunku: R_{ct} , element CPE (constant phase element) jest to element stałofazowy zastosowany w związku z występowaniem porowatości powierzchni elektrody badanej.

Zmiany rezystancji przeniesienia ładunku są zaprezentowane na Rys. 46.



Rys. 46 Zmiany rezystancji przeniesienia ładunku stali niestopowej eksponowanej w środowisku 1M HCl i inhibitora korozji.

Rezystancja przeniesienia ładunku zależy od stężenia melasy jednakże widocznie maleje w czasie. Dodatek 6000ppm melasy powoduje czterokrotny wzrost R_{ct} .

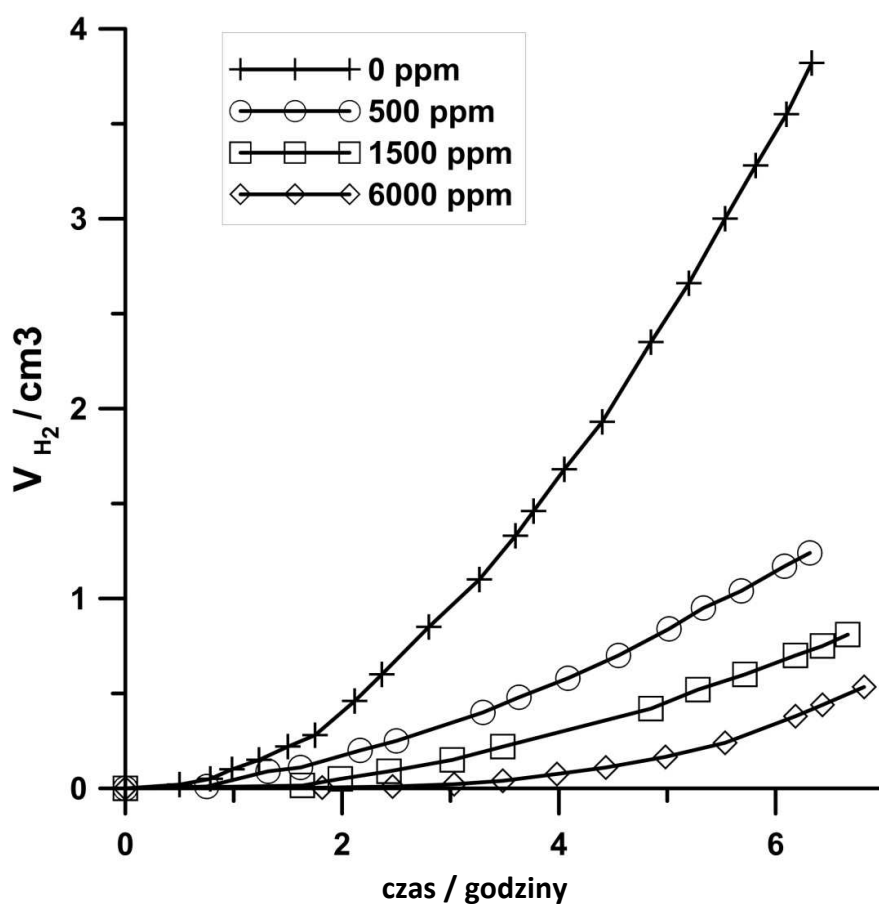
Podczas ekspozycji stali niestopowej w 1M kwasie solnym anodową reakcją jest utlenianie żelaza.



Katodowy proces zachodzi równolegle i jego efektem jest wydzielenie wodoru.



W przypadku stacjonarnych procesów ilość wydzielającego się wodoru powinna być stała w czasie pomiaru. Objętość wydzielonego H_2 podczas pomiarów impedancyjnych jest widoczna na Rys. 47.



Rys. 47. Objętość wydzielonego wodoru podczas pomiarów impedancyjnych.

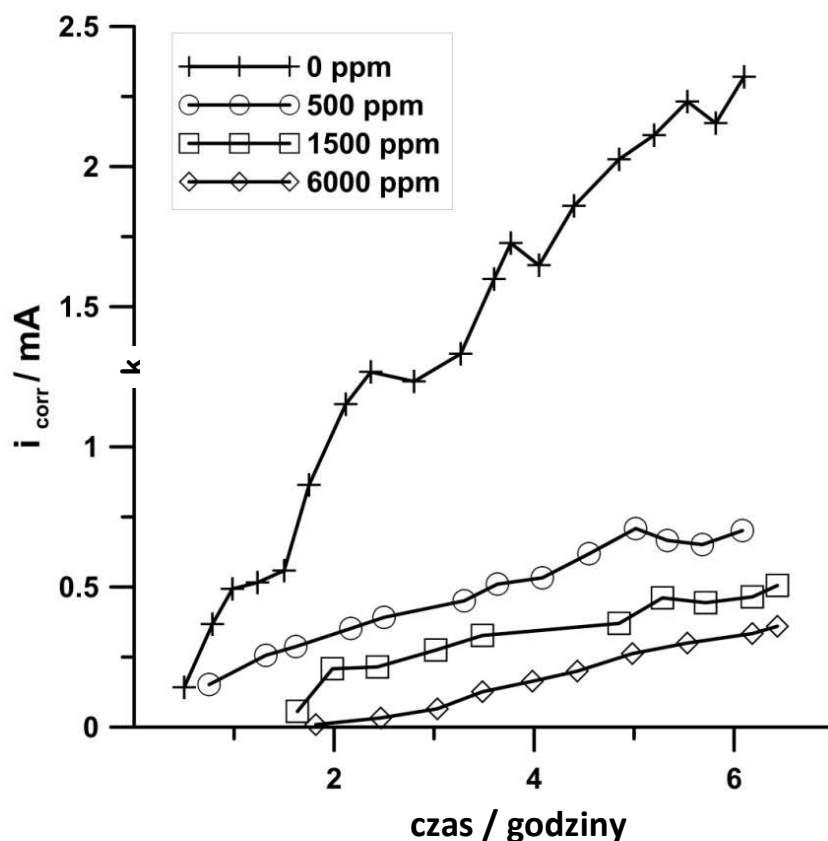
Podobnie jak w przypadku rezystancji przeniesienia ładunku, ilość wydzielonego wodoru zależy od stężenia melasy w roztworze. Otrzymane przebiegi nie mają liniowego charakteru tylko eksponentalny co jest kolejną oznaką niestacjonarności procesów korozyjnych i wzrastającej szybkości korozji w czasie ekspozycji.

Pomiary wolumetryczne zostały wykonane przede wszystkim w celu obliczenia rzeczywistego prądu korozyjnego. Zostało to wykonane stosując poniższe równanie [115]:

$$i_{corr} = \frac{2pVF}{tRT} \quad (49)$$

gdzie p ciśnienie atmosferyczne, T temperatura, t czas, pozostałe parametry mają zwyczajowe znaczenie.

Na Rys. 48. zostały przedstawione zmiany prądu korozyjnego. Wartość prądu korozyjnego odwrotnie proporcjonalnie zależy od stężenia melasy.



Rys. 48. Zmiany prądu korozyjnego dla stali niestopowej podczas inhibitowanego procesu trawienia otrzymane metodą wolumetryczną.

Jakościową ocenę skuteczności inhibitora można otrzymać stosując poniższe równanie:

$$IE(\%) = \frac{i_k - i_{k(inh)}}{i_k} * 100 \quad (50)$$

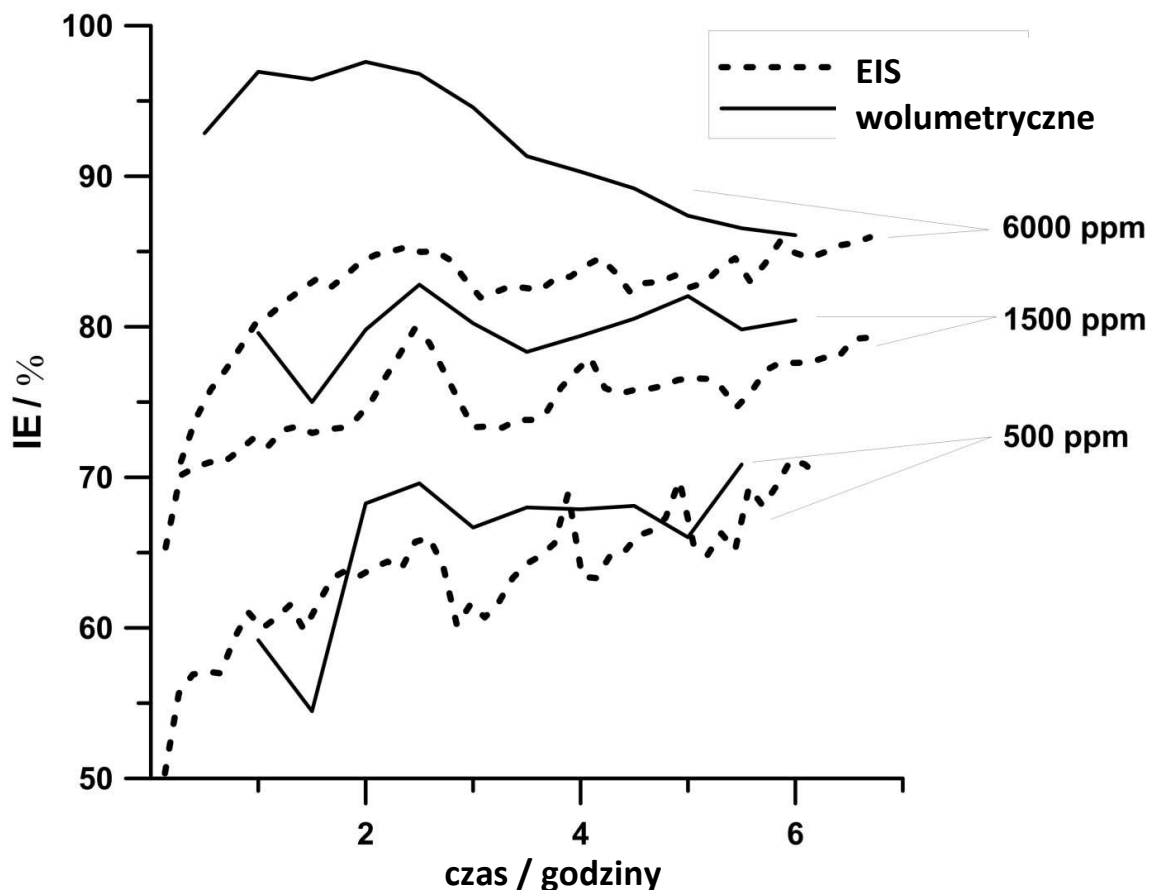
Z definicji wartość prądu korozyjnego może być otrzymana dzięki analizie krzywych Tafela. Naukowcy stosujący techniki impedancyjne stosują rezystancje przeniesienia ładunku do obliczania skuteczności inhibicyjnej. Jednakże jest to możliwe tylko jeśli równanie Sterna-Geary'ego opisuje warunki eksperymentalne. Równanie Sterna-Geary'ego ilustruje zależność prądu korozyjnego, jako wartość odwrotnie proporcjonalną do rezystancji przeniesienia ładunku:

$$i_k = \frac{b_a \cdot b_k}{2.303(b_a + b_k)} \cdot \frac{1}{R_{ct}} \quad (51)$$

Tym sposobem możliwe jest obliczenie skuteczności inhibicyjnej (IE%) jako zależność rezystancji stali inhibitowanej i nie inhibitowanej:

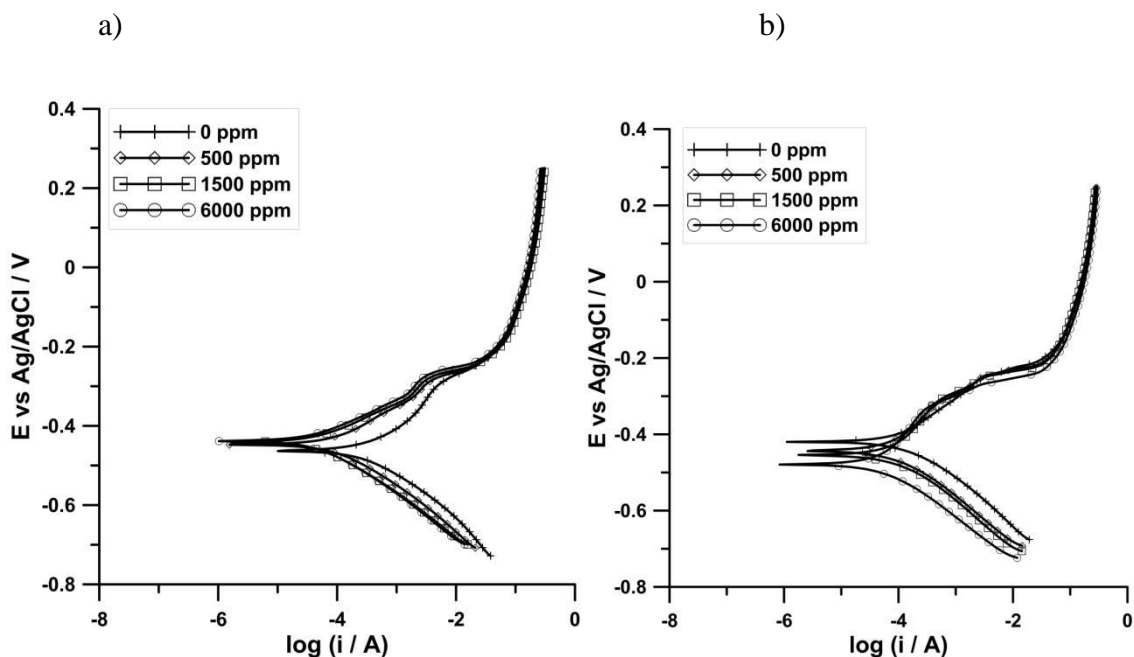
$$IE(\%) = \frac{(R_{ct})^{-1} - (R_{ct(inh)})^{-1}}{(R_{ct})^{-1}} * 100 \quad (52)$$

Reasumując, przeprowadzenie pomiarów impedancyjnych i wolumetrycznych jednocześnie pozwoliło na otrzymanie zmian prądu korozyjnego i rezystancji przeniesienia ładunku równocześnie. Pozwoliło to na wyznaczenie zmian IE% dla procesu trawienia stali w kwasie solnym dwoma niezależnymi metodami. Wyniki są przedstawione na Rys. 49.



Rys. 49. Zmiany skuteczności inhibicyjnej otrzymane metodą wolumetryczną oraz EIS.

Uzyskane skuteczności inhibicyjne dla melasy w stężeniach 500-6000ppm wahają się między 50-98%. Można wnioskować, że melasa sprawdza się jako inhibitor podczas trawienia stali niestopowej. Można zauważyć różnice między wynikami otrzymanymi oboma metodami. Wartości otrzymane przez pomiary wolumetryczne są lekko wyższe. Taki stan rzeczy może zostać wyjaśniony poprzez analizę krzywych Tafela (Rys. 50), wykonanych na początku procesu trawienia i po 6 godzinach.



Rys. 50. Przebiegi krzywych Tafela dla stali niestopowej a) na początku procesu trawienia i b) po 6 godzinach.

Można zaobserwować, że na początku procesu trawienia krzywe dla środowisk zawierających inhibitor korozji są bardzo zbliżone do siebie. Zarówno anodowe jak i katodowe przebiegi ilustrują podobne nachylenia. Jedyne przebieg dla środowiska nie zawierającego inhibitor różni się. Może to być wytłumaczone wysoką reaktywnością 1M kwasu solnego. Otrzymane wartości współczynników Tafela przedstawione są w Tabeli 13.

Należy zauważyć, że charakter krzywych Tafela wyraźnie zmienił się po 6 godzinach ekspozycji w 1M HCl. Różnica dotyczy krzywej anodowej. Krzywa katodowa pozostaje niezmienną. Sugeruje to anodowy charakter melasy jako inhibitora korozji. Obserwacje potwierdza Tabela 13.

