



**GDAŃSK UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY**



FACULTY OF CHEMISTRY

Imię i nazwisko autora rozprawy: Michał Narożny

Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim:

**WYKORZYSTANIE TECHNIK ZMIENNOPRĄDOWYCH W ANALIZIE
POLARYZACJI KATODOWEJ STALI**

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

Utilization of AC techniques in the analysis of cathodically polarized steel

Promotor
<i>podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki

Gdańsk, rok 2016

Pragnę serdecznie podziękować
Panu Profesorowi Kazimierzowi Darowickiemu
za opiekę, mobilizację do pracy
oraz cenne wskazówki udzielone podczas
pisanie tej pracy.

Dziękuję również wszystkim pracownikom
Katedry Elektrochemii, Korozji
i Inżynierii Materiałowej, a w szczególności
Panu Doktorowi Krzysztofowi Żakowskiemu
za porady i wskazówki w czasie
studium doktoranckiego.

Szczególnie dziękuję Rodzicom i Narzeczonej
za okazane wsparcie i wiarę
w moje możliwości.

SPIS TREŚCI

Wstęp	5
Indeks Symboli i skrótów	6
Mechanizmy korozji i jej kontroli	8
Korozja elektrochemiczna	8
Diagramy Pourbaix	9
Mieszany potencjał elektrodowy	13
Kryteria ochrony katodowej	18
Analiza harmoniczna prądu polaryzacji katodowej stali konstrukcyjnej	33
Układ pomiarowy	44
Dobór optymalnej funkcji okna	48
Dobór optymalnej częstotliwości pobudzenia stalowej elektrody pracującej	56
Analiza odpowiedzi harmonicznej w roztworach o zróżnicowanym pH	72
Analiza odpowiedzi harmonicznej w roztworze natlenionym i odtlenionym	76
Wnioski	86
Omówienie dorobku naukowego w kontekście ochrony katodowej	89
Formacja osadów katodowych na stali w wodach morza Bałtyckiego	89
Agresywność wody morskiej w wodach Zatoki Gdańskiej	91
Zagrożenie korozyjne w wyniku oddziaływań prądów błędzących opisane na przykładzie Mostu Siennickiego w Gdańsku	96
Sterowanie tranzystorowe anodami magnezowymi	102
Podsumowanie	118
Bibliografia	119
Indeks tabel	127
Indeks rysunków	128
Indeks równań	135
Załączniki	138

WSTĘP

Ochrona przed korozją jest niezwykle złożoną i kompleksową dziedziną z pogranicza nauki i techniki. Skuteczne zabezpieczenie konstrukcji wymaga często łączenia metod o komplementarnych mechanizmach ochrony. Gdyby pokusić się o wytypowanie metod ochrony stosowanych najczęściej i w najszerszym zakresie, dających najpewniejszą ochronę przeciwkorozyjną - to zapewne większość ekspertów zgodziłaby się, iż są to metody powłokowe w połączeniu z ochroną elektrochemiczną.

Elektrochemiczną ochronę przed korozją można zapewnić zarówno polaryzując konstrukcję anodowo jak i katodowo, przy czym dobór technologii ochrony zależy od materiału konstrukcji i elektrolitu, z którym ma ona kontakt. Ochrona katodowa jest metodą o zdecydowanie bardziej uniwersalnym spektrum zastosowań. Technologia ochrony katodowej stosowana od ponad 150 lat jest szeroko omawiana w literaturze naukowej oraz w normatywnych dokumentach technicznych. Pomimo wieloletniej praktyki i udokumentowanej historii jej stosowania nie wszystkie aspekty technologii ochrony katodowej zostały należycie opisane i zbadane. Niektóre dokumenty normatywne nie są ze sobą spójne. Kontrowersje mogą budzić na przykład różne kryteria wyznaczania skuteczności ochrony katodowej.

W czasie trwania studium doktoranckiego miałem możliwość podjęcia się zadań związanych z różnymi aspektami ochrony katodowej. Prace te dotyczyły zarówno zagadnień o charakterze naukowym jak i rozwiązywania problemów o charakterze użytkowym i przemysłowym. Niniejszą pracę podzielono na trzy zasadnicze części, które nawiązują do zróżnicowanego charakteru tematyki mojego studium doktoranckiego.

W pierwszej części podjęto tematykę aktualnie stosowanych dokumentów technicznych i zastosowanych w nich kryteriach ochrony katodowej. Dokumenty normatywne prezentują pewien poziom niezgodności. I właśnie te różnice zostały przedstawione w tej części pracy.

Druga część manuskryptu dotyczy problematyki analizy polaryzacji katodowej stali w środowisku wodnym, z wykorzystaniem metod czasowo częstotliwościowych. Przedstawiono wnioski i obserwacje poczynione na podstawie uzyskanych spektrogramów STFT.

W ostatniej części rozprawy zaprezentowany został mój dorobek naukowy związany z tematyką ochrony katodowej. Ponieważ w myśl nowej ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym(...)” rozprawa doktorska może przyjąć formę zbioru artykułów w czasopismach indeksowanych, przedstawiam swój dorobek naukowy dotyczący ochrony przed korozją, a w szczególności ochrony katodowej.

INDEKS SYMBOLI I SKRÓTÓW

$[\]^0$	-	wskazuje warunki standardowe	-
a	-	aktywność stężeniowa	[mol/dm ³]
α	-	współczynnik symetrii reakcji elektrodowej, wartość bezwymiarowa wyznaczana empirycznie	-
ads	-	forma zaadsorbowana na powierzchni	-
b	-	współczynnik Tafela	[mV/dekadę prądu]
C	-	ładunek elektryczny, pojemność elektryczna, stężenie molowe	[C] / [F] / [mol/dm ³]
δ_x	-	warstwa dyfuzyjna Nernsta	[m]
Δ_t	-	rozdzielczość czasowa	[1/s]
Δ_ω	-	rozdzielczość częstotliwościowa	[2 π /s]
D	-	współczynnik dyfuzji	[cm ² /s]
E	-	potencjał elektrodowy	[V]
EA	-	skuteczność prądowa anody	
E_{eq}	-	potencjał równowagowy	[V]
f()	-	funkcja	-
$f_{1,2,\dots,n}$	-	harmoniczna 1,2 ... n-ta	
F	-	stała Faradaya, transformata Fouriera	[C/mol] / -
k	-	równoważnik elektrochemiczny	[g/C]
G	-	energia swobodna Gibbssa	[kJ/mol]
i	-	gęstość prądu	[A/m ²]
I	-	natężenie prądu	[A]
m	-	masa	[kg]
M	-	atom metalu, masa molowa	- / [g/mol]
n	-	ilość np. elektronów biorących udział w reakcji	-
Ox	-	forma utleniona	-
pH	-	ujemne stężenie jonów hydroniowych	-
PPA	-	pojemność prądowa anody	[(Ah)/kg]
ppm	-	części na milion (ang. parts per milion)	-
Q	-	iloraz reakcji	-
R	-	stała gazowa	[J/mol*K]
Red	-	forma zredukowana	-