Tabela 13. Wartości współczynników Tafela dla stali niestopowej eksponowanej w 1M HCl z dodatkiem inhibitora korozji

| | Stężenie [ppm] | b_a [mV] | b_k [mV] | B[mV] |
|--------------|----------------|------------|------------|-------|
| 10min | 0 | 100,3 | 97,2 | 21,4 |
| | 500 | 91,6 | 97,1 | 20,4 |
| | 1500 | 78,7 | 96,6 | 18,8 |
| | 6000 | 86,9 | 97,1 | 19,9 |
| 6h | 0 | 118,9 | 113,8 | 25,2 |
| | 500 | 130,7 | 109,5 | 25,9 |
| | 1500 | 168,6 | 116,8 | 30,0 |
| | 6000 | 185,2 | 110,0 | 30,0 |

Jak wyjaśniono we wstępie pracy, parametr B zależy od nachyleń krzywych Tafela tj. współczynników b_a i b_k i jest opisany zależnością:

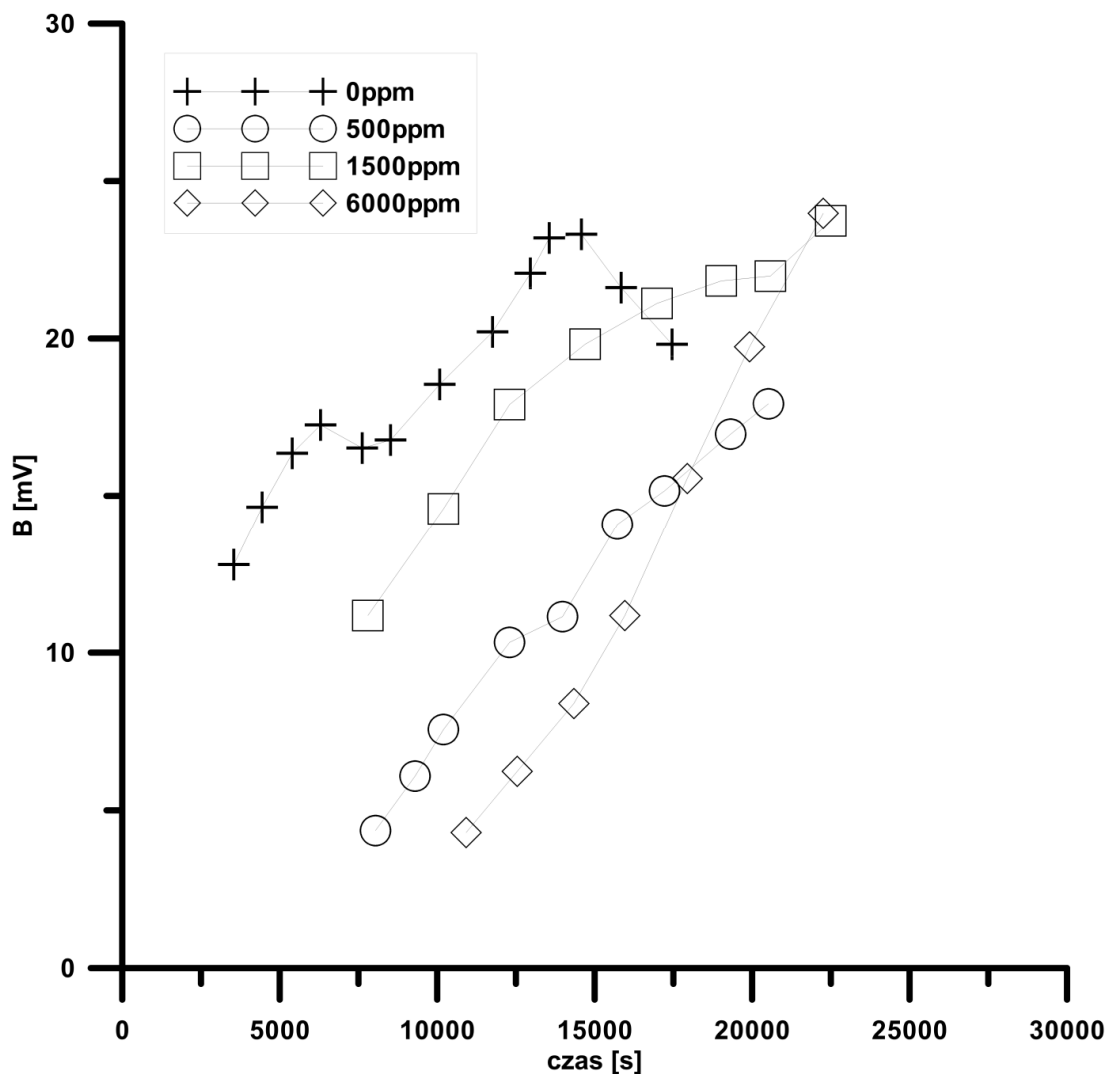
$$B = \frac{b_A b_C}{2.303(b_A + b_C)} \quad (53)$$

Analizując wartości zawarte w Tabeli 13 można zauważyć, że wartości nie są stałe. Zmiana współczynnika B jest konsekwencją zmiany mechanizmu korozyjnego.

Zastosowanie dwóch niezależnych metod jednocześnie, dało możliwość obliczenia wartości parametru B poprzez przekształcenie równania Sterna-Geary'ego:

$$B = i_k * R_{cr} \quad (54)$$

Otrzymane wartości ilustrują zmianę parametru B w czasie pomiaru (Rys. 51).



Rys. 51. Zmiany parametru B otrzymane poprzez korelację wyników otrzymanych metodami wolumetrycznymi i impedancyjnymi.

Obliczone wartości parametru B widocznie rosną w czasie pomiaru. Jest to potwierdzenie, że wyznaczanie prądu korozyjnego stosując równanie Sterna-Geary'ego przyjmując stałe wartości współczynników Tafela dla dłuższych ekspozycji jest błędne. Otrzymywane wartości współczynnika B wyraźnie różnią się od typowej wielkości tego współczynnika wynoszącej 26mV.

Wnioski

Uzyskane wyniki pokazują, zastosowanie melasy jako inhibitora korozji w pełni spełnia swoją rolę. Skuteczność inhibicyjna melasy w badanym układzie wynosi nawet 90% przy stężeniu równym 6000ppm. Korozja stali niestopowej podczas procesu trawienia przebiega z wydzielaniem wodoru. Ten efekt został wykorzystany do

obliczenia prądu korozyjnego. Otrzymany prąd korozyjny z pomiarów wolumetrycznych i rezystancja przeniesienia ładunku z pomiarów impedancyjnych pozwoliły wyliczyć zmiany parametru B związanego ze współczynnikami Tafela. Przeprowadzone badania udowodniły, że parametr B znacząco zmienia się w czasie. Tak więc, w przypadku układów korozyjnych potencjalnie niestacjonarnych, przyjmowanie w obliczeniach prądu korozyjnego stałej wartości współczynników Tafela jest obarczone błędem.

4.4. BADANIA Szybkości KOROZJI STALI KONSTRUKCYJNEJ METODĄ DYNAMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ W ŚRODOWISKU WODY PRZEMYSŁOWEJ

Monitorowanie szybkości korozji metodami elektrochemicznymi realizowane jest głównie w środowiskach wodnych. W zależności od składu chemicznego wody mogą zachodzić procesy korozyjne w oparciu o różne mechanizmy. Głównym czynnikiem decydującym jest pH wody. W przypadku, kiedy pH wody jest niższe niż 4. Proces korozyjny zachodzi z tzw. depolaryzacją wodorową. Reakcja katodowa związana jest z procesem wydzielania wodoru:



Reakcja wydzielania wodoru jest kontrolowana aktywacyjnie i jest zwykle szybsza niż reakcja anodowa roztwarzania żelaza [116]:

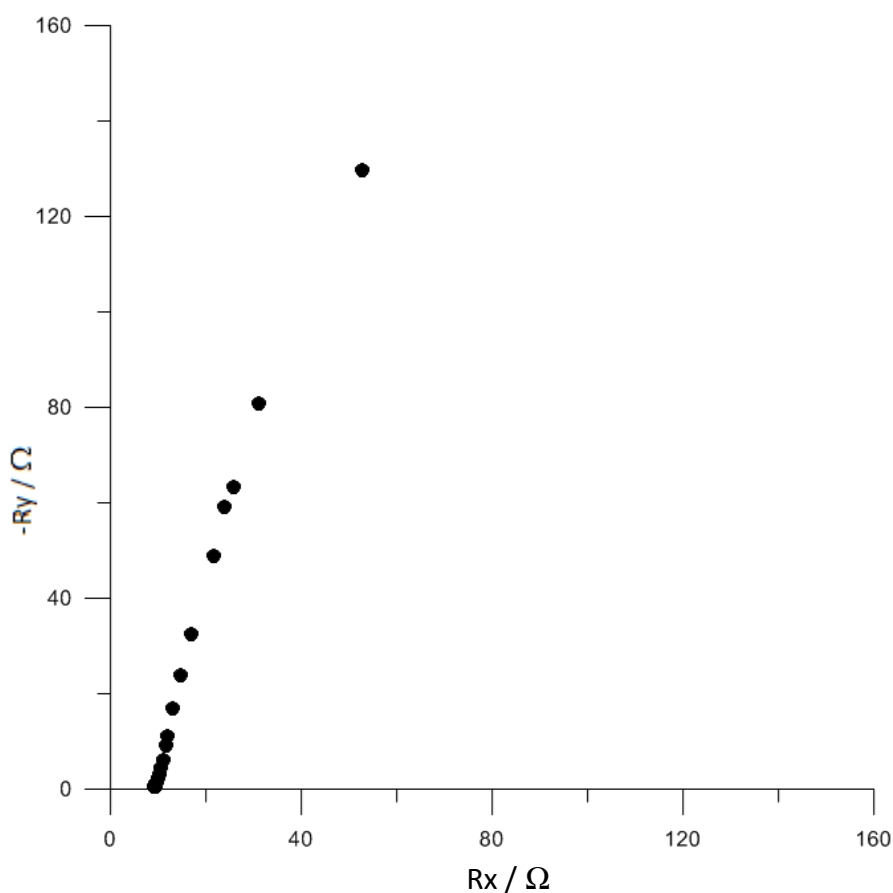


Sumaryczny proces korozyjny jest zwykle bardzo szybki. W większości układów wodnych pH jest wyższe od 4. Zachodzący proces katodowy związany jest w wydzielaniem tlenu [116]:



Procesy korozyjne metali i stopów konstrukcyjnych w środowiskach elektrolitycznych obojętnych w warunkach atmosferycznych ulegają korozji w oparciu o powyższy mechanizm katodowy, który nazywany jest depolaryzacją tlenową. Zwykle zawartość tlenu roztworach wodnych mającymi kontakt z powietrzem jest zwykle niewielkie, szybkość procesu korozyjnego kontrolowana jest kinetyką reakcji katodowej związaną szybkością dyfuzji tlenu do powierzchni korodującego metalu. Szybkość korozji w układach wodnych warunkowana jest więc temperaturą, rozpuszczalnością tlenu w wodzie oraz warunkami przepływu (mieszania wody).

Obecność ograniczonej dyfuzji tlenu znacznie utrudnia pomiary szybkości korozji. Analiza wyników pomiarów polaryzacji liniowej oraz krzywych Tafela jest stosunkowo trudna. W przypadku pomiarów impedancyjnych wyznaczenie rezystancji przeniesienia ładunku z widm impedancyjnych dla układów kontrolowanych dyfuzyjnie było praktycznie niemożliwe [9]. Szczególnym utrudnieniem był dobór właściwego elektrycznego układu zastępczego podczas analizy z uwagi na brak sprawdzonego modelu dla takich układów. Poniżej na Rys. 52. przedstawiono typowe widmo korozji żelaza kontrolowanej dyfuzyjnie.



Rys. 52. Widmo impedancyjne żelaza eksponowanego w wodzie.

Przeprowadzone badania miały na celu przeprowadzenie monitorowania korozji w dynamicznych układach wodnych z wykorzystaniem techniki DEIS. Było to możliwe dzięki jednoczesnemu rejestrowaniu zależności zmian prądu od potencjału i widm impedancyjnych. Impedancjogramy otrzymane zostały dzięki potwierdzonej wieloma publikacjami metodzie dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (DEIS) [8-11] w trybie potencjodynamicznym w zakresie niewielkich wartości

polaryzacji anodowej i katodowej. Jest to pierwsza metoda umożliwiająca analizę widm w układach kontrolowanych ilością tlenu rozpuszczonego w roztworze i umożliwiająca wyznaczenie realnej wartości współczynników Tafela i jego zmian w czasie. W oparciu o tą technikę możliwe jest opracowanie nowatorskiej metody monitorowania korozji w systemach wodnych niewymagającej dodatkowych założeń.

Do badań wykorzystano stal niestopową typu S235JR (EN 10025-2:2004). Pomiary wykonywano w wodzie przemysłowej, skład chemiczny wody podano w Tabeli 14.

Tabela 14. Skład chemiczny wody przemysłowej

| Skład jonowy | Zawartość [mg/dm³] |
|-------------------------|--|
| Żelazo całkowite | 1,3 |
| Azot całkowity | 4,53 |
| Siarczany | 3436 |
| Wapń | 1267 |
| Magnez | 419 |
| Sód | 7203 |
| Potas | 114 |
| Miedź | 0,007 |
| Cynk | 0,026 |
| Ołów | <0,004 |
| Mangan | 3,01 |
| Chlorki | 11376 |

Badania elektrochemiczne prowadzono w układzie trójelektrodowym. Elektroda odniesienia była elektroda chlorosrebrowa. Elektrode badaną wykonano ze stali typu S235JR o powierzchni 1cm², która szlifowana była papierami ściernymi o gradacji 400, 800, 1500, 2500 oraz 4000 i odtłuszczana acetonem. Elektroda pomocniczą była siatka platynowa. Badania wykonywano za pomocą metody Dynamicznej Spektroskopii Impedancyjnej (DEIS). System pomiarowy składał się z potencjostatu KGLstat v. 2.1 oraz karty National Instruments PCI 6120 generującej sygnał potencjałowy i rejestrującej sygnał prądowy. Zakres częstotliwościowy paczki sinusoid mieścił się w zakresie 20 kHz–0.3 Hz. Średnia ilość punktów na dekadę częstotliwościową wynosiła

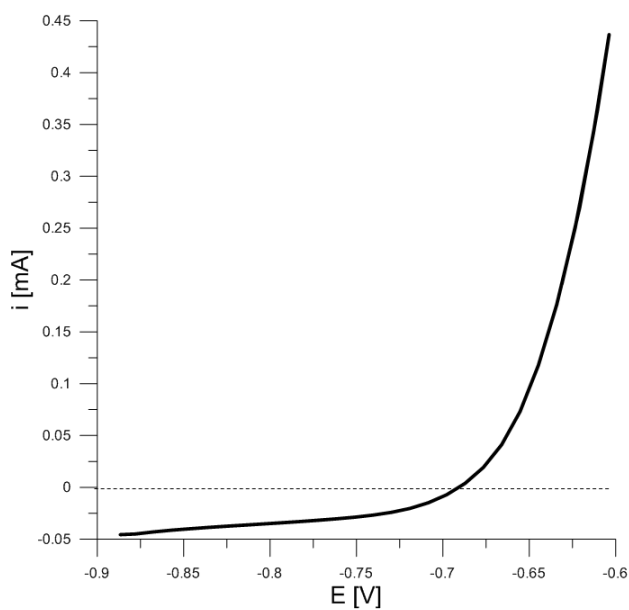


5. Częstotliwość próbkowania wyniosła 100kHz, paczka potencjałowa składała się z 20 sinusoid. Poszczególne częstotliwości w paczce były dobierane w taki sposób, aby niemożliwe było nakładanie się ewentualnych harmonicznych. Amplituda generowanych sinusoid była w zakresie od 3 do 18mV.

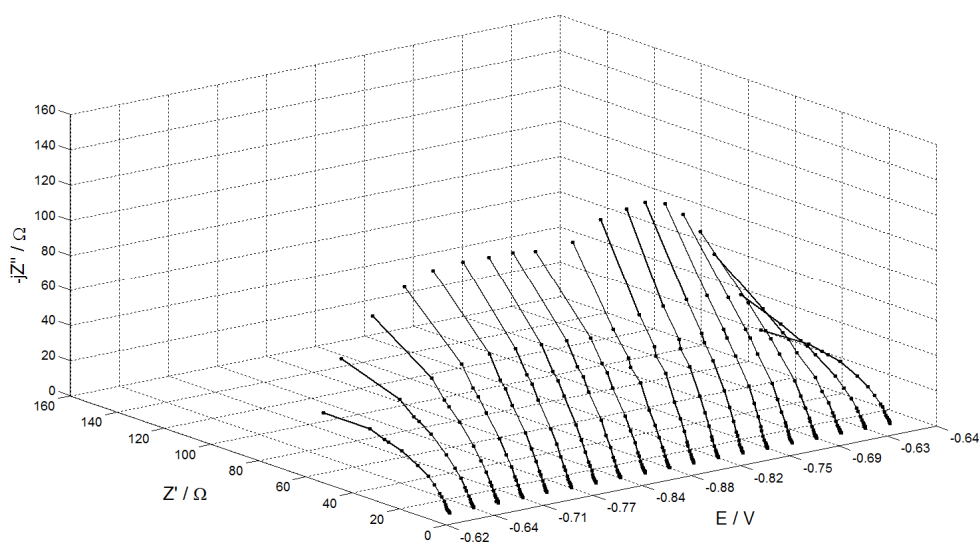
Analiza rejestrów potencjałowych i prądowych była wykonywana przy zastosowaniu szybkiej transformaty Fouriera (STFT) z wykorzystaniem oprogramowania Labview. Analiza uzyskiwanych widm impedancyjnych była wykonywana w oparciu o program ZSimpWin 3.1.

Przykładowy pomiar rezystancji polaryzacyjnej oraz impedancjogram przedstawiono na Rys. 53. Odpowiada on roztwarzaniu żelaza w roztworze wody przemysłowej o składzie opisanym w tabeli 14. Wyniki impedancyjne uzyskane zostały przy użyciu paczki spełniającej warunki linearyzacji.

a)

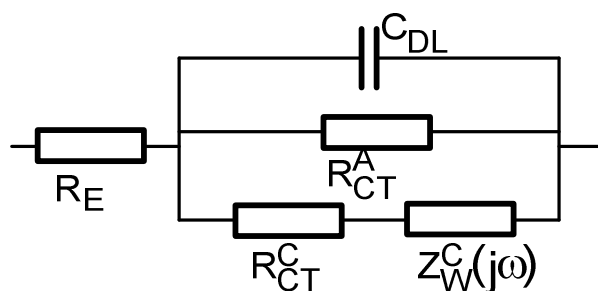


b)



Rys. 53 Przykładowe wyniki badań elektrochemicznych stali typu S235JR eksponowanej w wodzie przemysłowej a) zależność pomiaru rezystancji polaryzacyjnej b) otrzymane widma impedancyjne pomiaru DEIS.

Poszczególne widma impedancyjne mają złożoną postać. Każde z tych widm analizowano przy pomocy elektrycznego układu zastępczego widocznego na Rys.54. W związku z niewielkimi wartościami prąd rektyfikacji został zaniedbany.