R_m	-	wytrzymałość na rozciąganie	N/mm^2
S	-	składnik	-
T	-	temperatura	[K]
t	-	czas	[s]
V	-	współczynnik nachylenia liniowo zmiennego sygnału napięciowego	[mV/s]
ω	-	częstotliwość kołowa	[1/s]
FM	-	Atomic Force Microscopy	
BEM	-	Boundary Element Method	
DEIS	-	Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy	
DFT	-	Discrete Fourier Transform	
DNV	-	Det Norske Veritas	
EIS	-	Electrochemical Impedance Spectroscopy	
EDX	-	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	
EN	-	Europejska Norma	
FEM	-	Finite Element Method	
FWHM	-	Full Width at Half Maximum	
HVDC	-	High Voltage Direct Current	
IR	-	Składowa Omowa	
JTFA	-	Joint Time Frequency Analysis	
PKN	-	Polski Komitet Normalizacyjny	
PN	-	Polska Norma	
PREN	-	Pitting Resistance Equivalent Number	
PSU	-	Practical Salinity Unit	
NACE	-	National Association of Corrosion Engineers	
NORSOK	-	Norsk Søkkel Konkuranseposisjon	
SEM	-	Siła Elektromotoryczna Ogniwa, Scanning Electron Microscopy	
SOK	-	System Ochrony Katodowej	
TDS	-	Total Dissolved Solids	
STFT	-	Short-Time Fourier Transform	
XRD	-	X-ray Diffraction	

MECHANIZMY KOROZJI I JEJ KONTROLI

Korozja to proces degradacji wszelkich materiałów: metali, półprzewodników, przewodników, tworzyw sztucznych czy kompozytów, na skutek ich ekspozycji na działanie środowiska. Środowiskiem może być dowolna faza gazowa, elektrolit wodny lub bezwodny: grunty, wody słone lub słodkie czy przemysłowe środowisko procesowe. Korozja z definicji zachodzi na powierzchni, gdzie materiał ma styk z otaczającym go środowiskiem. Ze względu na różnorodność materiałów, środowisk i mechanizmów korozji, naukowcy zajmujący się tematyką korozyjną czerpią wiedzę z wielu dziedzin, takich jak chemia, inżynieria materiałowa, fizyka, metalurgia, elektrotechnika i elektronika [1].

Podziału ze względu na charakter uszkodzenia korozyjnego można dokonać na wiele sposobów. Korozja może mieć charakter lokalny lub ogólny. Ze względu na środowisko korozja może być mokra, której towarzyszy przejście materiału do środowiska lub sucha, która polega na powierzchniowym utlenianiu materiału. Ponadto zjawiska korozyjne o charakterze elektrochemicznym często towarzyszą innym niekorzystnym oddziaływaniom np. mechanicznym – zmęczeniowym czy erozyjnym. Ich wzajemne oddziaływanie może być synergiczne, co skutkuje przyspieszonym zużyciem materiału.

Zagrożenie korozyjne może nie tylko być spowodowane nie tylko wysoką agresywnością środowiska. Równie niebezpieczne, co środowisko mogą być błędy projektowe takie jak pułapki korozyjne - miejsca gromadzenia się elektrolitu, szczeliny, ostre krawędzie, miejsca zastoju elektrolitu, zróżnicowanego stężenia soli, tlenu czy gradienty temperatury.

Ze względu na olbrzymie zróżnicowanie materiałów konstrukcyjnych, środowisk, w których te materiały pracują oraz różnych rodzajów uszkodzeń korozyjnych istnieje bardzo szeroka gama metod zabezpieczeń przeciwkorozyjnych. Przede wszystkim zjawiska korozyjne można ograniczyć poprzez prawidłowy dobór materiałów, zasady dobrego projektowania konstrukcji, ale również stosując ochronne powłoki - organiczne i nieorganiczne, modyfikację środowiska, modyfikację powierzchni, zastosowanie inhibitorów korozji oraz środków ochrony czasowej, czy zastosowanie metod elektrochemicznych.

W poniższych rozdziałach zostaną pokrótce omówione pokrótce podstawy korozji elektrochemicznej oraz jedna z elektrochemicznych metod ochrony przeciwkorozyjnej: ochrona katodowa, wraz z kryteriami jej skuteczności.

Korozja elektrochemiczna

Znacząca większość zjawisk korozyjnych ma charakter elektrochemiczny. Oznacza to, iż w całym analizowanym układzie muszą zajść równocześnie dwie reakcje elektrochemiczne: utlenianie oraz redukcja. W układach korozyjnych w reakcji utleniania przeważnie bierze udział

metal, który przechodzi z elektrody, ze stanu metalicznego do środowiska, do stanu jonowego. Przykładowa reakcja utleniania metalu M przebiega zgodnie z równaniem (1).



W cząstkowej reakcji utleniania uwalniane są elektrony. Są one konsumowane w reakcji redukcji, w której utleniona substancja: Ox – depolaryzator przechodzi do stanu zredukowanego: Red. Reakcja redukcji przebiega zgodnie z równaniem (2):



Potencjał elektrodowy badanej reakcji w stanie równowagi może być wyznaczony z równania Nernsta. W stosunku do potencjału standardowej elektrody wodorowej, przy założeniu aktywności fazy stałej równej jedności równanie Nernsta (3) przyjmuje postać:

$$E = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (3)$$

Często dla uproszczenia aktywność stężeniową jonów przyjmuje się za równą ich stężeniu. Środowisko wodne jest najbardziej typowym środowiskiem korozyjnym. Zastosowanie równania Nernsta dla układu metal-woda posłużyło do wyznaczenia tzw. diagramów Pourbaix [2].

Diagramy Pourbaix

Diagramy Pourbaix pozwalają na uzyskanie informacji o termodynamicznej równowadze reakcji elektrochemicznej w układzie współrzędnych potencjał – pH [3]. Diagramy Pourbaix przedstawiają obszary stabilności termodynamicznej faz np. metalu, tlenków, jonów rozpuszczalnych w wodzie itp. Konstruując diagram potencjał – pH należy wybrać interesujące reakcje pomiędzy różnymi związkami zawierającymi metal, wodór i tlen. Jako, że żelazo jest podstawowym składnikiem stali, najczęściej stosowanego materiału konstrukcyjnego, przykładowy diagram zostanie poniżej skonstruowany dla tego pierwiastka. W Tab. 1 przedstawiono niezbędne dane do wykreślenia diagramu Pourbaix.

Podstawą do wyznaczenia zależności potencjału w funkcji pH jest równanie Nernsta. Aby podkreślić termodynamiczny charakter diagramów Pourbaix równanie to można zapisać również w sposób alternatywny do równania (3), korzystając z zależności (4).

$$\Delta G = -nFE \quad (4)$$

Podstawiając do równania (3) równanie (4) otrzymujemy zależność Nernsta w formie energetycznej, opisane wzorem (5).

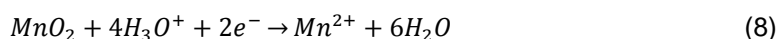
$$E = \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln[Q] \quad (5)$$

Symbolem Q oznaczony jest iloraz reakcji, który przyjmuje postać opisaną wzorem (7) dla schematycznej reakcji (6).



$$Q = \frac{(a_{S_3})^{n_3} (a_{S_4})^{n_4}}{(a_{S_1})^{n_1} (a_{S_2})^{n_2}} \quad (7)$$

Potencjał elektrody jest zależny od zmiany energii swobodnej Gibbsa tworzenia związku oraz aktywności reagentów biorących udział w reakcji i ich stechiometrii. Nie występują w nim elementy o charakterze kinetycznym. Diagramy Pourbaix mają charakter tylko i wyłącznie termodynamiczny i nie dostarczają informacji o szybkości procesów korozyjnych. Jeżeli w reakcji występują jony hydroksylowe lub hydroniowe, to potencjał elektrody można przedstawić, jako funkcję pH i stanowi podstawę do wykreślenia diagramów. Przykładowo dla reakcji opisanej równaniem (8), potencjał elektrodowy wyrażony jest zależnością (9).



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{H_3O^+}}{a_{Mn^{2+}}} \right) = 1,28 - 0,1182pH - 0,0295 \log(a_{Mn^{2+}}) \quad (9)$$

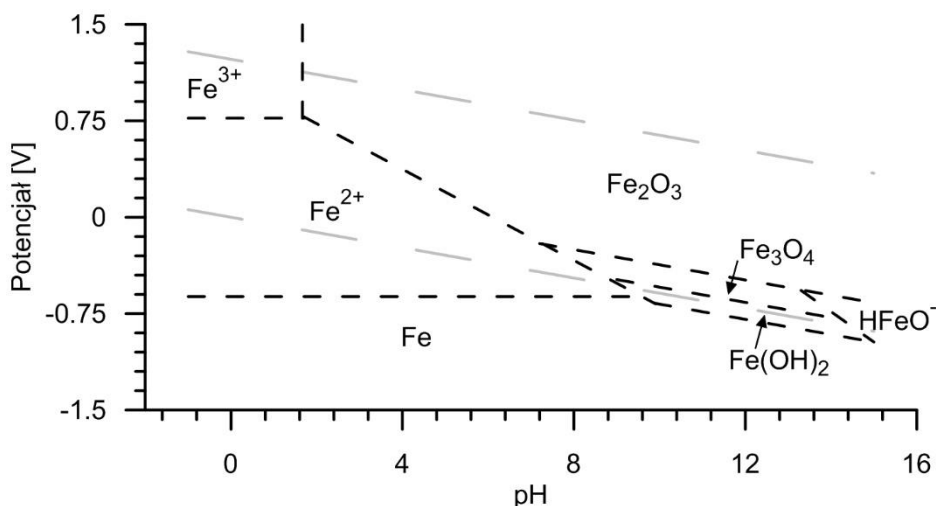
Tab. 1 Niezbędne informacje i zależności do wykreślenia diagramu Purbaix

L.p.	Opis reakcji	Potencjał równowagowy [V]	Równanie reakcji	Zależność potencjału elektrodowego od pH
1	Redukcja wody	0	$2H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2H_2O$	$E = -0,0591pH$
2	Utlenianie wody	1,229	$6H_2O \rightarrow 4H_3O^+ + O_2 + 4\bar{e}$	$E = 1,229 - 0,0591pH$
3	Redukcja jonu żelaza (II)	-0,440	$Fe^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Fe$	$E = -0,440 + 0,0295 \log(a_{Fe^{2+}})$
4	Redukcja tlenku żelaza (II) diżelaza (III)	-0,085	$Fe_3O_4 + 8H_3O^+ + 8\bar{e} \rightarrow 3Fe + 12H_2O$	$E = -0,085 - 0,0591pH$
5	Redukcja magnetytu	0,980	$Fe_3O_4 + 8H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow 3Fe^{2+} + 12H_2O$	$E = 0,980 - 0,2364pH - 0,0886 \log(a_{Fe^{2+}})^3$

L.p.	Opis reakcji	Potencjał równowagowy [V]	Równanie reakcji	Zależność potencjału elektrodowego od pH
6	Redukcja wodorotlenku żelaza (II)	0,728	$Fe_2O_3 + 6H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2Fe^{2+} + 9H_2O$	$E = 0,728 - 0,1773pH - 0,0591 \log(a_{Fe^{2+}})$
7	Redukcja hematytu	0,047	$Fe(OH)_2 + 2H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow Fe + 4H_2O$	$E = 0,047 - 0,0591pH$
8	Redukcja magnetytu	0,221	$3Fe_2O_3 + 2H_3O^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2Fe_3O_4 + 3H_2O$	$E = 0,221 - 0,0591pH$
9	Redukcja żelaza (III)	0,771	$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$	$E = 0,771 + 0,0591 \log(a_{Fe^{3+}}) - 0,0591 \log(a_{Fe^{2+}})$
10	Hydroliza żelaza (III)	-	$2Fe^{3+} + 9H_2O \rightarrow 3Fe_2O_3 + 6H_3O^+$	$pH = \frac{(-\log a_{(Fe^{3+})} - 1)}{3}$

Do wykreślenia wykresu niezbędna jest znajomość standardowych potencjałów elektrodowych. Fazy stałe oraz woda występujące w reakcjach w Tab. 1 posiadają jednostkową aktywność, ich zmiany nie wpływają na położenie prostej równowagi termodynamicznej. Charakterystyka prostej równowagi termodynamicznej zależy od:

- Ilości elektronów biorących udział w reakcji
- Aktywności jonów hydroniowych – odczynu pH wody
- Aktywności innych jonów rozpuszczonych w wodzie.



Rys. 1 Diagram Pourbaix wyznaczony dla danych z Tab. 1, do obliczeń przyjęto aktywność form jonowych żelaza wynoszącą 10^{-6} [mol/dm³]

Proste równowagi termodynamicznej wyznaczają granicę stabilności faz. Analizując zależność potencjału od stężenia danego jonu w wodzie można stwierdzić, która forma

pierwiastka jest stabilna powyżej i poniżej prostej równowagi termodynamicznej. Przykładowo, w reakcji nr 3 (Tab. 1), żelazo jest stabilne poniżej prostej równowagi, a forma utleniona Fe^{2+} powyżej. Położenie prostej dla reakcji utleniania żelaza jest niezależne od pH, ale zależy ściśle od przyjętej, umownej wartości stężenia formy utlenionej. Stężenie to jest graniczną zawartością jonów w roztworze, poniżej której uważa się, iż metal nie koroduje. Położenie innych prostych może zależeć od pH, aktywności jonów lub obydwu czynników jednocześnie. Na Rys. 1 przedstawiono diagram Pourbaix wyznaczony na podstawie reakcji przedstawionych w Tab. 1. Liniami półprzezroczystymi oznaczono zakres termodynamicznej trwałości wody.

Na diagramie Pourbaix dla żelaza (Rys. 1) można wyróżnić trzy obszary:

- Obszar odporności korozyjnej: żelazo w formie metalicznej jest termodynamicznie trwałe.
- Obszar korozji: forma jonowa żelaza, rozpuszczalna w wodzie jest termodynamicznie trwała.
- Obszar pasywności: tlenki żelaza są termodynamicznie trwałe.

Pierwotnie diagramy potencjał – pH były wyznaczane dla czystych substancji w wodzie. Nie uwzględniały one ważnych z punktu widzenia agresywności korozyjnej układów zawierających np. chlorki czy wieloskładnikowych stopów metali z innymi pierwiastkami. Diagramy dla układów wieloskładnikowych są możliwe do wykreślenia [4]. Jednak już nawet proste układy jak czysty pierwiastek-woda, dostarczają cennej informacji o tendencji analizowanego metalu do korozji w danym środowisku.

Diagramy Pourbaix sugerują możliwe do zastosowania metody ochrony przed korozją. Zabezpieczenie przed korozją można zapewnić następującymi metodami:

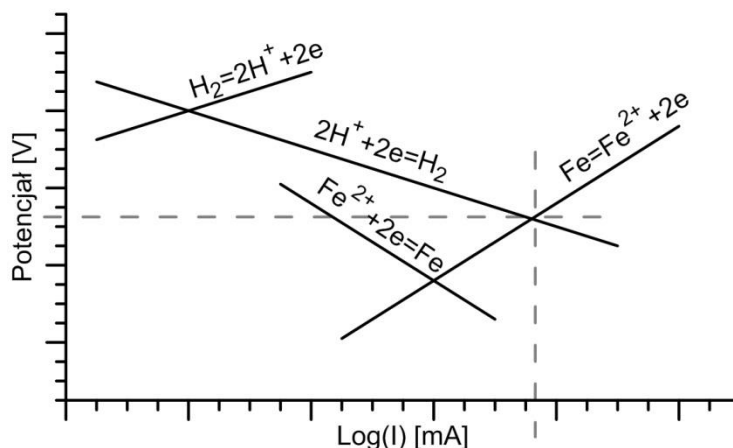
- Dobierając materiał stabilny termodynamicznie lub pokryty np. trwałymi tlenkami w środowisku pracy konstrukcji.
- Zmieniając środowisko pracy – np. poprzez kontrolę pH środowiska pracy konstrukcji.
- Poprzez zastosowanie metod obróbki powierzchni – np. pasywację metalu.
- Poprzez zmianę potencjału konstrukcji – np. obniżenie potencjału chronionego metalu.