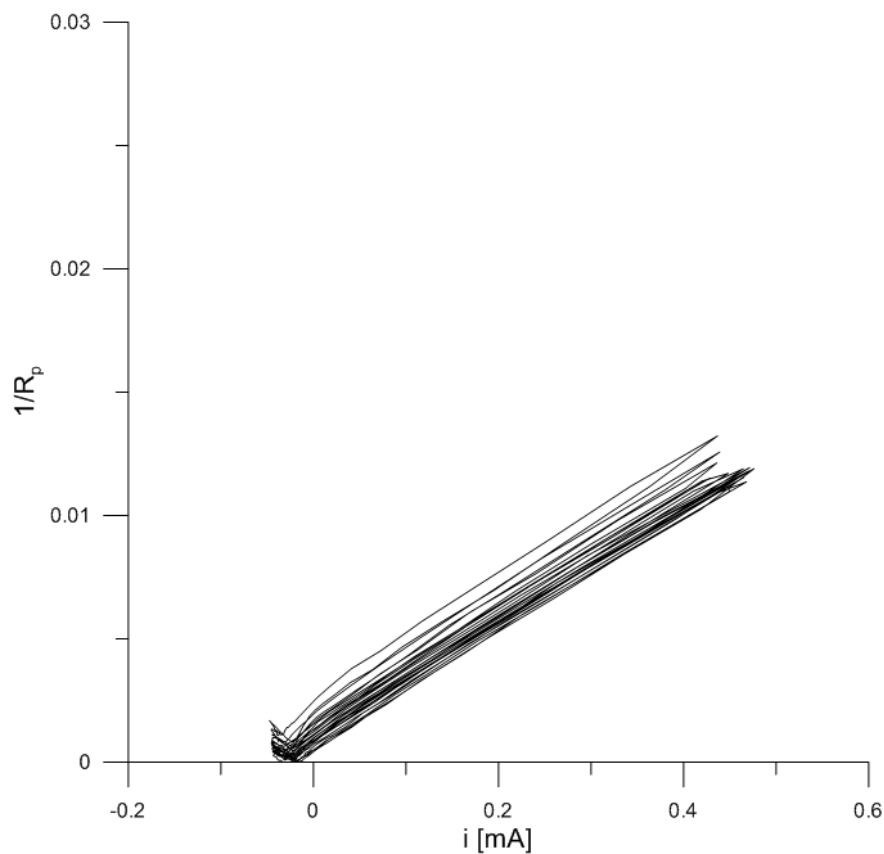
Rys. 54 Zastosowany elektryczny układ zastępczy.

gdzie: R_E to rezystancja elektrolitu, C_{DL} pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, R_{CT}^A anodowa rezystancja przeniesienia ładunku, R_{CT}^C katodowa rezystancja przeniesienia ładunku i $Z_W^C(j\omega)$ impedancja Warburga.

Powyższy układ może zostać uproszczony o katodową rezystancję przeniesienia ładunku, której wartość jest nie ma istotnego wpływu na wartość prądu korozyjnego.

Analiza poszczególnych widm impedancyjnych przeprowadzona w oparciu o elektryczny schemat zastępczy pozwala wyznaczyć wartości anodowej rezystancji przeniesienia ładunku. Wybrany układ jest prawidłowy dla zastosowanego zakresu częstotliwości i jest zgodny z założeniami teoretycznymi opisanymi w części teoretycznej pracy.

Korzystając z założeń teoretycznych możliwe jest wyznaczenie wartości prądu korozyjnego z interceptu iloczynu prądu korozyjnego i współczynnika anodowego.



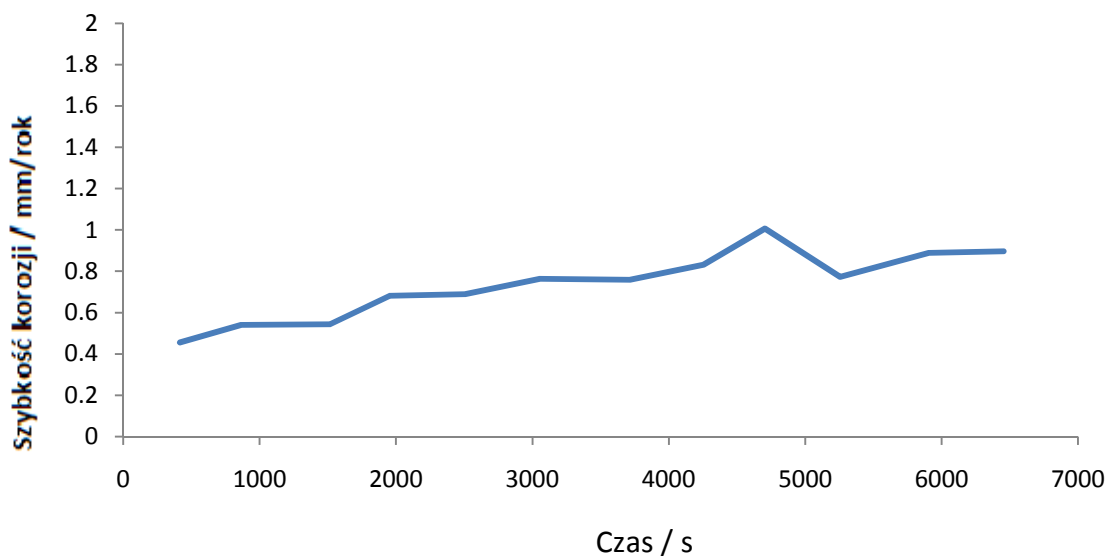
Rys. 55. Krzywe opisujące zależność odwrotności rezystancji polaryzacyjnej i prądu stałego

Korzystając z równania Sterna i Geary'ego, szybkość korozji wyznacza się z zespołu widm impedancyjnych jednocześnie otrzymując współczynnik b_A , można wyznaczyć rzeczywisty prąd korozyjny i szybkości korozji. Wartości otrzymane dla omawianego przypadku zaprezentowane są w Tabeli 15:

Tabela 15. Otrzymane wartości współczynnika b_A , prądu korozyjnego i szybkości korozji

| czas [s] | b_A [mV/dec] | i_k [A] | V_{kor} [mm/rok] |
|----------|----------------|-----------|-----------------------|
| 415 | 0,7 | 8,91E-09 | 0,455 |
| 865 | 0,8 | 1,06E-08 | 0,540 |
| 1515 | 0,8 | 1,06E-08 | 0,544 |
| 1955 | 1,0 | 1,33E-08 | 0,681 |
| 2505 | 1,0 | 1,35E-08 | 0,690 |
| 3055 | 1,1 | 1,50E-08 | 0,764 |
| 3715 | 1,1 | 1,49E-08 | 0,760 |
| 4255 | 1,2 | 1,63E-08 | 0,832 |
| 4705 | 1,5 | 1,97E-08 | 1,007 |
| 5255 | 1,1 | 1,51E-08 | 0,773 |
| 5905 | 1,3 | 1,74E-08 | 0,889 |
| 6455 | 1,3 | 1,75E-08 | 0,896 |

Dzięki opracowanej metodzie możliwe jest monitorowanie zmian szybkości korozji w czasie. W dalszym etapie prac planowane jest zastosowanie metody w monitorowaniu zmiennych warunków środowiska tj. natlenienia, temperatury czy aplikacji inhibitorów korozji. Otrzymana eksperymentalnie zależność szybkości korozji w czasie została zaprezentowana na Rys. 56.



Rys. 56. Zmiany szybkości korozji żelaza ekspozowanego w wodzie przemysłowej w czasie.

Wnioski

Zaprezentowana została nowa metoda umożliwiająca monitorowanie korozji metali w warunkach kontrolowanych ilością tlenu rozpuszczonego w roztworze. Wyznaczone zostały realne wartości prądu korozyjnego i współczynnika b_A niezbędne do wyznaczenia szybkości korozji bez dodatkowych założeń. Otrzymane wyniki umożliwiają przedstawienie następujących wniosków:

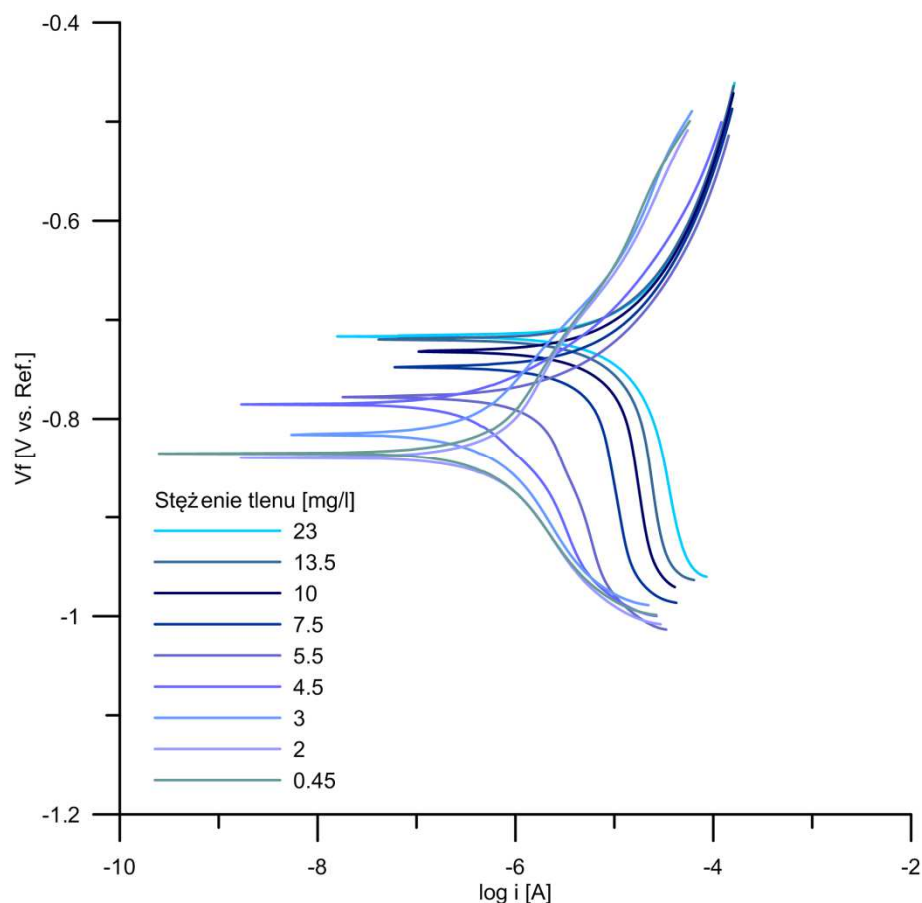
- Opracowana metoda umożliwia wyznaczenie zmian impedancji oraz prądu stałego w funkcji zmian potencjału dla układu kontrolowanego ilością tlenu rozpuszczonego w roztworze.
- Badania były wykonywane w warunkach niestacjonarnych.
- Polaryzacja układu następowała w otoczeniu potencjału korozyjnego.
- Paczka pobudzenia spełniała warunki linearyzacji.
- Prąd rektyfikacji został zaniedbany.
- Szybkość korozji wyznacza się z zespołu widm impedancyjnych jednocześnie wyznaczając współczynnik b_A bez konieczności stosowania dodatkowych założeń.

4.5. BADANIA SZYBKOŚCI KOROZJI STALI KONSTRUKCYJNEJ METODĄ GALWANODYNAMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ W ŚRODOWISKU WODY PRZEMYSŁOWEJ W WARUNKACH ZRÓŻNICOWANEGO NATLENIA WODY

W ramach dalszego etapu badań wykonano pomiary monitorowania korozji stali konstrukcyjnej typu S235JR w środowisku wody przemysłowej w której kontrolowano zawartość tlenu. Analizowano wpływ warunków dyfuzji tlenu na rejestrowaną szybkość korozji techniką GDEIS. Celem badań było określenie czy metoda GDEIS umożliwia monitorowanie szybkości korozji w warunkach dynamicznie zmieniającej się zawartości tlenu w wodzie w porównaniu do wyników pomiarów krzywych Tafela.

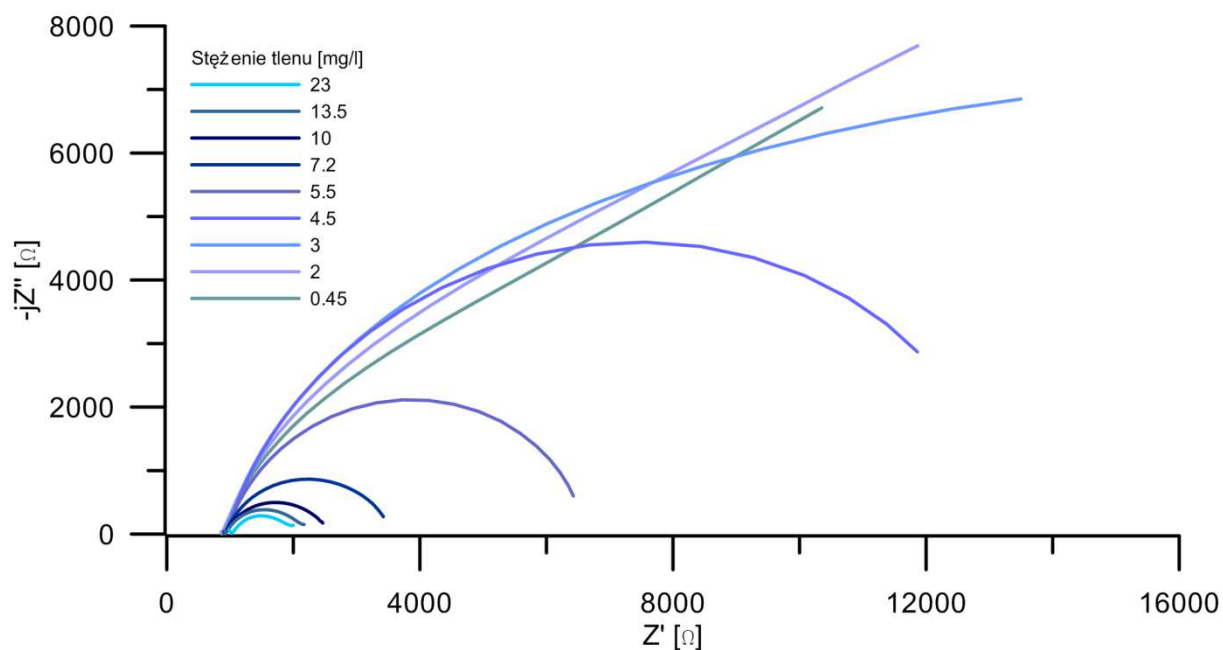
W badaniach zastosowano taki sam układ badawczy jak w poprzednim rozdziale. Dodatkowo wykonywano pomiar krzywych Tafela w zakresie $\pm 0,25V$ względem potencjału stacjonarnego za pomocą systemu do pomiarów Elektrochemicznych Gamry Instruments Reference 600. Badania szybkości korozji były monitorowane zmieniając zawartość rozpuszczonego tlenu na podstawie dozowania azotu i tlenu do roztworu. Badania zawartości tlenu w roztworze wykonywano za pomocą systemu HACH HQ440d multi.

Najwygodniejszą metodą badania charakteru procesów korozji w odniesieniu do kontroli aktywacyjnej lub dyfuzyjnej reakcji korozyjnych jest pomiar krzywych Tafela (TP - Tafel Polarization). Metoda ta została wybrana w celu porównania z prezentowaną nową metodą monitorowania korozji GDEIS. Wyniki krzywych Tafela zarejestrowane dla różnych zawartości tlenu rozpuszczonego w roztworze przedstawiono poniżej (Rys. 57.).



Rys. 57. Wyniki badań krzywych Tafela dla różnych zawartości tlenu w wodzie

Badania wykazały charakter dyfuzyjny krzywych katodowych. Należy, jednak zauważyć, że katodowe krzywe leżą częściowo w zakresie katodowego wydzielania wodoru, tym samym w przypadku wyższych stężeń tlenu, katodową reakcją będzie w niższych potencjałach rozkład wody z wydzieleniem wodoru, a nie utlenianie tlenu. Dla tych samych stężeń zostały również wykonane pomiary klasyczną spektroskopią impedancyjną (EIS) i rezystancją polaryzacyjną (LPR). Otrzymane widma impedancyjne dla częstotliwości w zakresie od 100k do 0.04Hz zostały przedstawione na Rys. 58.



Rys. 58. Wyniki badań EIS dla różnych zawartości tlenu w wodzie

Widma impedancyjne dla stężeń tlenu powyżej 4,5mg/l przedstawiają typowe spłaszczone półkola. Niższe stężenia rozpuszczonego tlenu w roztworze wywołują charakter mniej lub bardziej dyfuzyjny, potwierdzając przyjętą hipotezę o decydującym wpływie ilości rozpuszczonego tlenu na wielkość korozji. Wartość ta opisywana jest w przypadku krzywych Tafela poprzez przecięcie krzywych katodowych i anodowych tj. wartość prądu korozyjnego, a w przypadku EIS poprzez wartość rezystancji przeniesienia ładunku.