Gdy w środowisku o danym pH obniży się potencjał żelaza do jego potencjału termodynamicznej trwałości metalicznego żelaza, przy założonej granicznej wartości aktywności jonów żelaza, można uznać, iż żelazo jest odporne na korozję. Stanowi to podstawę termodynamicznego, potencjałowego kryterium ochrony katodowej. Należy jednak podkreślić, iż w ten sposób zdefiniowane kryterium ma charakter wyłącznie termodynamiczny. Czynnikiem wpływającym na stabilność żelaza jest stężenie jego jonów w obszarze przyelektrodowym. Czynnikiem ten może być bardzo zmienny, gdyż jest uwarunkowany procesami transportu masy np. dyfuzją czy konwekcją. Kryterium nie dostarcza jednak żadnych informacji o kinetyce

analizowanych reakcji, służących do wykreślenia prostych równowagi termodynamicznej. Jest to niewątpliwie poważne ograniczenie tej metody wyznaczania kryterium ochronnego.

Mieszany potencjał elektrodowy

Kinetyka procesu korozji zależy zarówno od szybkości reakcji anodowej jak i katodowej. W układach rzeczywistych zachodzą przeważnie więcej niż dwie reakcje cząstkowe. Taki układ nazywa się układem mieszanym [5]. W takim przypadku każdą reakcję można rozpatrywać osobno, jednakże mierzony eksperymentalnie prąd jest sumą natężeń wszystkich prądów reakcji elektrochemicznych zachodzących w rozpatrywanym układzie. Potencjał elektrody nie jest potencjałem równowagowym którejkolwiek z reakcji elektrochemicznych. Jako, że sumaryczny ładunek elektryczny wszystkich reakcji musi wynosić zero wypadkowy potencjał elektrodowy będzie zależał od kinetyki wszystkich reakcji elektrochemicznych. W praktyce oznacza to, iż o potencjale elektrodowym będą decydowały reakcje, które zachodzą najszybciej. Schematycznie przedstawiono to na Rys. 2.



Rys. 2 Wykres potencjał-logarytm prądu dla wybranego układu - żelaza zanurzonego w kwasie. Liniami przerywanymi zaznaczono wypadkowy potencjał elektrochemiczny oraz logarytm prądu

Reakcja roztwarzania żelaza przebiega zgodnie z równaniem (10):



Najszybciej przebiegająca reakcja katodowa w zależności od środowiska może przyjąć różne postacie. Typowe reakcje katodowe w środowisku wodnym i w gruntach przedstawiono w równaniach (11), (12) oraz (13):





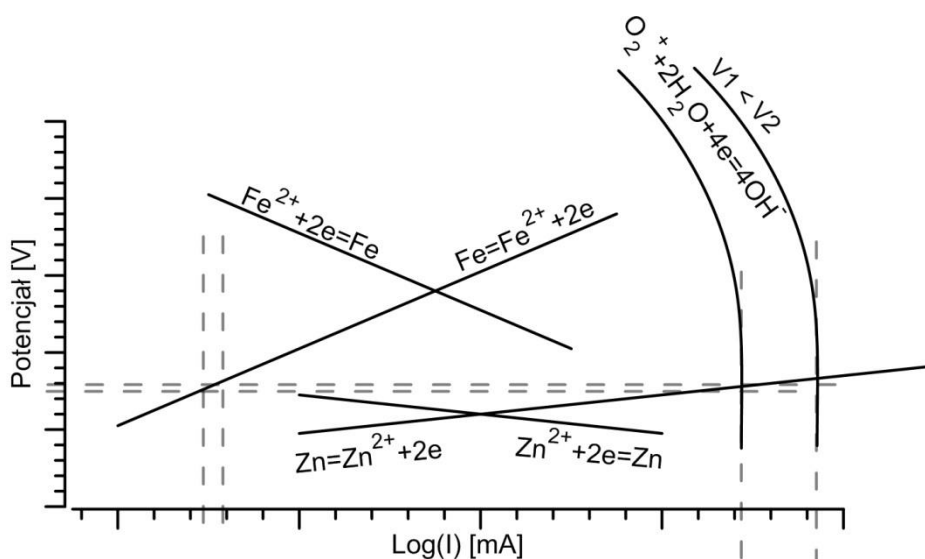
Równaniem (11) opisana jest reakcja przebiegająca najszybciej w kwaśnych roztworach, o niskim ciśnieniu parcjnym tlenu. Depolaryzacja tlenowa jest reakcją katodową (12) przebiegającą najszybciej w środowiskach o pH zbliżonych do 7 oraz zawierających tlen. Przy niskich potencjałach elektrochemicznych, około -0,83 V względem standardowej elektrody wodorowej, może zachodzić reakcja redukcji wody, zgodnie z równaniem (13). W układach potencjałów mieszanych, reakcja anodowa i katodowa mogą przebiegać w różnych miejscach, nawet na daleko oddalonych od siebie fragmentach jednej lub wielu elektrod. Ma to miejsce np. w przypadku ogniw lub makro-ogniw galwanicznych. Makro-ogniwo stężeniowe może tworzyć np. zbiornik w gruncie. Góra zbiornika znajdująca się w dobrze natlenionej glebie będzie katodą, a anodą dół zbiornika znajdujący się w ubogiej w tlen glebie.

Kinetykę reakcji kontrolowanych aktywacyjnie, również reakcję roztwarzania metali, opisuje równanie Butlera-Volmera (14). Równanie Butlera-Volmera opisuje gęstość prądu w funkcji potencjału elektrochemicznego. Dla reakcji kontrolowanych dyfuzyjnie równanie to jest spełnione dla niskich wartości nadpotencjałów. Przy wartości granicznej nadpotencjału, szybkość reakcji zostanie ograniczona przez zjawisko transportu masy. Przypuszcza się, iż równanie to opisuje kinetykę roztwarzania metali, nawet przy ujemnych nadpotencjałach – przy polaryzacji metalu w kierunku potencjałów katodowych. Jeśli człon opisujący prąd reakcji anodowej przy polaryzacji katodowej jest również prawdziwy, to stanowiłoby to podstawę do weryfikacji kinetycznych kryteriów ochrony katodowej.

$$i = i \left\{ \exp \left[\frac{nF(1-\alpha)}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{nF(\alpha-1)}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (14)$$

Procesy elektrochemiczne mogą przebiegać z kontrolą aktywacyjną lub transportu masy. W większości środowisk reakcja katodowa przebiega z depolaryzacją tlenową. Depolaryzacja przebiega przeważnie z kontrolą dyfuzyjną, gdyż transport tlenu do powierzchni elektrody w nieruchomym elektrolicie jest procesem wolniejszym niż proces przeniesienia ładunku elektrycznego. Z racji, iż w układach elektrochemicznych wypadkowy ładunek wszystkich reakcji musi wynosić zero, szybkości najszybszej anodowej i katodowej reakcji cząstkowej - są sobie niemalże równe. Zwykle to reakcja anodowa jest szybsza od katodowej, która spowalnia pierwszą. Skutkiem tego są np. praktycznie identyczne szybkości korozji różnych gatunków stali konstrukcyjnej w wodzie morskiej, gdy proces dostarczenia depolaryzatora – tlenu do powierzchni elektrody jest procesem najwolniejszym. Innym efektem kontroli kinetyki reakcji przez transport masy jest większa szybkość korozji i reakcji depolaryzacji tlenowej w elektrolitach mieszanych niż w nieruchomych. Przykładowo, szybkość korozji w wodzie morskiej po sztormie jest większa niż przed sztormem.

Typ kontroli reakcji sugeruje metodę ochrony przed korozją. W kwasach utleniających w wysokich potencjałach żelazo pokrywa się tlenkową warstewką pasywną. Sugeruje to zastosowanie elektrochemicznej ochrony anodowej. Aby wytworzyć warstwę pasywną metal polaryzuje się w kierunku potencjałów bardziej dodatnich, w których pokrywa odporną warstewką tlenkową. Zamiast stosować ochronę anodową, powierzchnię stali można pokryć wykładziną z materiału odpornego korozyjnie np. ołowiem, chroniąc zbiorniki na kwasy. Jest to przykład wykorzystania sztucznie bądź naturalnie tworzących się warstewek pasywnych na metalach w kwasach utleniających oraz kontroli rezystancyjnej. W przypadku ołowiu termodynamicznej trwałości metalu w danym środowisku. W większości środowisk reakcja katodowa jest reakcją najwolniejszą. Racjonalne jest polaryzowanie elektrody np. stalowej w kierunku potencjałów ujemnych. W znakomitej większości środowisk stężenia, a co za tym idzie aktywności jonów dla reakcji redukcji metali są tak niskie, iż prądy odpowiadających im reakcji katodowych można zaniedbać. Czynnikiem limitującym szybkość reakcji katodowej jest stężenie tlenu rozpuszczonego w elektrolicie. Schematyczny model ochrony katodowej z zastosowaniem cynkowej anody galwanicznej przedstawiono na Rys. 3.

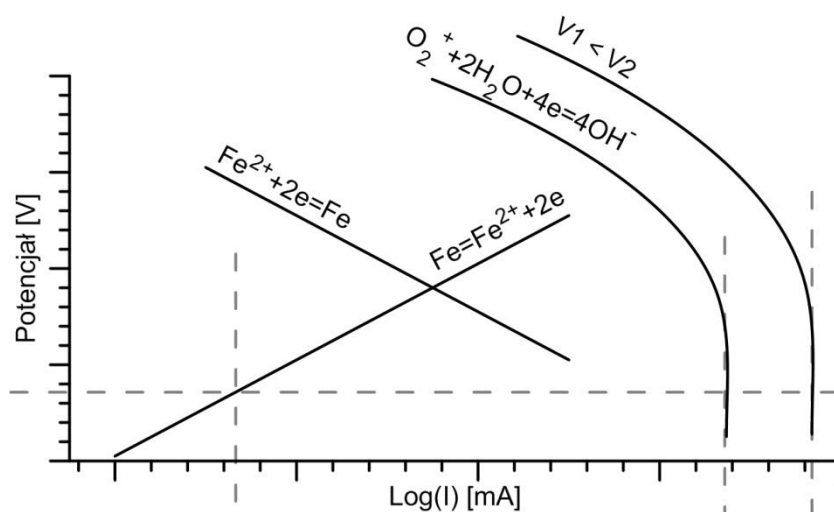


Rys. 3 Uproszczony schemat ochrony katodowej z wykorzystaniem cynkowej anody galwanicznej. Liniami przerywanymi oznaczono wypadkowe prądy i potencjały elektrod (cynkowej i stalowej) dla dwóch różnych stężeń tlenu – szybkości reakcji depolaryzacji tlenowej. Prąd ochrony katodowej jest równy różnicy prądu roztwarzania cynku i utleniania żelaza

Cynk jest metalem aktywnym elektrochemicznie i jest elektrodą trudno polaryzowalną. Oznacza to, że w porównaniu z innymi metalami, elektroda cynkowa, przez którą przepływa prąd zmieni swój potencjał o niewielką wartość. Elektrody niepolaryzowalne wykorzystywane są do konstrukcji elektrod odniesienia. Czysty metaliczny cynk w wodzie morskiej jest w praktyce powszechnie stosowany jako elektroda odniesienia. Stabilność potencjału cynku jest efektem bardzo wysokich szybkości reakcji elektrochemicznych na jego powierzchni. W wodzie morskiej

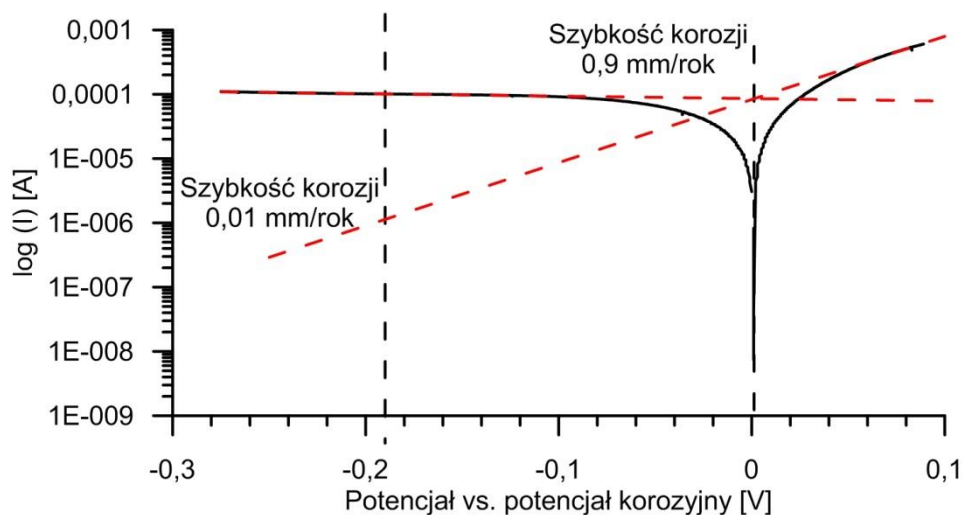
reakcja redukcji anionów żelaza na katodzie może zostać pominięta ze względu na szybkie zużycie jonów Fe^{2+} i ich niską aktywność w elektrolicie. Z punktu widzenia ochrony przed korozją reakcja utleniania żelaza jest w analizowanym układzie reakcją najważniejszą, pomimo tego, iż jej szybkość zwalnia wraz z obniżaniem się potencjału elektrody. To właśnie spowolnienie tej reakcji jest celem ochrony katodowej. Niestety korozja nie może być spowolniona całkowicie. Jednak każde, nawet najmniejsze przesunięcie potencjału żelaza w kierunku ujemnym skutkuje zmniejszeniem szybkości korozji. Reakcją katodową, która ma największą szybkość w większości gruntów i wodzie morskiej jest reakcja depolaryzacji tlenowej. Jej szybkość jest limitowana przez szybkość procesu dyfuzji tlenu do elektrody. Po osiągnięciu plateau reakcji katodowej, przyspieszenie procesu katodowego może nastąpić po zmianach w środowisku np. po dostarczeniu dodatkowej porcji tlenu lub gdy zmieni się proces katodowy np. poprzez obniżenie potencjału elektrody poniżej potencjału stabilności termodynamicznej wody.

Ochrona katodowa z zewnętrznym źródłem prądu działa na podobnej zasadzie. Różnica polega na tym, że reakcja anodowa jest wymuszana napięciem przykładanym z zewnętrznego źródła prądu i zachodzi nie na anodzie galwanicznej a na anodzie polaryzacyjnej. Rodzaj reakcji anodowej zależy od środowiska i rodzaju materiału anodowego. Może to być np. roztwarzanie żelaza anody żelazokrzemowej, utlenianie jonów chlorkowych lub utlenianie węgla. Potencjał katody zależy od natężenia prądu dostarczonego z zewnętrznego źródła.