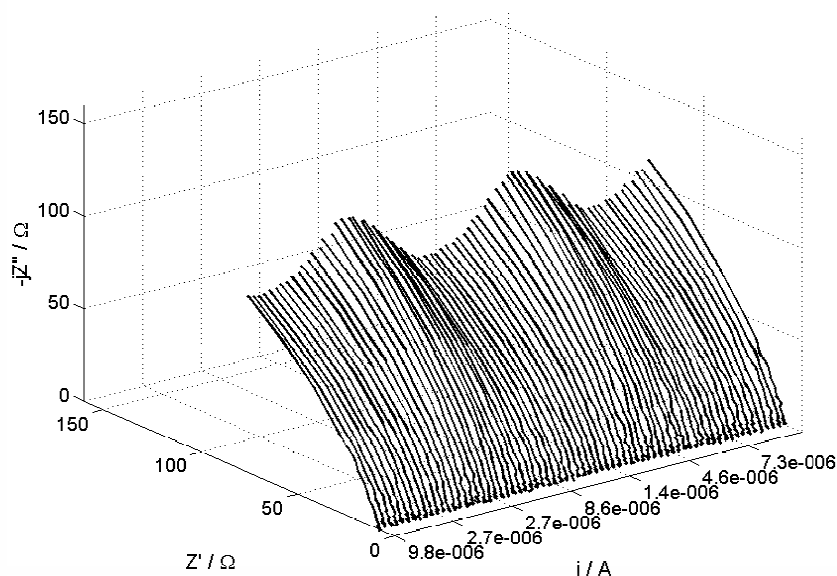
Wyniki analizy uzyskanych pomiarów przedstawiono w Tabeli 16.

Tabela 16. Wyniki pomiarów LPR, EIS, TP

| tlen [mg/l] | E [mV] vs Ag/AgCl | LPR | | | TP | | | EIS | | | | |
|----------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------|-----------|------------|-----------------------|-------|----------|--------|----------|-----------|
| | | V_{kor} [mm/rok] | V_{kor} ($b_a b_k$) | b_a [V] | b_k [V] | i_k [nA] | V_{kor} [mm/rok] | R_e | Q | n | R_{ct} | W |
| 0.45 | -835 | 0.008219 | 0.01093 | 0.1741 | 0.1474 | 737 | 0.00856 | 867.1 | 7.39E-05 | 0.767 | 7240 | 0.000228 |
| 2 | -840 | 0.007502 | 0.009718 | 0.1707 | 0.1427 | 748 | 0.008678 | 873 | 7.05E-05 | 0.7751 | 9200 | 0.000211 |
| 3 | -816 | 0.01052 | 0.01354 | 0.157 | 0.1519 | 651 | 0.007556 | 898.7 | 6.51E-05 | 0.7831 | 12390 | 0.0003025 |
| 4.5 | -785 | 0.021 | 0.02129 | 0.0888 | 0.1929 | 699 | 0.008111 | 925.8 | 7.36E-05 | 0.7934 | 12830 | 0.0003546 |
| 5.5 | -778 | 0.04797 | 0.1055 | 0.1302 | IE+15 | 4990 | 0.05796 | 917.6 | 8.59E-05 | 0.7969 | 5871 | |
| 7.5 | -747 | 0.0807 | 0.2555 | 0.19 | IE+15 | 14900 | 0.1727 | 911.7 | 0.000113 | 0.7411 | 2661 | |
| 10 | -732 | 0.1008 | 0.456 | 0.272 | IE+15 | 29900 | 0.346 | 916.3 | 0.000164 | 0.6971 | 1644 | |
| 13.5 | -720 | 0.1196 | 0.6677 | 0.335 | IE+15 | 43400 | 0.5041 | 923.9 | 0.000179 | 0.6854 | 1294 | |
| 23 | -715 | 0.1385 | 0.8959 | 0.388 | IE+15 | 60500 | 0.702 | 935.4 | 0.000198 | 0.6705 | 955 | |

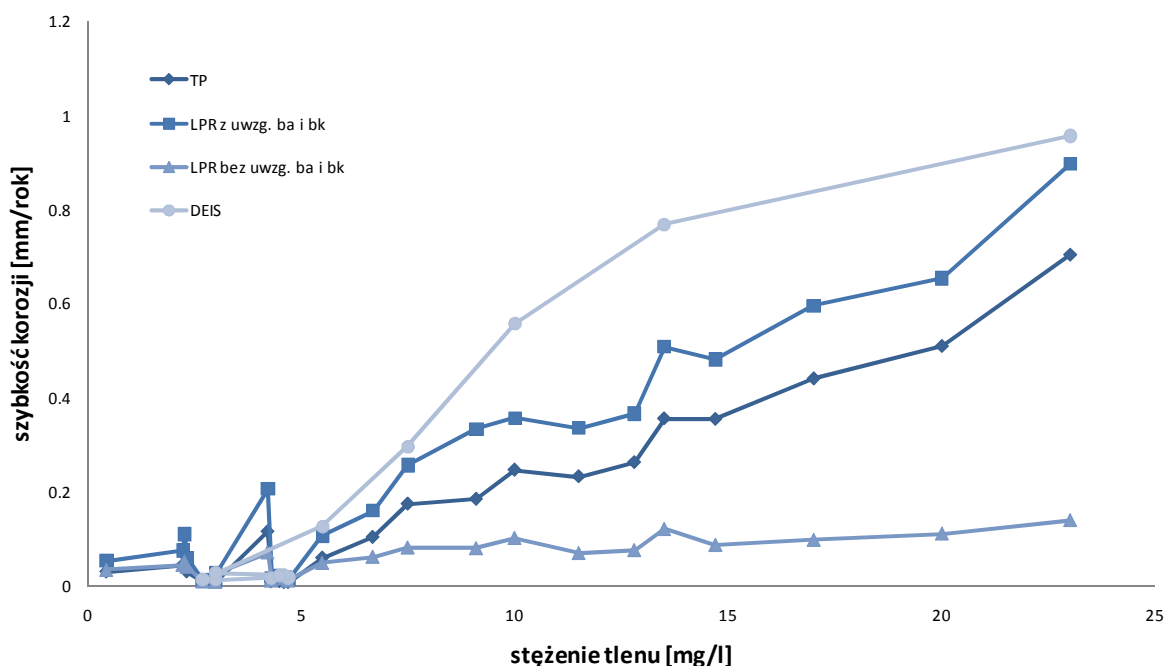


Dla opisanych powyżej układów zostały przeprowadzone również pomiary techniką GDEIS. Pomiar GDEIS był wykonywany po osiągnięciu w układzie odpowiedniej ilości rozpuszczonego tlenu. Wybrany fragment impedancjogramu pomiaru GDEIS przedstawiono na Rys. 59.



Rys. 59. Fragment impedancjogramu pomiaru GDEIS. Fluktuacje widm impedancyjnych wynikają z właściwości prądowego sygnału pobudzającego stałego (bez składowej AC) w formie trójkątnej.

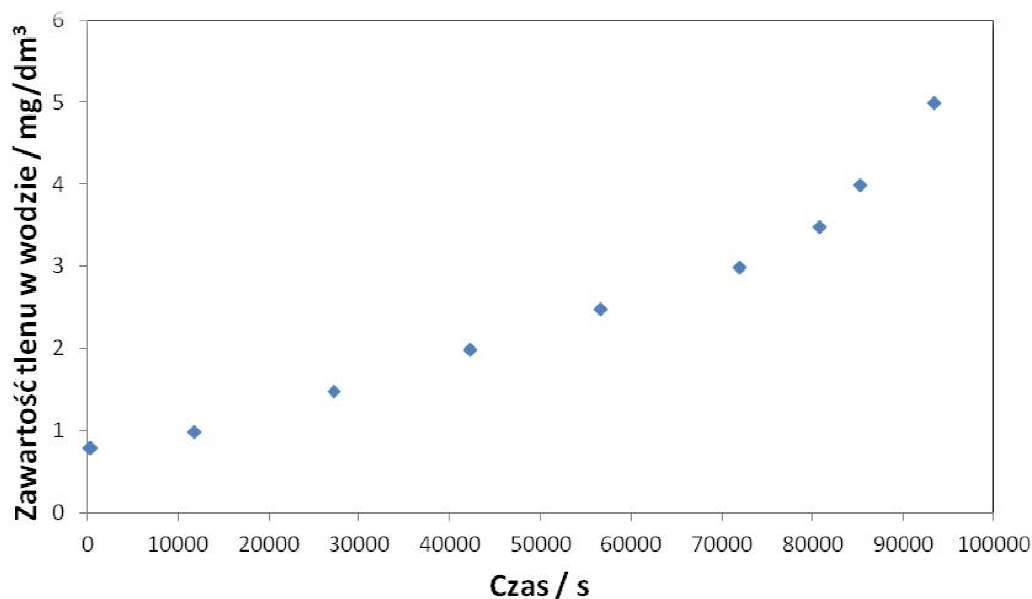
Na poniższym wykresie zostały zobrazowane otrzymane wymienionymi technikami szybkości korozji. We wszystkich czterech przypadkach widać rosnącą szybkość korozji wraz ze wzrostem stężenia rozpuszczonego tlenu w roztworze. Widać również jak istotna jest znajomość współczynników Tafela przy analizie wyników otrzymanych techniką LPR. Wartości szybkości korozji z LPR bez znajomości współczynników Tafela są znacznie zaniżone. Wyniki TP i LPR z uwzględnieniem otrzymanych współczynników Tafela są zbliżone i wykazują podobne przebiegi. Technika GDEIS przedstawia najwyższe wartości. Jest to związane z uwzględnieniem rezystancji przeniesienia ładunku, która jest pomniejszona o rezystancję elektrolitu względem rezystancji polaryzacyjnej (Rys. 12.) stosowanej w pomiarach LPR.



Rys. 60. Wyniki szybkości korozji otrzymanej z pomiarów LPR, EIS, TP.

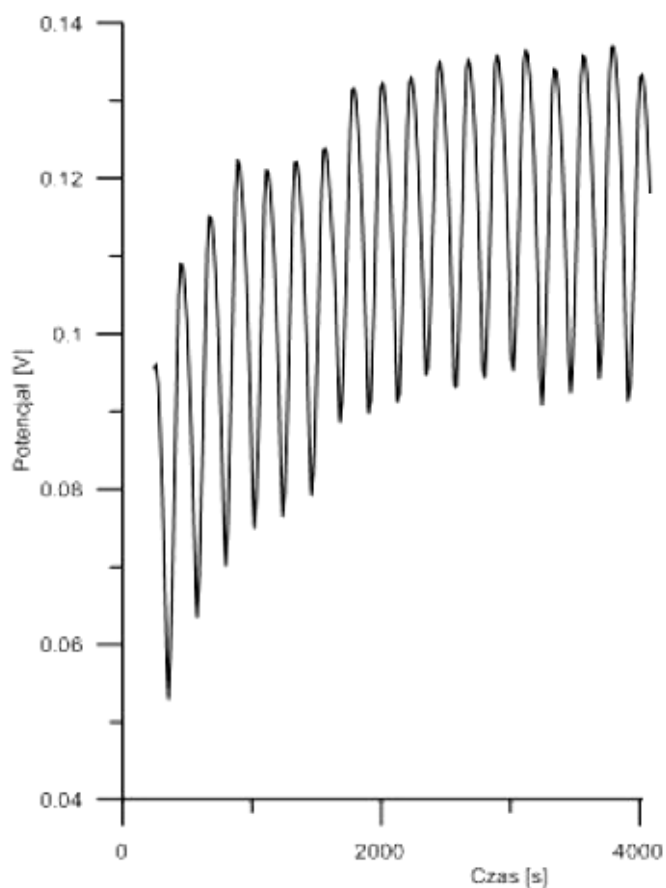
Należy zauważyć, że analiza wyników LPR i TP jest obarczona znacznym błędem ze względu na poważne problemy z prawidłową ekstrapolacją krzywych Tafela [1-3]. Precyzyjne zdefiniowanie prostych ekstrapolacyjnych w metodzie Tafela jest niezbędne w prawidłowej analizie wyników LPR, które są najczęściej wykorzystywane w rzeczywistych środowiskach do oszacowania szybkości korozji.

W celu zaprezentowania chwilowych zmian parametrów elektrochemicznych układu w zakresie kontroli dyfuzyjnej tj. od 0,8-5mgO₂/l, został wykonany ciągły pomiar techniką GDEIS podczas zmian rozpuszczonego tlenu w roztworze. Poniżej zaprezentowano uzyskane wyniki. Pomiary wykonywano w warunkach dynamicznych. Zmianie ulegała zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie. Na Rys. 61. przedstawiono rejestr zawartości tlenu w funkcji czasu pomiaru.



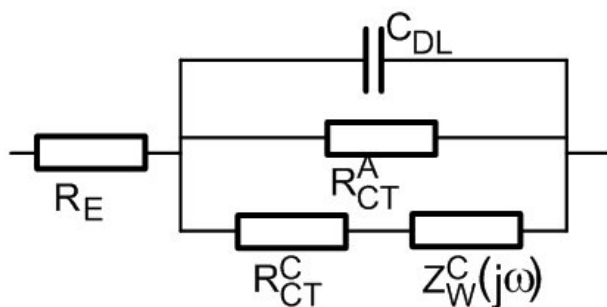
Rys. 61. Zmiany zawartości tlenu w roztworze podczas realizacji pomiaru GDEIS

Zarejestrowany sygnał potencjałowy po odfiltrowaniu rejestru zmiennonapięciowego przedstawiono na Rys. 62., natomiast



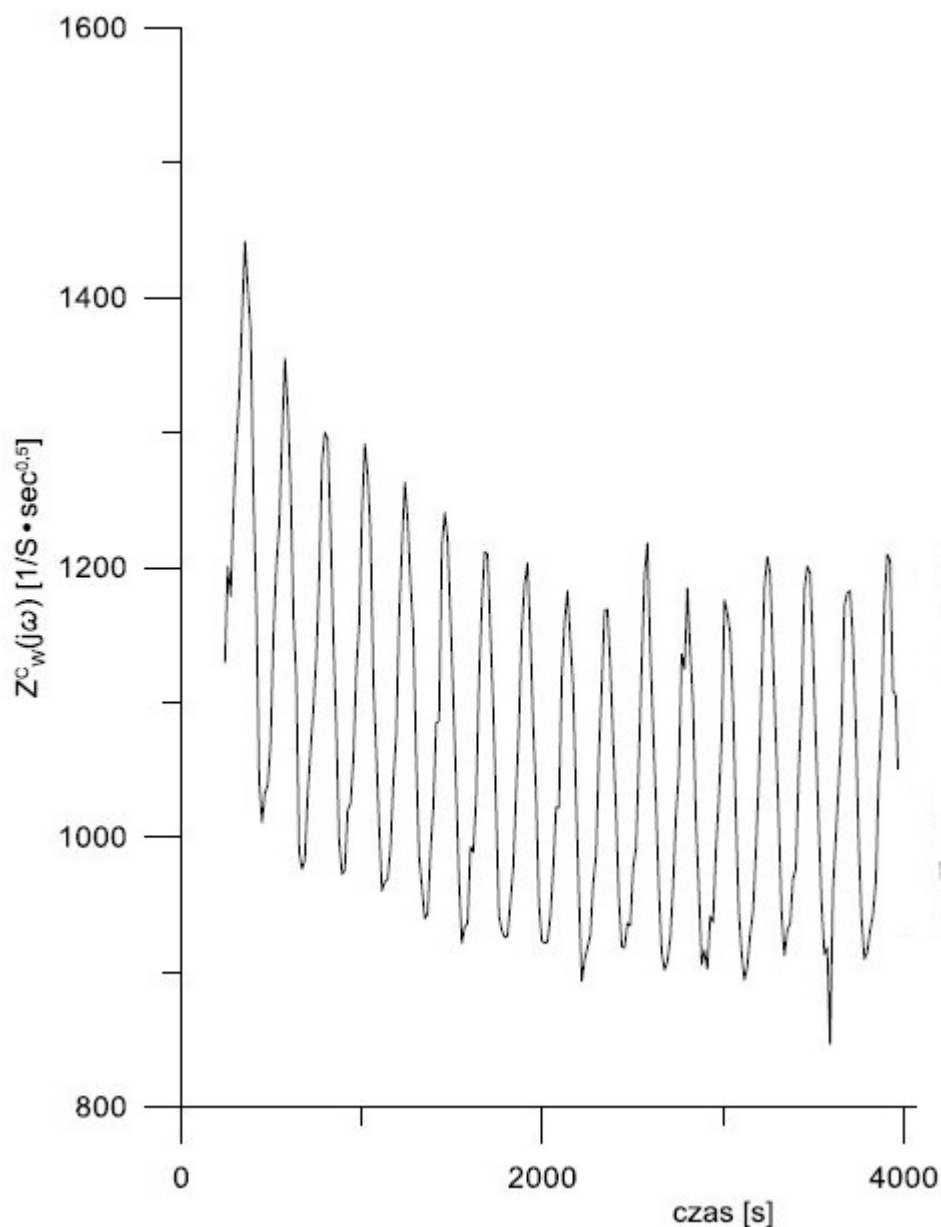
Rys. 62. Rejestr sygnału odpowiedzi w formie potencjału w funkcji czasu

Impedancjogram GDEIS jest efektem zmian potencjału korozyjnego który wynika z charakterystyki galwanodynamicznego sygnału pobudzającego. Uzyskane widma impedancyjne na Rys. 62 zostały zaprezentowane przy pomiarach dla zawartości rozpuszczonego tlenu równego 10 mg/dm^3 . Cyfrowy zapis widm impedancyjnych umożliwia określenie zmian impedancji w funkcji prądu stałego. Pomiar galwanodynamiczny był charakterystyką trójkątną w zakresie zmian prądu od $-1 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ do $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ A}$. Impedancyjne rejestry uzyskano stosując sygnał pobudzający spełniający warunki linearyzacji. Pomiar realizowano dla warunków bliskich prądu korozyjnego. Uzyskiwane widma impedancyjne analizowano za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego zaprezentowanego na Rys. 63. Średnia wartość parametru analizy Chi-kwadrat wynosiła $3,5 \cdot 10^{-3}$. Ze względu na małe wartości prądu, efekt rektyfikacji Faradajowskiej został pominięty.