Rys. 4 Uproszczony schemat ochrony katodowej z zewnętrznym źródłem prądu

Na Rys. 3 widać, iż szybkość najszybszej reakcji katodowej jest w przybliżeniu równa najszybszej reakcji anodowej. Różnicę pomiędzy nimi stanowi prąd utleniania materiału katody. Wartość tego prądu można jedynie oszacować stosując np. metodę wyznaczania krzywych polaryzacyjnych i ekstrapolację krzywej anodowej do potencjału spolaryzowanej katody (Rys. 5) [6,7].



Rys. 5 Przykładowa ekstrapolacja krzywej anodowej w kierunku potencjałów katodowych. Zaznaczono szybkości korozji przy potencjale korozyjnym oraz przy potencjale odpowiadającym szybkości korozji 0,01 mm/rok

W literaturze nie ma opisanej metodyki wyznaczania chwilowych wartości prądu roztwarzania chronionej katodowo konstrukcji. Już na poziomie ideowym taki eksperyment wydaje się bardzo kłopotliwy, ze względu na potrzebę wyznaczenia natężenia prądu o małej wartości w stosunku do natężeń innych prądów, często większych o kilka rzędów. Dobrze opisane techniki pozwalające na wyznaczanie ubytków korozyjnych konstrukcji chronionych katodowo, są związane z długimi ekspozycjami. Jest to: korozymetria rezystometryczna i kuponowa. Czas, który pozwala na uzyskanie sygnału odpowiedzi sondy bywa bardzo długi. Powoduje to, że techniki te nie nadają się do ustalenia optymalnych chwilowych parametrów pracy systemu ochrony katodowej. Korozymetria rezystometryczna oraz kuponowa nadają się do długookresowego monitorowania konstrukcji, nie tylko chronionych katodowo. W normie PN-EN 12954: 2004 za kryterium przyjęto szybkość korozji niższą niż 0,01 mm/rok, a właściwie potencjał, przy którym szybkość korozji jest niższa niż 0,01 mm/rok [8]. Mierzony potencjał jest wartością chwilową, czyli norma implikuje pomiar chwilowych szybkości korozji konstrukcji, które są chronione katodowo. W dalszych rozdziałach pracy omówiono kryteria ochrony katodowej bazując na normach krajowych i międzynarodowych.

KRYTERIA OCHRONY KATODOWEJ

System ochrony przeciwkorozyjnej można uznać za skuteczny, jeśli obniża szybkość korozji do akceptowalnego poziomu. Takie kryterium jest niezwykle ogólne, ale zarazem bardzo uniwersalne. Poziom akceptowalnej wartości szybkości korozji może być inny dla różnych materiałów w rozpatrywanym środowisku. Założenie to jest podyktowane różnymi kosztami materiałów i zestawieniem ich planowanego czasu eksploatacji z dopuszczalną szybkością korozji. Takie podejście do oceny skuteczności ochrony przeciwkorozyjnej jest bardzo elastyczne i dotyczy wszystkich systemów przeciwkorozyjnych, w tym ochrony katodowej. Wymaga traktowania każdego przypadku indywidualnie, angażując dużą ilość pracy specjalistycznej kadry inżynierskiej. Koszty projektowe mogą okazać się nieadekwatne do skali problemu. Z drugiej strony istnieje szereg sprawdzonych, dobrych praktyk inżynierskich. Są one zawarte w normach międzynarodowych, krajowych lub branżowych.

W Polsce normy dotyczące ochrony katodowej są tłumaczeniami norm europejskich „EN” wydawanych w języku angielskim. Tłumaczenia są dokonywane bez jakichkolwiek zmian. Opracowane przez KT nr 290 ds. Technik Specjalnych i ustanawiane przez Polski Komitet Normalizacyjny - PKN lub zatwierdzone przez Prezesa PKN. W normach mogą występować odwołania do innych norm i dokumentów. Z tej przyczyny znajduje się w nich informacyjny załącznik krajowy – „NA”, zawierający wszystkie normy i dokumenty powołane w treści normy europejskiej i ich odpowiedniki krajowe.

Dokumenty normatywne są wyjątkowo ważne. Często personel ochrony katodowej bazujący jedynie na znajomości norm, w których zawarte są procedury pomiarowe oraz procedury projektowania układów ochrony katodowej, posiada wiedzę techniczną, ale brakuje mu specjalistycznej wiedzy z zakresu chemii i elektrochemii. Jest to doskonale widoczne zwłaszcza na konferencjach techniczno-naukowych, gdzie osoby ‘z przemysłu’ spotykają się z kadrą akademicką. Ważne jest, aby terminy, definicje i kryteria zawarte w normach były wzajemnie spójne. W Tab. 2 zestawiono normy krajowe i branżowe podejmujące tematykę ochrony katodowej.

Tab. 2 Zestawienie wybranych norm międzynarodowych, krajowych, branżowych z zakresu ochrony katodowej

Norma	Tytuł dokumentu
PN-EN 12954:2004	Ochrona katodowa konstrukcji metalowych w gruntach lub w wodach - Zasady ogólne i zastosowania dotyczące rurociągów
PN-EN 12473:2014-04	Ogólne zasady ochrony katodowej w wodzie morskiej
PN-EN 12474:2009	Ochrona katodowa rurociągów podmorskich
PN-EN 14505:2007	Ochrona katodowa konstrukcji złożonych
PN-EN 12495:2009	Ochrona katodowa stałych stalowych konstrukcji przybrzeżnych

Norma	Tytuł dokumentu
PN-EN 12496:2013-08	Anody galwaniczne do ochrony katodowej w wodzie morskiej i słonym mule
PN-EN ISO 13174:2013-06	Ochrona katodowa urządzeń portowych
PN-EN 13173:2007	Ochrona katodowa stalowych przybrzeżnych konstrukcji pływających
PN-EN 16222:2013-04	Ochrona katodowa kadłubów statków
PN-E-05030-10:2004	Ochrona przed korozją—Elektrochemiczna ochrona katodowa i anodowa—Terminologia
PN-EN 12499:2006	Ochrona katodowa powierzchni wewnętrznych konstrukcji metalowych
PN-EN 50162:2006	Ochrona przed korozją powodowaną przez prądy błądzące z układów prądu stałego
PN-EN 15112:2007	Ochrona katodowa zewnętrznych powierzchni oruowań odwiertów
PN-EN 13509:2005	Metody pomiarowe w ochronie katodowej
PN-EN 13636:2006	Ochrona katodowa metalowych zbiorników podziemnych i związanych z nimi rurociągów
PN-EN ISO 12696:2012	Ochrona katodowa stali w betonie
PN-EN 15257:2008	Ochrona katodowa—Poziomy kompetencji i certyfikacja personelu ochrony katodowej
PN-EN ISO 8044:2002	Korozja metali i stopów—Podstawowe terminy i definicje
ISO 15589-1	Cathodic protection for on-land pipelines Petroleum and Natural Gas Industries- Cathodic Protection of Pipeline Transportation Systems – Part 1: Onshore Pipelines
ISO 15589-2	Petroleum and Natural Gas Industries- Cathodic Protection of Pipeline Transportation Systems – Part 2: Offshore Pipelines
DNV-RP-B401	Cathodic protection design
DNV-RP-103	Cathodic protection of submarine pipelines by galvanic anodes
NORSOK M-503	Cathodic protection
ASTM G8	Standard test methods for cathodic disbonding of pipeline coatings
NACE RP0387	Metallurgical and inspection requirements for cast sacrificial anodes for offshore applications
NACE SP0176-2007	Corrosion control of submerged areas of permanently installed steel offshore structures associated with petroleum production