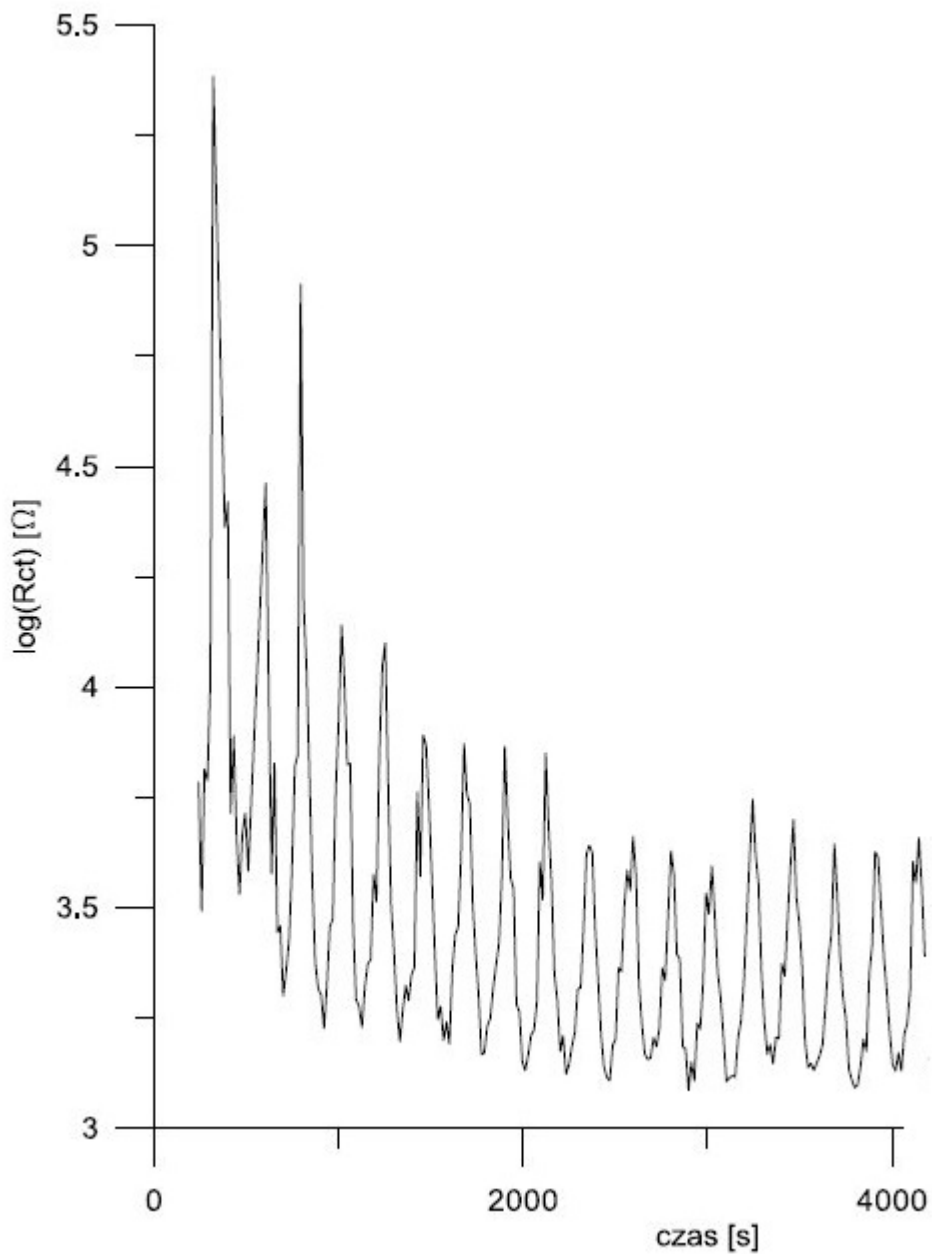
Rys. 63 Elektryczny schemat zastępczy który został zastosowany do analizy uzyskanych widm impedancyjnych, gdzie R_E to rezystancja elektrolitu, C_{DL} pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, R^A_{CT} anodowa rezystancja przeniesienia ładunku, R^C_{CT} katodowa rezystancja przeniesienia ładunku i $Z^C_W(j\omega)$ impedancja Warburga.

Wartości katodowej rezystancji przeniesienia ładunku były niskie. Wartości impedancji Warburga (Rys. 63.) zmniejszały się wraz ze zmniejszaniem się zawartości tlenu w wodzie. Stabilizacja występowała przy zawartości tlenu równej 12 mg/dm^3 .



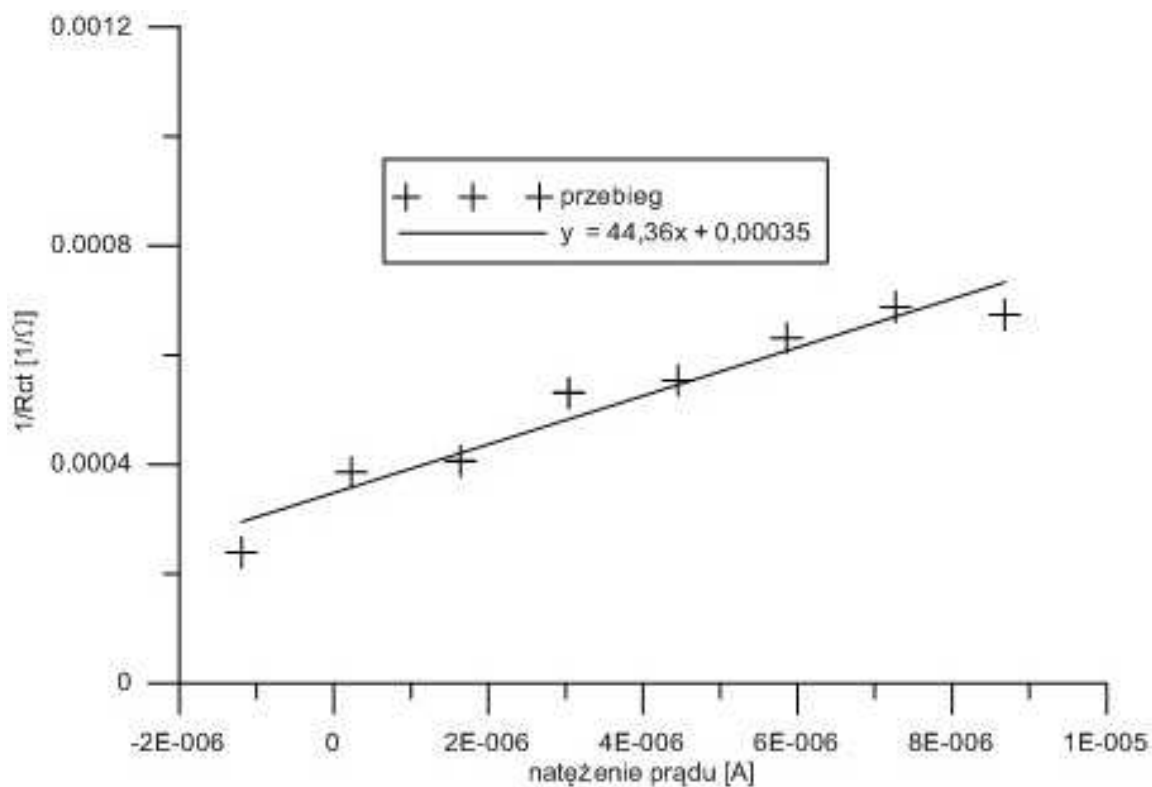
Rys. 64. Zmiany impedancji Warburga w czasie pomiaru

Szybkość korozji jest bezpośrednio związana z wartością anodowej rezystancji przeniesienia ładunku. Dla lepszej jasności wartości przedstawiono w skali logarytmicznej. Zauważyć można tendencję spadkową wartości rezystancji wraz ze wzrostem zawartości tlenu. Przy wysokich zawartościach tlenu zmiany anodowej rezystancji przeniesienia ładunku są już nieznaczne



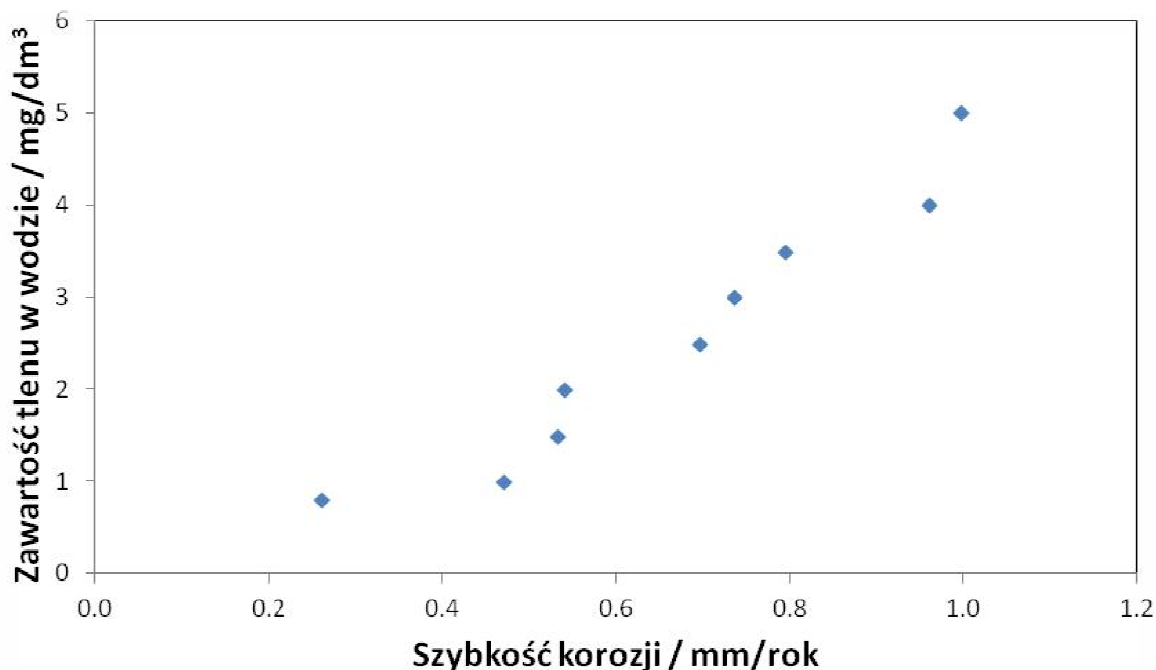
Rys. 65. Zmiany anodowej rezystancji przeniesienia ładunku w czasie.

Na podstawie równań zaprezentowanych w części teoretycznej, wyliczono zależność prądu w funkcji odwrotności anodowej rezystancji przeniesienia ładunku. Wyniki przedstawiono na Rys. 66.



Rys. 66. Zależność prądu stałego w funkcji odwrotności przeniesienia ładunku

Jednoczesny pomiar galwanodynamiczny wraz z elektrochemiczną dynamiczną spektroskopią impedancyjną pozwala na obliczenie szybkości korozji, wyniki przedstawiono na Rys. 67. Otrzymane wyniki porównano z ilością rozpuszczonego tlenu. Na wykresie przedstawionym poniżej można zauważyć, że szybkość korozji jest bezpośrednio związana z ilością dostępnego tlenu do reakcji katodowej.



Rys. 67. Zależność szybkości korozji w funkcji rozpuszczonego tlenu

Wnioski

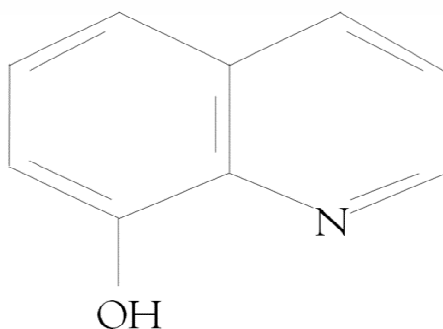
Prezentowane nowe podejście pozwala na monitorowanie korozji metali w warunkach kontrolowanej ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie. Prawidłowe wartości prądu korozyjnego i anodowego współczynnika Tafela są niezbędne do wyznaczenia szybkości korozji bez żadnych dodatkowych założeń. Na podstawie przeprowadzonych badań, można wyciągnąć następujące wnioski:

- Klasyczne metody nie pozwalają na proste identyfikowanie szybkości korozji w systemach kontrolowanych dyfuzyjnie.
- Opracowana metoda ma charakter dynamiczny i umożliwia określenie zmian impedancji i potencjału w funkcji generowanego prądu w warunkach kontrolowanych dyfuzyjnie.
- Szybkość korozji jest określana na podstawie widm impedancyjnych w tym samym czasie co anodowy współczynnik Tafela.
- Metoda ta może być stosowana w monitorowaniu korozji w układach niestacjonarnych w czasie w warunkach zmiennej zawartości tlenu w wodzie.
- Uzyskane wyniki są zgodne z wynikami krzywych Tafela.

4.6. BADANIA SKUTECZNOŚCI ODDZIAŁYWANIA INHIBITORA KOROZJI ZA POMOCĄ METODY GALWANODYNAMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ W ŚRODOWISKU WODY PRZEMYSŁOWEJ

W ramach dalszego etapu badań wykonano pomiary monitorowania korozji stali konstrukcyjnej typu S235JR w środowisku wody przemysłowej w której analizowano skuteczność oddziaływania inhibitora. Analizowano wielkość dynamicznie zmieniającej się dawki inhibitora na rejestrowaną szybkość korozji techniką DEIS. Celem badań było określenie czy metoda DEIS umożliwia monitorowanie szybkości korozji w warunkach dynamicznie zmieniającej się zawartości inhibitora korozji w wodzie. W badaniach wykorzystano 8-hydroksychinolinę charakteryzującą się znaczną dynamiką oddziaływania na korodujący metal zanurzony w agresywnym środowisku wodnym.

W badaniach zastosowano taki sam układ badawczy jak w poprzednim rozdziale. W pomiarach wykorzystano 8-hydroksychinolinę jako inhibitor korozji stali niestopowej w środowisku wodnym. Wzór strukturalny inhibitora przedstawiono na Rys. 68.



Rys. 68. Wzór strukturalny 8-hydroksychinoliny

Wyniki zostały zaprezentowane dla trzech wcześniej wybranych stężeniach inhibitora w wodzie przemysłowej: 182ppm, 364ppm, 560ppm w porównaniu do badań bez dodatku inhibitora. Inhibitor dodawano do wody podczas pomiarów w trzech etapach w każdym do osiągnięciażądanego stężenia. Pierwszy dodatek inhibitora był w 9500s (od początku pomiaru) dający 182ppm, druga dawka dla czasu 18000s dający 364ppm i ostatni dla 24500s dających 560ppm. Ogólne właściwości fizykochemiczne 8-HQ prezentowane są na tabeli 17.

Tabela 17. Właściwości fizykochemiczne 8-hydroksychinoliny

| | |
|------------------------------|--|
| Wzór sumaryczny | C₉H₇NO |
| Masa molowa | 145,16g/mol |
| Postać | Białe kryształy o wydłużonym kształcie |
| Gęstość | 1,034g/cm ³ |
| Temperatura topnienia | 76°C |
| Temperatura wrzenia | 276°C |
| Rozpuszczalność | Słaba rozpuszczalność w wodzie, dobra w alkoholach np. w etanolu |

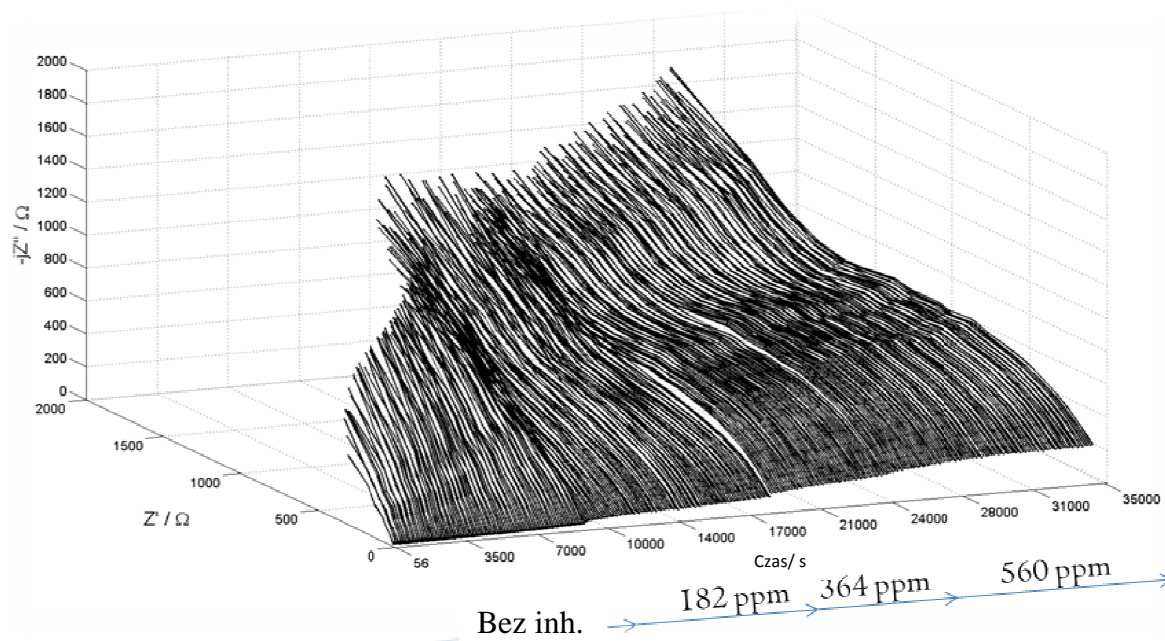
Wyniki badań elektrochemicznych były weryfikowane w oparciu o pomiary grawimetryczne. W tym celu wykonano ekspozycję 32 kuponów ze stali S235JR tej samej wielkości

w kształcie walców. Ekspozycję wykonywano w następujących warunkach:

- bez dodatku inhibitora
- dla zawartości inhibitora 182ppm - oznaczenie na wykresach 2,99
- dla zawartości inhibitora 364ppm - oznaczenie na wykresach 5,97
- dla zawartości inhibitora 560ppm - oznaczenie na wykresach 9,19

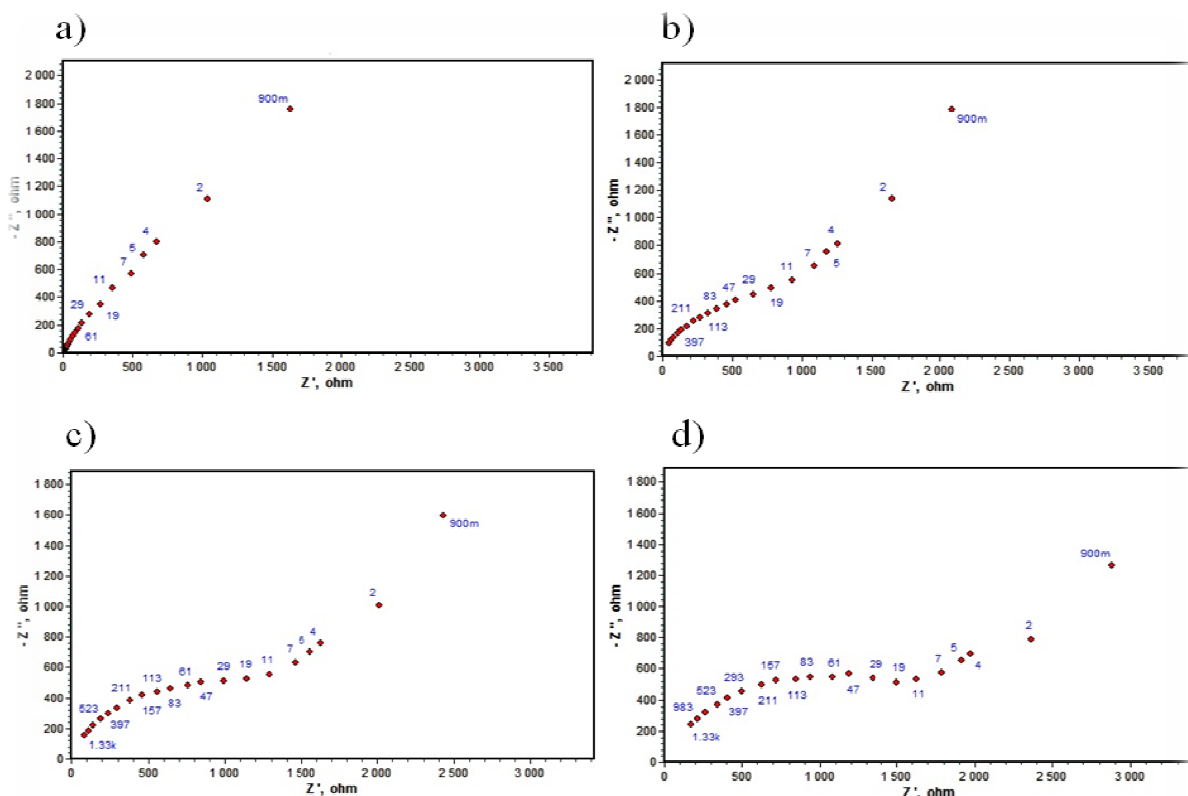
Całkowity czas ekspozycji trwał przez 51 dni. W trakcie badań (po 3,6,8,15,22,29 i 51 dniach ekspozycji) wyjmowano po jednym kuponie z każdego roztworu i wykonywano badania ubytku masy, co pozwoliło na wyznaczenie trendów zmian szybkości korozji w czasie.

Na Rys. 69. zaprezentowano widma impedancyjne stali S235JR eksponowanej w wodzie przemysłowej z dodatkiem 8-hydroksychinoliny



Rys. 69. Diagram impedancyjny badań stali S235JR eksponowanej w wodzie przemysłowej z dodatkiem 8-hydroksychinoliny w trzech porcjach: 8500s, 19000s, 24500s.

Na Rys. 70. przedstawiono wybrane widma impedancyjne bezpośrednio po dodaniu kolejnych dawek inhibitora korozji.



Rys. 70. Widma impedancyjne zarejestrowane dla następujących czasów ekspozycji: a) 9000s-bez inhibitora, b) 14000s – 182ppm, c) 19000s – 364ppm, d) 26000s – 560ppm

Przedstawione widma impedancyjne na Rys. 70. ulegają wyraźnym zmianom po dodawaniu inhibitora korozji, następuje zmiana mechanizmu korozji. W znaczącym stopniu ulega zmianie wysokoczęstotliwościowa część widma, zauważyć można pojawienie się nowej stałej czasowej (półokrąg wysokoczęstotliwościowy). Wraz ze wzrostem stężenia 8-hydroksychinoliny w wodzie, zwiększa swoją wielkość omawiany półokrąg. Powstając półokrąg związany jest z powstającą warstwą inhibitora na powierzchni stali. W celu uzyskania bardziej precyzyjnych informacji o dynamice oddziaływania kolejnych dawek inhibitora korozji, wyniki badań impedancyjnych zostały poddane analizie elektrycznym schematem zastępczym. Poniżej przedstawiono dwa obwody elektryczne odpowiadające danym literaturowym (Rys. 71a), [117-119], oraz na podstawie analizy mechanizmu działania inhibitorów (Rys. 71b).

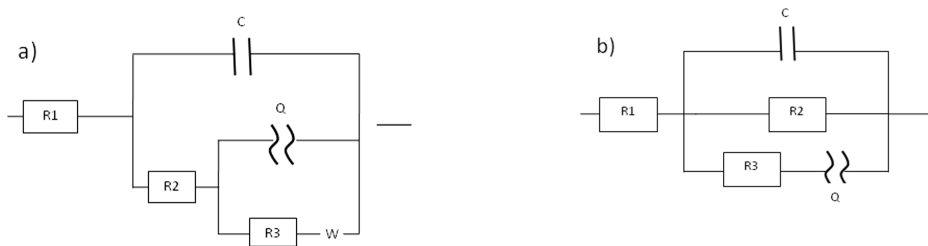
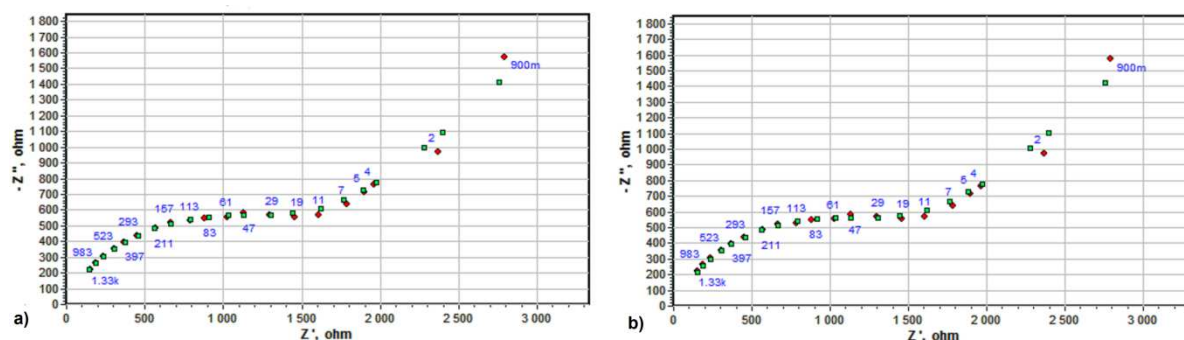


Fig. 71. Elektryczny schemat zastępczy: a) $R(C(R(QRW)))$, b) $R(C(R)(RQ))$

Znaczenie poszczególnych elementów składowych schematów elektrycznych jest następujące:

R1 – rezystancja elektrolitu, R2 – rezystancja warstwy inhibitora korozji powstającej na powierzchni elektrody badanej, R3 – rezystancja przeniesienia ładunku, C – pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, Q – element CPE – porowatej warstwy zaabsorbowanego inhibitora, W - impedancja Warburga.

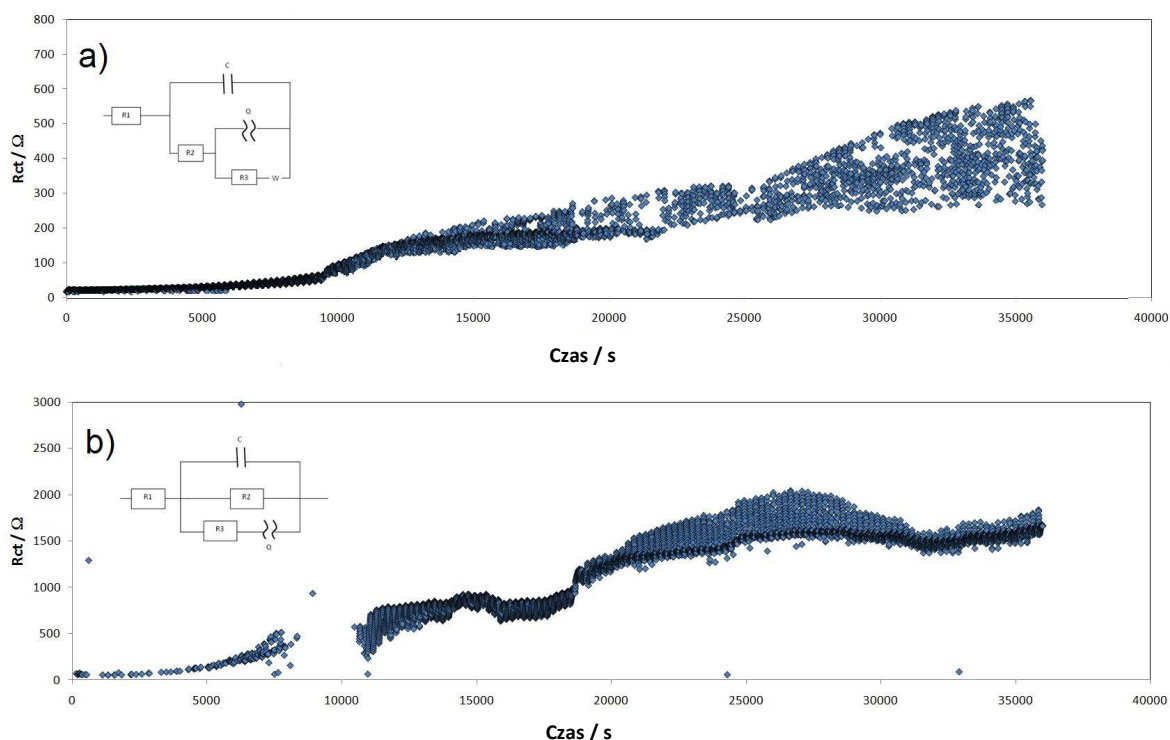
W przypadku, kiedy nie jest dodawany inhibitor korozji (na początku realizacji pomiarów), stała czasowa związana z parametrami R3 i Q nie jest uwzględniana w analizie. Przykładowe losowo wybrane widma i ich poziom dopasowania w oparciu o oba elektryczne schematy zastępcze przedstawiono na Rys. 72.



Rys. 72. Wyniki dopasowania losowo wybranych wyników eksperymentalnych za pomocą obu elektrycznych schematów zastępczych

Zauważyć można dobre dopasowanie obu elektrycznych obwodów zastępczych analizowanych wyników impedancyjnych, wartości Chi-kwadrat wynosiły odpowiednio $7.48 \cdot 10^{-4}$ dla obwodu $R(C(R(QRW)))$ oraz $7.34 \cdot 10^{-4}$ dla for $R(C(R)(RQ))$. W tym momencie powstaje pytanie, który z obu schematów zastępczych

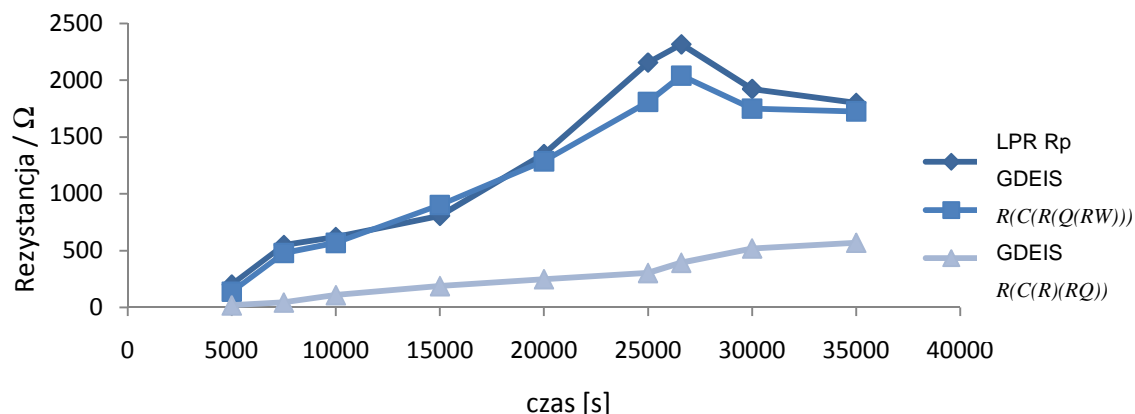
jest w pełni prawidłowy? W zasadzie oba schematy są prawidłowe, nie jest możliwe na obecnym etapie badań dokonać właściwego wyboru. Przepływ prądu elektrycznego w obu schematach różni się kolejnością ścieżek. Analiza wartości rezystancji przeniesienia ładunku ma duże znaczenie i decyduje o dynamice procesu korozji. Zmiany rezystancji przenoszenia ładunku otrzymanego po analizie przy użyciu równoważnych obwodów elektrycznych $R(C(R(Q(RW))))$ and $R(C(R)(RQ))$ przedstawiono na Rys. 73a i 73b, odpowiednio.



Rys.73. Zmiany rezystancji przeniesienia ładunku w funkcji czasu ekspozycji wyliczone dla elektrycznych schematów zastępczych: a) $R(C(R(Q(RW))))$ and b) $R(C(R)(RQ))$.

Wpływ oddziaływania 8-hydroksychinoliny jako inhibitora korozji na badaną stal w wodzie przemysłowej w obu przypadkach jest dynamicznie, zmieniające się wraz z upływem czasu i stężenia. Analiza za pomocą obwodu $R(C(R(Q(RW))))$ wskazuje, że każdy dodatek inhibitora ma wpływ na zwiększanie się wartości przenoszenia ładunku. Dla największego stężenia inhibitora następuje znaczny wzrost tego parametru. Ten wniosek przekłada się na szybkość korozji stali w tych warunkach eksperymentalnych. Szybkość korozji ulega ciągłemu zmniejszaniu się po dodawaniu kolejnych dawek inhibitora korozji. Analiza obwodem $R(C(R)(RQ))$ wskazuje, że dodanie inhibitora po upływie 25000s od początku pomiaru wywiera negatywny wpływ na proces korozji stali (następuje wzrost szybkości korozji). Prawdopodobnie średnia dawka inhibitora

(364ppm) osiąga maksymalną skuteczność inhibicyjną, dodawanie dalszych jego ilości jest niepożądane. Opisana sytuacja wyraźnie wymaga dalszej weryfikacji. W tym celu wykonano analizę z pomiaru LPR, który był prowadzony w trybie galwanodynamicznym w trakcie badań DEIS, wyniki przedstawiono na Rys.74.



Rys. 74. Porównanie rezystancji polaryzacyjnej (LPR) z rezystancjami przeniesienia ładunku (GDEIS) $R(C(R)(Q(RW)))$ - obwód 2 oraz $R(C(R)(RQ))$ - obwód 1.

Takie porównanie wyraźnie pokazuje, który elektryczny schemat zastępczy jest najbardziej prawidłowy do analizy widm impedancyjnych. Uzyskane wartości rezystancji przeniesienia ładunku dla obwodu $R(C(R)(RQ))$ obwodu są bardzo rezystancji polaryzacyjnej z metody polaryzacji liniowej (LPR). Wyniki $R(C(R)(Q(RW)))$ różnią się znacząco od pozostałych pomiarów. Takie podejście umożliwi weryfikację elektrycznego obwodu równoważnego. Należy zwrócić uwagę że zastosowana nowa metoda pomiaru (GDEIS) pozwala na weryfikację obwodu zastępczego w oparciu o jeden (ten sam) pomiar elektrochemiczny. Dalsza część niniejszego rozdziału będzie oparta wyłącznie na wynikach uzyskanych z analizy obwodem $R(C(R)(RQ))$.