Tylko posługując się dużym uproszczeniem można stwierdzić, iż normy podają zgodne kryteria ochronne i metody wyznaczania ich spełnienia. Definicje skutecznego systemu ochrony

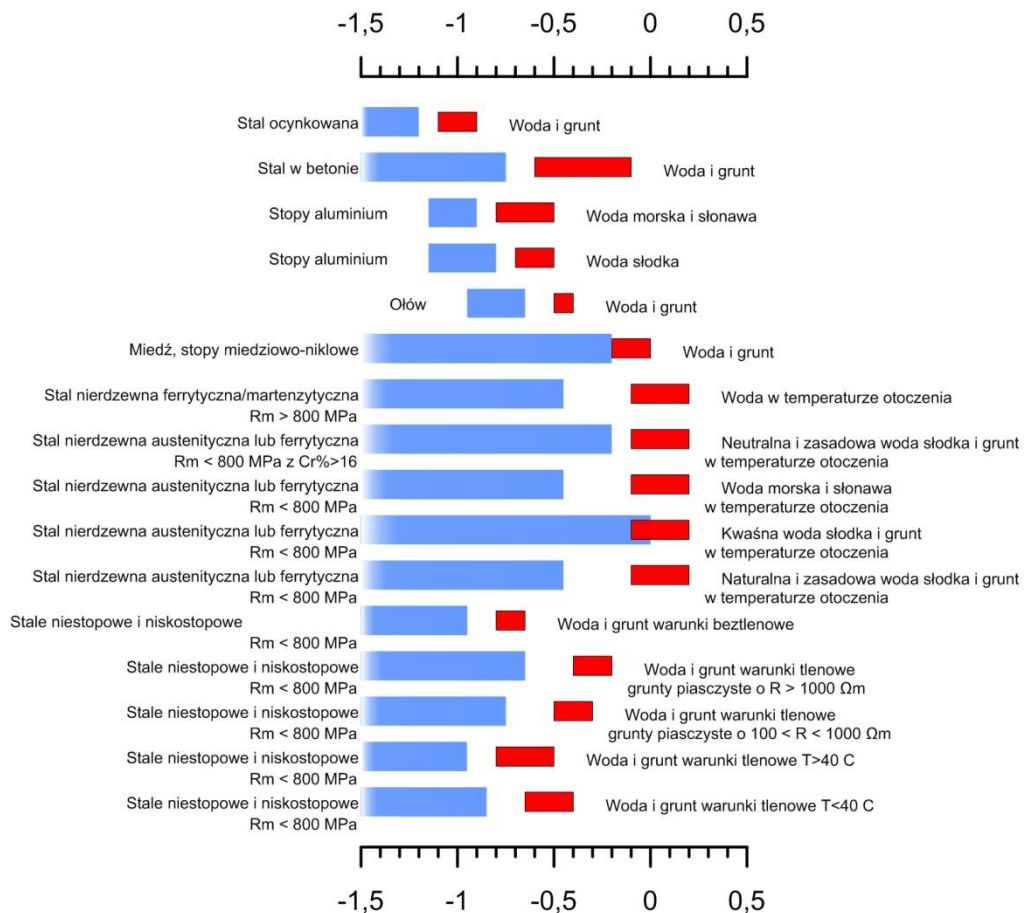
katodowej oraz kryteriów ochrony zostaną dokładniej omówione w celu kompleksowego przedstawienia różnic występujących w dokumentach normatywnych.

Norma PN-E-05030-10 „Ochrona przed korozją. Elektrochemiczna ochrona katodowa i anodowa. Terminologia” zawiera spis terminów i definicji używanych w ochronie katodowej [9]. Jest to swoisty słownik dla personelu ochrony katodowej i zawiera przekłady terminów z języka angielskiego oraz ich nazwy w języku niemieckim. Analizując definicje występujące w normie najbardziej interesujące wydają się być punkty 01.018 - „kryterium ochrony” oraz 01.015 - „potencjał ochrony”. Okazuje się, iż w punkcie 01.018 napotykamy na definicję kryterium ochrony opartą na tzw. „potencjałowym kryterium ochrony”. Cytując normę, brzmi ono następująco „standardowa przyjęta w technice ochrony katodowej wartość potencjału konstrukcji z danego metalu lub stopu w określonym środowisku korozyjnym, przy którym osiąga się oczekiwaną i akceptowalną szybkość korozji”. Potencjał ochrony przedstawiony w punkcie 01.015 zdefiniowany jest, jako „wartość potencjału konstrukcji, przy której szybkość korozji metalu jest możliwa do przyjęcia (zaakceptowania)”. Tak brzmiące kryteria ochrony są wyjątkowo ogólne. Występują w nich odniesienia do szybkości korozji, jednak kryteria opierają się na pomiarze potencjału. Przedstawione w normie kryteria sugerują, iż to właśnie w oparciu o pomiar potencjału konstrukcji wykonuje się ocenę skuteczności ochrony katodowej.

Norma PN EN 12954 „Ochrona katodowa konstrukcji metalowych w gruntach lub wodach. Zasady ogólne i zasady dotyczące rurociągów” jest najbardziej ogólnym dokumentem normowym podejmującym tematykę ochrony katodowej konstrukcji metalowych [8]. Najczęściej w innych normach występują odwołania odnośnie kryteriów ochrony do PN EN 12954 lub do PN EN 12473. Jest to uzależnione od tego, czy norma podejmuje tematykę konstrukcji lądowych lub morskich. W normie określono, iż kryterium ochronnym jest potencjał konstrukcji $E_{ochronny}$, przy którym szybkość korozji wynosi 0,01 mm/rok. Zatem potencjał konstrukcji E musi być niższy niż potencjał $E_{ochronny}$. Jest to nowe podejście do wyznaczania skuteczności ochrony katodowej, gdyż przed rokiem 2003 kryterium miało postać potencjałową, bez odwołania się do sprecyzowanej wartości szybkości korozji. Szybkość korozji wynosząca 0,01 mm/rok jest uznawana za wartość akceptowalną, przy której ubytek korozyjny jest marginalny. Dla stali w gruntach przyjęty jest potencjał ochronny $-0,85$ V względem elektrody $Cu|nas. CuSO_4$. Kryterium to zostało zaprezentowane przez Roberta Kuhna w 1928 roku na konferencji organizowanej przez National Bureau of Standards USA. Potencjał ten został wyznaczony w sposób eksperymentalny [10]. Przyjęcie sprecyzowanej wartości szybkości korozji za kryterium ochrony wydaje się naturalne. To ubytek materiału jest finalnym efektem procesów korozyjnych i jego ograniczenie powinno być zarówno celem jak i warunkiem skuteczności ochrony, a nie utrzymanie wartości innych wielkości np. wartości czy przesunięcia potencjału czy gęstości prądu ochronnego w założonym przedziale. Problemem jest wyznaczenie chwilowej szybkości korozji chronionego obiektu, często trudne lub wręcz niemożliwe. Waga tego problemu jest tym większa, iż to chwilowa szybkość korozji powinna być parametrem, wedle którego powinno ustawić się parametry pracy systemu ochrony

katodowej. W długim okresie wyznaczenie średniej szybkości korozji jest możliwe. Co jednak, gdy okaże się, iż szybkość korozji była zbyt duża?