Skuteczność oddziaływania inhibitora (IE%) jest bardzo ważnym parametrem decydującym o jakości inhibitorów korozji. Jego wartość jest obliczana na podstawie wartości prądu korozji w sytuacji, gdy brak jest inhibitora w wodzie oraz gdy inhibitor jest obecny w wodzie [1, 120-121].

$$IE(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \cdot 100\% \quad (58)$$

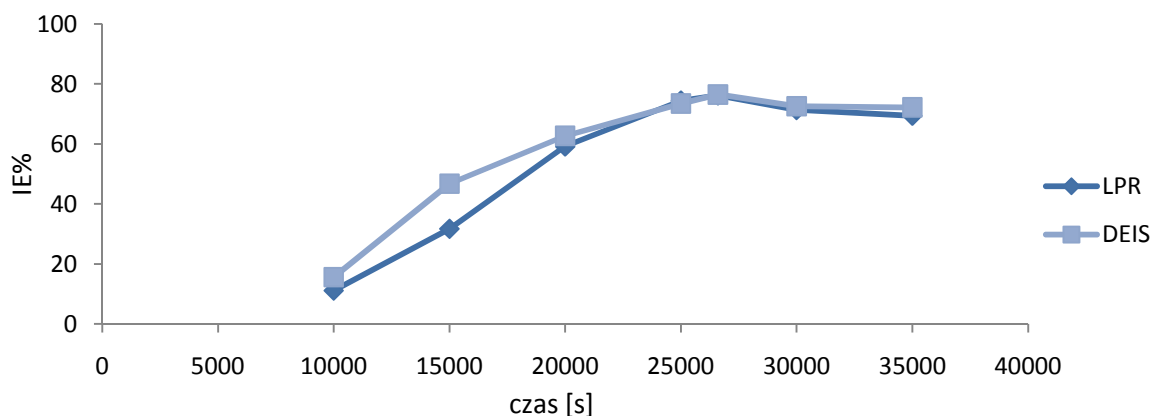
Wartość prądu korozyjnego uzyskuje się głównie poprzez analizy nachylenia krzywych Tafela [1,122]. Możliwe jest jednak wykorzystanie techniki impedancyjnej. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy spełnione są warunki opisywane w równaniu Sterna-Gearry'ego. Omawiana zależność przedstawia prąd korozji jako wartość odwrotnie proporcjonalną do rezystancji przenoszenia ładunku [25].

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_{CT}} \quad (59)$$

W tym przypadku skuteczność inhibitora spełnia następującą zależność [123-126]:

$$IE(\%) = \frac{(R_{CT})^{-1} - (R_{CT(inh)})^{-1}}{(R_{CT})^{-1}} \cdot 100\% \quad (60)$$

Na Rys. 75. przedstawiono porównanie wyników skuteczności inhibitora IE% w oparciu o pomiary LPR (z GDEIS) oraz GDEIS.



Rys. 75. Porównanie wyników skuteczności inhibitora IE% w oparciu o pomiary LPR (z GDEIS) oraz GDEIS.

Na Rys. 75. zauważyć można, że mimo pewnych różnic, bardzo podobna tendencja widoczna jest w przypadku obu pomiarów. Najwyższa skuteczność inhibitora występuje dla wartości jego stężenia dla czasu pomiaru około 26600s.

W trakcie badań grawimetrycznych analizowano szybkość korozji oraz prowadzono badania wizualne badanych kuponów. W następnych tabelach przedstawiono zdjęcia powierzchni badanych kuponów bezpośrednio po ekspozycji.

Tabela 18. Porównanie stanu powierzchni kuponów w 3 dniu ekspozycji



Tabela 19. Porównanie stanu powierzchni kuponów w 8 dniu ekspozycji



Tabela 20. Porównanie stanu powierzchni kuponów w 15 dniu ekspozycji



Tabela 21. Porównanie stanu powierzchni kuponów w 22 dniu ekspozycji






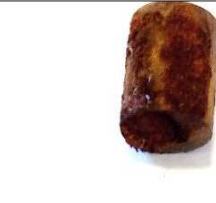
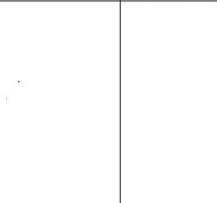





| Dzień 22 | | | |
|---|---|--|---|
| Roztwór 0 | Roztwór 2,99 | Roztwór 5,97 | Roztwór 9,19 |
|  |  |  |  |

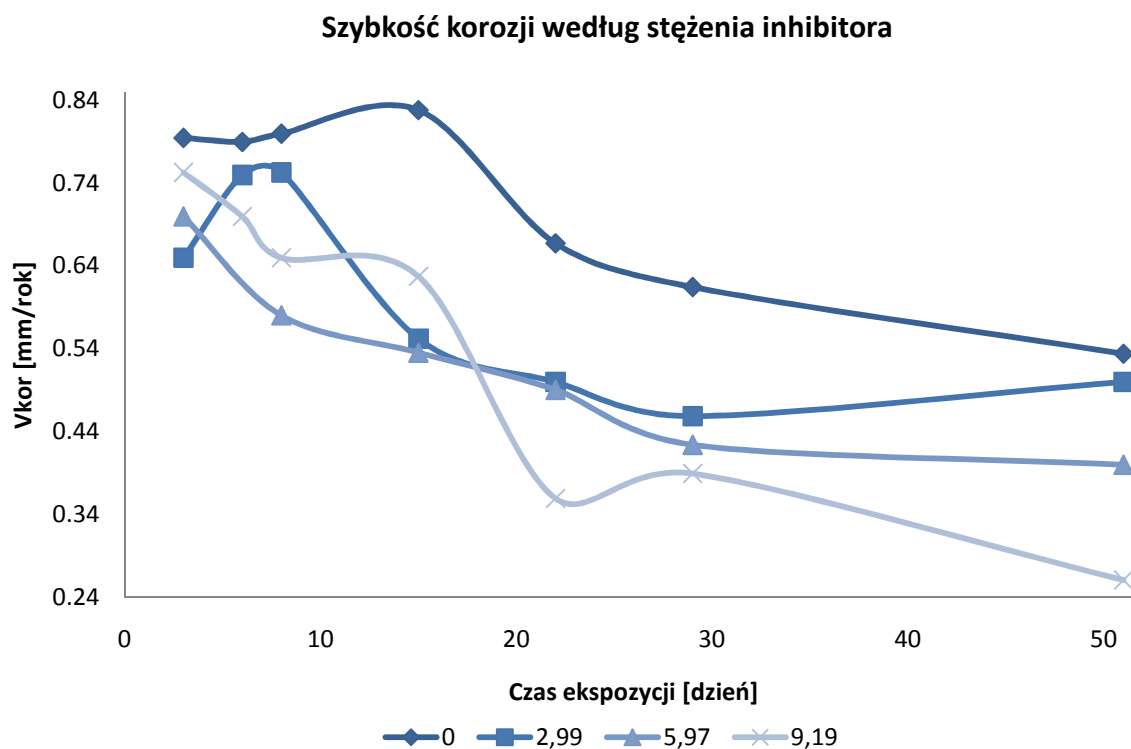
Tabela 22. Porównanie stanu powierzchni kuponów w 29 dniu ekspozycji

| Dzień 29 | | | |
|--|--|---|--|
| Roztwór 0 | Roztwór 2,99 | Roztwór 5,97 | Roztwór 9,19 |
|  |  |  |  |

Tabela 23. Porównanie stanu powierzchni kuponów w 51 dniu ekspozycji

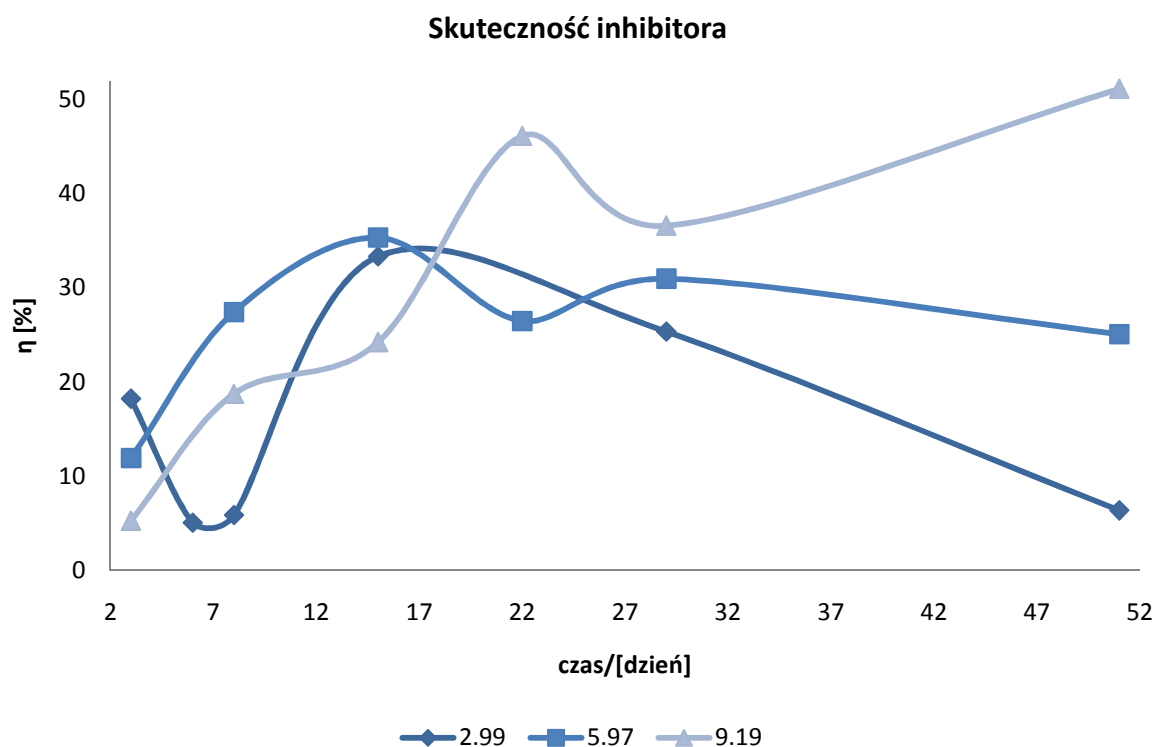
| Dzień 51 | | | |
|---|---|---|--|
| Roztwór 0 | Roztwór 2,99 | Roztwór 5,97 | Roztwór 9,19 |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

Na Rys. 75. przedstawiono wyniki szybkości korozji w oparciu pomiary grawimetryczne



Rys. 76. Wyniki badań szybkości korozji stali niestopowej S235JR w zależności od ilości inhibitora w wodzie przemysłowej

Wyniki badań są zgodne z pomiarami GDEIS (do 3 dnia ekspozycji). Na początku ekspozycji szybkość korozji jest najniższa dla stężenia inhibitora 299ppm w wodzie, dla wyższych stężeń szybkości korozji są większe. Dla dalszych czasów ekspozycji wyższe stężenia inhibitora są korzystne na ograniczenie szybkości korozji. Wyniki skuteczności oddziaływania inhibitora przedstawiono na Rys. 77.



Rys. 77. Wyniki analizy skuteczności inhibitora korozji w zależności od jego stężenia w wodzie przemysłowej

Wnioski

Przedstawiona metoda badawcza pozwala na monitorowanie mechanizmu oddziaływania 8-hydroksychinoliny w wodzie przemysłowej. Wyznaczono efektywność inhibicyjną uzyskaną przez dwa różne sposoby analizy określono (DEIS i LPR). Na podstawie przeprowadzonych pomiarów można wyciągnąć następujące wnioski:

- Opracowana metoda ma charakter dynamiczny i umożliwia określenie zmian impedancji w których dozowane są inhibitory korozji.
- Ważność elektrycznego obwodu zastępczego zostało potwierdzone wynikami rezystancji polaryzacyjnej.
- Najwyższa wydajność inhibitora rejestrowano dla stężenia 364 ppm.
- Możliwe jest wyznaczanie szybkości korozji z widm impedancyjnych oraz zależność prąd potencjał (DC) jednocześnie.
- Metoda może być stosowana w monitorowaniu korozji w układach wodnych w których występują zmiany warunków środowiskowych, np.: dozowanie inhibitorów korozji, zmiany stężenia tlenu oraz temperatury.

5. WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie wykonanych badań można sformułować następujące wnioski:

- Badania za pomocą automatycznych systemów monitorowania wykazały, że szybkość korozji stali niestopowej (S235JR) w wodzie z ujęć powierzchniowych zależy głównie od temperatury. W cieplejszej połowie roku szybkości korozji stali typu S235JR są najwyższe. Zawartość tlenu w wodzie zmienia się w cyklu sezonowym i zależy głównie od temperatury wody. Mierzone zawartości tlenu w okresie całorocznym są stosunkowo wysokie, nie stwierdzono występowania kontroli dyfuzyjnej badanych układów korozyjnych. Badania szybkości korozji metodą LPR pozwoliły na realizację długoterminową badań monitorowania korozji.
- Klasyczne techniki elektrochemiczne: metoda LPR, krzywych Tafela, EIS pozwalają na monitorowanie procesów korozyjnych. Badania wykonywane w warunkach laboratoryjnych potwierdziły, że uzyskiwane wyniki są wiarygodne, wtedy kiedy nie dochodzi do dynamicznych zmian badanych układów w czasie. W przypadku kiedy zmienia się temperatura, występuje kontrola dyfuzyjna (niska zawartość tlenu w wodzie), uzyskiwane wyniki są obarczone błędem z uwagi na brak informacji o wartościach współczynników Tafela oraz rezystancji elektrolitu (nie dotyczy pomiaru EIS).
- Badania skuteczności oddziaływania inhibitora korozji w warunkach kwaśnego trawienia stali niestopowej za pomocą metody DEIS zostały zweryfikowane za pomocą techniki wolumetrycznej. Pomiary wykazały, że możliwe jest badanie skuteczności oddziaływania inhibitora w warunkach dynamicznie zmieniającego się układu pomiarowego.
- Zastosowanie metody DEIS do monitorowania korozji, zwiększa zakres realizacji wykonywania pomiarów. Badania wykazały, że możliwe jest testowanie układów w których szybkość korozji znacząco zmienia się w czasie. Możliwe są także badania oddziaływania inhibitorów korozji w warunkach dynamicznych. Wykonano badania wpływu dodatku inhibitora korozji dozowanego etapami. Tego typu pomiary nie były możliwe do tej pory.
- Opracowana technika pomiarowa GDEIS pozwoliła na znacznie dokładniejszą realizację monitorowania korozji. Pozwoliła na badanie układów w których szybkość korozji znacząco zmieniała się w czasie (zaleta metody GDEIS),

ponadto pozwoliła na ciągłą analizę mechanizmu korozyjnego, bowiem możliwy był ciągły monitoring anodowego współczynnika w warunkach kontroli dyfuzyjnej procesu. Uzyskiwane wyniki szybkości korozji obarczone były znacznie mniejszym błędem analitycznym. Właściwości nowej techniki pomiarowej przetestowano w różnych warunkach pomiarowych. W pełni wiarygodne wyniki uzyskano w trakcie monitorowania szybkości korozji stali S235JR w agresywnej wodzie przemysłowej, podczas zmian wartości zawartości tlenu w wodzie oraz podczas dozowania inhibitora korozji. Możliwe jest zastosowanie tej techniki pomiarowej w warunkach przemysłowych z uwagi na stosunkowo prosty algorytm obliczeniowy. Badania wykazały ponadto, że mechanizm autokorelacji zaimplementowany w ramach techniki GDEIS (połączenie dwóch technik pomiarowych LPR i DEIS) okazało się w pełni skuteczne. Uzyskiwane wyniki pomiarowej były ze sobą zgodne.

6. LITERATURA

1. F.Mansfeld, Corros. Sci., 47 (2005) 3178.
2. Z.Shi, M.Liu, A.Atrems, Corros. Sci., 52 (2010) 579.
3. E.Poorqasemi, O.Abootalebi, M.Peikari, F.Haqdar, Corros. Sci., 51 (2009) 1043.
4. E.McCafferty, Corros. Sci., 47 (2005) 3202.
5. J.Scully, Corrosion, 56 (2000) 199.
6. T. Chen, A. Moccari, D. Macdonald, Corrosion, 48 (1992) 239.
7. P. Roberge, E.Helliop, V.Sastri, Corrosion, 48 (1992) 447.
8. K. Darowicki, P. Slepski, Journal of Electroanal. Chem., 547 (2003) 1.
9. K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Slepski, , Electrochim. Acta, 49 (2004) 2909.
10. K. Darowicki, K. Andrearczyk, J. of Power Sources, 189 (2009) 988.
11. K. Darowicki, J. Orlikowski, G. Lentka, J. Electroanal. Chem., 486 (2000) 106.
12. J.R. Macdonald Impedance Spectroscopy Wiley, New York (1987).
13. G. Kear, S-H. Huang, K. Bremhorst, A. Purchase, J. Microsc., 226 (2007) 218.
14. F. La Mantia, J. Vetter, P. Novak. Electrochim. Acta, 53 (2008) 4109.
15. J. Orlikowski, K. Darowicki, A. Jażdżewska, M. Jarzynka, Anti-corros. Methods M. , 62 (2015) 400.
16. K. Żakowski, K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Jażdżewska, S. Krakowiak, M. Gruszka, J. Banas, Case Stud. of Constr. Mater. 4 (2016) 116.
17. A. Jażdżewska, K. Darowicki, J. Orlikowski, S. Krakowiak, K. Żakowski, M. Gruszka, J. Banas, Case Stud. of Constr. Mater. 4 (2016) 102.
18. J. Orlikowski, A. Zieliński, K. Darowicki, S. Krakowiak, K. Żakowski, P. Slepski, A. Jażdżewska, M. Gruszka, J. Banas, Case Stud. of Constr. Mater.,4 (2016) 108.
19. H. Gerengi, A. Jazdzewska, M. Kurtay, J. Adhes. Sci. Technol., 29 (2015) 36.
20. H. Gerengi, A. Jazdzewska, J. Orlikowski, K. Darowicki, Constr. Build. Mater. 52 (2014) 482.
21. C. W. Wagner, W. Traud, Z. Elektrochem. 44 (1938) 391.
22. K. F. Bonhoeffer, W. Jena, Z. Elektrochem. 55 (1951) 151.
23. E. J. Simmons, Corrosion 11 (1955) 255.
24. R. V. Skold and T. E. Larson, Corrosion, 13 (1957) 139.
25. M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56.
26. E. Gileadi. Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists. Wiley, (1993).
27. M. Stern, R. M. Roth. J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 390.
28. M. Stern, A. L. Geary. J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 638.
29. F. Mansfeld. In: Electrochemical Techniques for Corrosion (R. Baboian, ed.). Houston, TX, NACE, (1977).
30. D. A. Jones, N. D. Greene. Corrosion 22 (1966) 198.
31. D. A. Jones. Corrosion 39 (1983) 444.

32. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti. In: *Electrochemical Corrosion Testing*, STP 727 (F. Mansfeld and U. Bertocci, eds.). ASTM, (1981).
33. M. Stern, E. D. Weisert. Experimental observations on the relation between polarization resistance and corrosion rate. *ASTM Proceedings 59*, American Society for Testing and Materials, (1959).
34. Test methods for corrosivity of water in the absence of heat transfer (electrical methods), D Annual Book of ASTM Standards 03.02, ASTM, (2011).
35. K. B. Oldham, F. Mansfeld. *Corros. Sci.*, 13 (1973) 813.
36. F. Mansfeld. *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 515.
37. S. Barnartt, *Electrochim. Acta*, 15 (1970) 1313.
38. J. Jankowski, R. Juchniewicz, *Corros. Sci.*, 20 (1980) 841.
39. Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. ASTM Standard G-59, ASTM Annual/Book of Standards, ASTM (2014).
40. H.H. Uhlig, *Uhlig's Corrosion Handbook*, 3rd Edition, R. Winston Revie (Ed.), Wiley, (2011).
41. F. Mansfeld, M. Kendig. *Corrosion*, 37 (1981) 556.
42. R. Bandy, D. A. Jones. *Corrosion*, 32 (1976) 126.
43. M. J. Danielson. *Corrosion*, 36 (1980) 174.
44. J. C. Reeve, G. Bech-Nielsen. *Corros. Sci.*, 13 (1973) 351.
45. L. M. Callow, J. A. Richardson, J. L. Dawson. *Br. Corrosion*, 11 (1976) 132.
46. F. Mansfeld, K. B. Oldham. *Corrosion Sci.*, 27 (1971) 434.
47. D. D. MacDonald, M. C. H. McKubre. In: *Electrochemical Corrosion Testing*, STP 727 (F. Mansfeld and U. Bertocci, eds.). ASTM, (1981).
48. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, V. Kirk, F. Bourelhier. *Electrochim. Acta* 24 (1979) 61.
49. D. W. Townley. *Corrosion*, 47 (1991) 737.
50. D. D. Macdonald. *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1979) 1977.
51. F. Mansfeld, M. Kendig. *Corrosion*, 37 (1981) 545.
52. S. R. Taylor, E. Gileadi. *Corrosion*, 51 (1995) 664.
53. F. Mansfeld, K. B. Oldham. *Corrosion Sci.*, 27 (1971) 434.
54. S. Barnartt. *Corros. Sci.*, 9 (1969) 148.
55. R. L. Leroy. *Corrosion*, 29 (1973) 272.
56. F. Mansfeld. *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1533.
57. G.W. Walter. *Corros. Sci.*, 26 (1986) 681.
58. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, eds., *Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. Wiley Interscience Publications, (2005).
59. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications*, Wiley Interscience Publications (2000).
60. J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig, *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM, (1993).
61. C. Gabrielle, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Solartron Instrumentation Group, (1980).



62. K. Darowicki, J. Electroanal. Chem., 486 (2000) 101.
63. K. Darowicki, J. Kawula, Electrochim. Acta, 49 (2004) 4829.
64. K. Darowicki, P. Ślepski, J. Electroanal. Chem., 533 (2002) 25.
65. H. Gerengi, M. Mielniczek, G. Gece, M. Solomon I&EC Res., 55(2016)9614.
66. L. Cohen, Time-frequency analysis, Prentice-Hall PTR, 1995.
67. S.J.M. Rosvall, M.J. Honeychurch, D.M. Elton, A.M. Bond. J. Electroanal. Chem., 515 (2001) 8.
68. A. Arutunow, K. Darowicki. J. of Sol. State Electrochem., 13 (2009) 1687.
69. A. Arutunow, K. Darowicki. Electrochim. Acta, 54 (2009) 1034.
70. S. Krakowiak, K. Darowicki. P. Ślepski. Electrochim. Acta, 50 (2005) 2699.
71. K. Darowicki, J. Orlikowski. A. Arutunow, W. Jurczak. Electrochim. Acta, 51 (2006) 6091.
72. J. Orlikowski, K. Darowicki. A. Arutunow, W. Jurczak. J. Electroanal. Chem., 576 (2005) 277.
73. K. Darowicki, J. Orlikowski. A. Arutunow, W. Jurczak. Electrochem. Solid St., 8 (2005) B55.
74. K. Darowicki, J. Orlikowski. A. Arutunow, W. Jurczak, Electrochim. Acta, 51 (2006) 6091.
75. K. Darowicki, J. Orlikowski. A. Arutunow, W. Jurczak, J. of Electrochem. Soc., 154 (2007) C74.
76. S. Krakowiak, K. Darowicki, K. Jurak. Anti-corros. Methods M., 59 (2012) 285.
77. S. Krakowiak, K. Darowicki. Anti-corros. Methods M., 57 (2010) 28.
78. W. Felisiak, K. Darowicki. J. Comput. Chem., 27 (2006) 961.
79. K. Darowicki, W. Felisiak, A. Zieliński. J. Math. Chem., 38 (2005) 701.
80. K. Darowicki, W. Felisiak. Int. J. Bifurcat. Chaos., 14 (2004) 3679.
81. K. Darowicki, J. Orlikowski. Electrochim. Acta, 52 (2007) 4043.
82. K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Zieliński, W. Jurczak. Comput. Mater. Sci., 39 (2007) 880.
83. K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Zieliński. Mater. Sci., 43 (2008) 366.
84. K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Zieliński. Mater. Sci. Eng. A, 496 (2008) 478.
85. P. Ślepski, E. Janicka. Rus. J. of Electrochem., 50 (2014) 379.
86. P. Ślepski, E. Janicka, K. Darowicki, B. Pierozynski. J. Sol. State. Electrochem., 19 (2015) 929.
87. J. Ryl, K. Darowicki, P. Ślepski. Corros. Sci., 53 (2011) 1873.
88. A. Arutunow, M. Tobiszewski, K. Darowicki. J. Alloys Comp. 619 (2015) 172.
89. A. Arutunow, K. Darowicki, M. Tobiszewski, Microsc. Microanal., 20 (2014) 582.
90. H. Gerengi, K. Darowicki, P. Ślepski. J. Sol. State. Electrochem., 14 (2010) 897.
91. H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket, P. Ślepski. Corros. Sci., 51 (2009) 2573.
92. P. Ślepski, K. Darowicki, K. Adrealczyk, J. Electroanal. Chem., 633 (2009) 121.
93. K. Darowicki, P. Ślepski, M. Szociński, Prog. Org. Coat., 52 (2005) 306.
94. K. B. Oldham, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 766
95. L. Meszaros, G. Meszaros, B. Lengyel, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2068.
96. J.S. Gill, L.M. Callow, J.D. Scantlebury, Corrosion, 39 (1983) 61.
97. S. Sathiyarayanan, K. Balakrishanan, British Corros. J., 29 (1994) 152.
98. J.P. Diard, G. Le Gorrec, C. Montella, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 3612.
99. S.K. Rangarajan, J. Electroanal. Chem., 62 (1975) 31.



100. J. Devay, L. Meszarosz, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 100 (1979) 183.
101. A. Pirnat, L. Meszarosz, B. Lengyel, *Corros. Sci.*, 37 (1995) 963.
102. S. Sathyanarayanan, G. Venkatachari, N.S. Rengaswamy, K. Balakrishnan, *Proceedings of the 13th International Corrosion Congress, Australian Corros. Assoc., Melbourne, (1996).*
103. S. Sathyanarayanan, K. Balakrishnan, *Brit. Corros. J.*, 29 (1994) 152.
104. W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 1213.
105. K. Lawson, J.D. Scantlebury, *Mater. Sci. F*, 44–45 (1989) 387.
106. K.R. Gowers, S.G. Millard, in: *ICE Proceed. Struct. Build.*, 134, (1999) 129.
107. J.L. Dawson, D.G. John, M.I. Jafar, K. Hladky, L. Sherwood, *Corros. of Reinforc. in Concr.*, Society of Chemical Industry, USA, (1990).
108. S.D. Cramer, S.J. Bullard, B.S. Covino, M.Z. Moroz, G.R. Holcomb, *Interim report SPR Washington, DC*, 317 (2005).
109. K. Darowicki, A. Krakowiak. *Anti-corros. Methods M.*, 50 (2003) 193.
110. K. Darowicki, A. Krakowiak. *Instrum. Sci. Technol.*, 30 (2002) 341.
111. K. Darowicki, J. Majewska. *Corros. Rev.*, 17 (1999) 383.
112. Z. Żurek, T. Brylewski, A. Jaroń, E. Chmura, *Solid State Ionics*, 234(2013)33.
113. A. Jaron, Z. Zurek, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 976.
114. A. Jaron, Z. Zurek, *Archives of Metallurgy Mater.*, 50 (2008) 847.
115. J. B. Wang, J. M. Wang, H. B. Shao, J. Q. Zhang, C. N. Cao. *J. Appl. Electrochem.*, 37 (2007) 753.
116. L L Shreir, *Corrosion. Elsevier.* (1976).
117. K. Kermanezhad, A. N. Chermahini, M. M. Momeni, B. Rezaei, *Chem. Eng. J.*, 306 (2016) 849.
118. U.J. Naik, P.C. Jhab, M.Y. Lone, R.R. Shah, N.K. Shah, *J. of Molecular Struct.*, 1125 (2016) 63.
119. Z. Wang, Y. Gong, C. Jing, H. Huang, H. Li, S. Zhang, F. Gao, *Corros. Sci.*, 113 (2016) 64.
120. S.S. El-Egamy. *Corros. Sci.*, 50 (2008) 928.
121. J. A. Teprovich Jr., T. Motyka, R. Zidan. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 1594.
122. Mohammed A. Amin, Sayed S. Abd El Rehim, Hesham T.M. Abdel-Fatah. *Corros. Sci.*, 51 (2009) 882.
123. N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr, M. A. Mohammed. *Corros. Sci.*, 65 (2012) 94.
124. M. Özcan, İ. Dehri, M. Erbil. *Appl. Surf. Sci.*, 236 (2004) 155.
125. R. Solmaz, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3321.
126. C. J. Zou, Q. W. Tang, P. W. Zhao, E. D. Guan, X. Wu, H. Ye. *J. Pet. Sci. Eng.*, 103 (2013) 29.



7. DOROBEK NAUKOWO-TECHNOLOGICZNY

I. Publikacje naukowe

| Nr | Autorzy, Tytuł, Czasopismo (rok, wol., strony) | IF | Kwartył | DOI |
|----|--|-------|---------|---------------------------------------|
| 1. | Slepski, Paweł; Gerengi, Husnu; Jazdzewska, Agata ; Orlikowski, Juliusz; Darowicki, Kazimierz, Simultaneous impedance and volumetric studies and additionally potentiodynamic polarization measurements of molasses as a carbon steel corrosion inhibitor in 1M hydrochloric acid solution. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS (2014,52,482-487) | 2,883 | Q1 | 10.1016/j.conbuil dmat.2013.11.059 |
| 2. | Gerengi, Husnu; Kocak, Yilmaz; Jazdzewska, Agata ; Kurtay, Mine; Durgun, Hatice, Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of reinforcing steel in diatomite- and zeolite containing concrete exposed to sulphuric acid. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS (2013,49,471-477) | 2,883 | Q1 | 10.1016/j.conbuil dmat.2013.08.033 |
| 3. | Orlikowski, Juliusz; Ryl, Jacek; Jazdzewska, Agata ; Krakowiak, Stefan, Effect of Thermal Shock During Legionella Bacteria Removal on the Corrosion Properties of Zinc-Coated Steel Pipes. JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE (2016,25,2711-2719) | 1,131 | Q3 | 10.1007/s11665- 016-2103-7 |
| 4. | Gerengi, Husnu; Jazdzewska, Agata ; Kurtay, Mine, A comprehensive evaluation of mimosa extract as a corrosion inhibitor on AA6060 alloy in acid rain solution: part I. Electrochemical AC methods. JOURNAL OF ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY (2015,29,36-48) | 1,074 | Q3 | 10.1080/0169424 3.2014.973159 |
| 5. | Orlikowski, Juliusz; Darowicki, Kazimierz; Jazdzewska, Agata ; Jarzynka, Magdalena, The protection and monitoring of a distribution piping network for potable water supply using bridges. ANTI-CORROSION METHODS AND MATERIALS (2015,62,400-406) | 0,605 | Q4 | 10.1108/ACMM- 04-2014-1367 |
| 6. | Arslan, Yusuf.; Uygur, Ilyas.; Jazdzewska, Agata , The Effect of Cryogenic Treatment on Microstructure and Mechanical Response of AISI D3 Tool Steel Punches JOURNAL OF MANUFACTURING SCIENCE AND ENGINEERING- TRANSACTIONS OF THE ASME (2015,137,1-6) | 1,087 | Q2 | 10.1115/1.40295 67 |
| 7. | Gerengi, Husnu; Kocak, Yilmaz; Jazdzewska, Agata ; Kurtay, Mine, Chloride induced corrosion of reinforcement in diatomite- and zeolite-rich concrete, COMPUTERS AND CONCRETE TECHNO-PRESS (2017,19,161-169) | 0,907 | Q3 | 10.12989/cac.201 7.19.2.161 |
| 8. | Jazdzewska, Agata ; Darowicki, Kazimierz; Orlikowski, Juliusz; Krakowiak, Stefan; Żakowski, Krzysztof; Gruszka, Maciej; Banaś, Jacek, Critical analysis of laboratory measurements and monitoring system of water-pipe network corrosion-case study. CASE STUDIES OF CONSTRUCTION MATERIALS (2016,4,102-107) | - | - | 10.1016/j.cscm.2 016.01.004 |

- | | | | |
|-----|---|-----|----------------------------|
| 9. | Żakowski, Krzysztof; Darowicki, Kazimierz; Orlikowski, Juliusz; Jazdzewska, Agata ; Krakowiak, Stefan; Gruszka, Maciej; Banaś, Jacek, Electrolytic corrosion of water pipeline system in the remote distance from stray currents– case study. CASE STUDIES OF CONSTRUCTION MATERIALS (2016,4,116-124) | - - | 10.1016/j.cscm.2016.03.002 |
| 10. | Orlikowski, Juliusz; Zieliński, Artur; Darowicki, Kazimierz; Krakowiak, Stefan; Żakowski, Krzysztof; Slepski, Paweł; Jazdzewska, Agata ; Gruszka, Maciej; Banaś, Jacek, Research on causes of corrosion in the municipal water supply system. CASE STUDIES OF CONSTRUCTION MATERIALS (2016,4,108-115) | - - | 10.1016/j.cscm.2016.03.001 |

II. Konferencje

1. 7th Kurt-Schwabe-Symposium –poster 4-7.09.2016 Mittweida
2. XIV. International Corrosion Symposium (KORSEM 2016) – prezentacja 5-7.10.2016 Bayburt

III. Prace wydawczo-technologiczne dla przemysłu

1. „Opracowanie systemu monitorowania korozji instalacji podstawowej ALKILACJI HF w celu bieżącej oceny zagrożenia korozyjnego instalacji.” PKN Orlen S.A. 31.12.2016.
2. „Badanie przyczyn korozji zbiornika wysłodzin w Browarze w Elblągu.” Grupa Żywiec 30.03.2016.
3. „Ocena zagrożenia korozyjnego tanku nr 102 i 23” Kompania Piwowarska 04.2016.
4. „Realizacja projektu RBI w grupie LOTOS S.A - instalacja 100” LOTOS S.A. 2016.
5. „System pomiaru szybkości korozji metodą polaryzacji liniowej w zbiorniku zatłaczającym wodę złożową oraz systemu wody morskiej na platformie wydobywczej Baltic Beta” 6. 6. Petrobaltic 12.2016.
6. „Wyjaśnienie przyczyn pocienienia rur w piecu technologicznym PC-1 na instalacji DRW II” PKN ORLEN 15.04.2016.
7. „Określenie możliwości zastosowania nowoczesnych metod ochrony antykorozyjnej obiektów technicznych i technologicznych w O/ZWR” KGHM Polska Miedź S.A. 31.08.2015.
8. „Analiza weryfikująca poprawność istniejącego układu ochrony przed korozją i osadami instalacji DRW4 w kontekście obecnych warunków pracy instalacji” PKN Orlen S.A. 31.12.2015.
9. „Wyjaśnienie przyczyn korozji rur kotła, wytwornicy pary technologicznej instalacji Olefiny” PKN Orlen S.A. 28.02.2017.



IV. Recenzje dla czasopism

Wykonałam łącznie 34 recenzje dla czasopism:

- Journal of Adhesion Science and Technology
- International Journal of Industrial Chemistry
- American Society of Agricultural and Biological Engineers – Transactions of ASABE
- Construction & Building Materials
- Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology
- Journal of Hazardous Materials
- Research on Chemical Intermediates
- Anti-Corrosion Methods and Materials
- Innovations in Corrosion and Materials Science