Pomimo tego, że wartość szybkości korozji jest ujęta przy definiowaniu kryterium ochronnego, można ją bardziej potraktować jako podpowiedź lub wskazówkę. Cytując normę PN EN 12954: „Kryterium ochrony katodowej jest, więc: $E < E_p$ ”, gdzie E to potencjał konstrukcji, a E_p to potencjał ochronny. Przywołując kolejny ustęp z normy PN EN 12954 „(...) Potencjały tych metali nie mogą być bardziej ujemne niż potencjał krytyczny E_i . W tego rodzaju przypadkach kryterium ochrony jest: $E_i < E < E_p$ ”. Wskazuje to, iż ustalenie kryterium ochronnego zależnego od szybkości korozji jest tylko próbą. Ostatecznie, spełnienie kryterium jest w dalszym ciągu uzależnione od potencjału konstrukcji. Tak sformułowane kryterium wskazuje na technikę wyznaczania chwilowego spełnienia kryterium – pomiar potencjału konstrukcji. Potencjały ochronne i potencjały krytyczne zebrano w Tabeli 1 normy PN EN 12954. Zakres potencjałów ochronnych i orientacyjnych potencjałów korozyjnych przedstawiono na Rys. 6.



Rys. 6 Potencjały krytyczne, ochronne (kolor niebieski) oraz orientacyjne potencjały korozyjne (kolor czerwony) dla różnych materiałów według normy PN EN 12954. Potencjały są podane względem nasyconej elektrody Cu|nas. CuSO₄

Norma PN EN 13636:2006 „Ochrona katodowa metalowych zbiorników podziemnych i związanych z nimi rurociągów” [11] została wydana po normie PN EN 12954:2004. W punkcie czwartym normy PN EN 13636 „Kryteria ochrony katodowej” występuje powołanie na kryteria normy PN EN 12954, a kryterium ochronne w obydwu normach jest identyczne. Kryterium ochrony katodowej brzmi „Potencjał metalu w danym elektrolicie, przy którym szybkość korozji jest $<0,01$ mm/rok jest potencjałem ochrony, E_p . Taka szybkość korozji jest dostatecznie mała, by nie wystąpiło uszkodzenie korozyjne w projektowanym czasie eksploatacji. Kryterium ochrony katodowej jest nierówność $E \leq E_p$, gdzie E jest potencjałem metalu w elektrolicie”.

W normie PN EN 14505 „Ochrona katodowa konstrukcji złożonych” z roku 2005 występuje odwołanie do kryteriów zdefiniowanych w normie PN EN 12954 [12]. Zasadnicza różnica polega jednak na tym, iż zaznaczono, że w konstrukcjach złożonych zmierzenie, czy kryteria są spełnione w każdej części konstrukcji jest trudne. Należy założyć, że w domyśle autorzy normy mieli na myśli kryterium potencjałowe. Norma przewiduje alternatywne kryteria, które są (tak jak kryteria w normie PN EN 12954) oparte na praktyce i doświadczeniu inżynierskim:

1. Metoda pomiaru potencjału. Potencjał konstrukcji przy włączonym systemie ochrony katodowej (potencjał załączeniowy) niższy niż $-1,2$ V względem elektrody $\text{Cu}|\text{nas. CuSO}_4$ poza obszarem wpływu dużych obcych katod. Ponadto musi być spełniony warunek rezystywności gruntu poniżej $100 \Omega\text{m}$. W pobliżu obcych dużych katod (bliżej niż $0,5$ m) potencjał załączeniowy musi być niższy niż $-0,80$ V względem nasyconej elektrody $\text{Cu}|\text{nas. CuSO}_4$.
2. Metoda prądowa. Celem metody jest udowodnienie, że w krytycznych miejscach do konstrukcji może wpływać prąd ochronny. Pomiaru można dokonać na dwa sposoby:
 - a. Pierwszy sposób polega na udowodnieniu, że potencjał konstrukcji ulega przesunięciu o -300 mV względem potencjału korozyjnego, przy włączonym prądzie ochrony katodowej.
 - b. Drugi sposób bazuje na zastosowaniu elektrod symulujących do pomiaru gęstości prądu lub potencjału konstrukcji.
3. Metoda pomiaru depolaryzacji. Metoda polega na pomiarze potencjału elektrody symulującej lub sondy w czasie godzinnej depolaryzacji. Kryterium jest przesunięcie się potencjału konstrukcji o 100 mV w kierunku potencjałów bardziej dodatnich. Sondy lub elektrody symulujące odłączane są od chronionego obiektu jedynie na czas trwania pomiaru.

Norma uwzględnia użycie innych kryteriów, jeśli umożliwiają one udowodnienie, iż szybkość korozji została ograniczona do dopuszczalnego poziomu. Kryteria związane z pomiarem potencjału przy załączonym prądzie ochrony obarczone są niepewnością wynikającą ze spadku mierzonego potencjału, wywołanego składową omową IR . Im niższa rezystywność gruntu oraz im elektroda odniesienia jest położona bliżej konstrukcji, tym błąd pomiarowy jest

mniejszy. Pomiar przesunięcia potencjału załączeniowego o -300 mV jest obarczony błędem składowej IR, stąd różnica wynosząca 200 mV względem trzeciego kryterium pomocniczego, które pozbawione jest składowej IR. Wadą takiego założenia jest konieczność znajomości aktualnego potencjału korozyjnego konstrukcji. Pomiar potencjału korozyjnego in-situ wymaga całkowitej depolaryzacji konstrukcji lub elektrody symulującej i jest obarczony błędem wynikającym z istnienia obcych pól elektrycznych, które nie muszą pochodzić od systemu ochrony katodowej. Niewątpliwie, aby konstrukcja była polaryzowana katodowo niezbędny jest wpływ prądu ochronnego z elektrolitu do konstrukcji. Jednakże znajomość gęstości prądu ochronnego nie pozwala określić efektu ochronnego nawet w postaci obniżenia potencjału. Pomiar potencjału odłączonej od konstrukcji elektrody symulującej pozwala sprawdzić, czy prąd ochrony katodowej powoduje obniżenie potencjału konstrukcji przynajmniej o 100 mV. Zaletą tej metody jest to, iż jeśli pomiary są wykonywane w tych samych warunkach pola elektrycznego w gruncie to pomiar przesunięcia potencjału jest wolny od składowej IR.

W normie PN EN 12499 „Ochrona katodowa powierzchni wewnętrznych konstrukcji metalowych” [13] nie znajdują się odwołania do normy PN EN 12954 przy sformułowaniu kryteriów ochronnych. Aktualna norma została wydana w 2006 roku. W PN EN 12499 znajdują się wskazówki o dużym znaczeniu dla badania skuteczności ochrony katodowej. W normie uwzględniono fakt, iż potencjał ochrony zależy od warunków fizycznych i chemicznych na granicy faz elektrolit - metal oraz faz separujących metal od elektrolitu. Co więcej wyraźnie zaznaczono, iż potencjały ochronne są określane na podstawie doświadczeń praktycznych, a pojedyncze kryterium nie pozwala objąć całego spektrum warunków występujących w ochronie katodowej powierzchni wewnętrznych. Najważniejszym jednak sformułowaniem jest to, które wyraźnie zaznacza, iż ostatecznym i niepodważalnym kryterium jest brak ubytku korozyjnego ustalanego na podstawie inspekcji. Jest ono o tyle cenne, iż wskazuje na konieczność nadzoru stanu konstrukcji oraz pośredniego odwołania się do szybkości korozji, jako ostatecznego wyznacznika skuteczności ochrony. W normie zawarto tabelę zalecanych potencjałów ochrony względem standardowej elektrody wodorowej. W praktyce jest ona używana wyłącznie w warunkach laboratoryjnych. W warunkach terenowych częściej znajdują zastosowanie elektrody Cu|nas. CuSO₄, Ag|AgCl lub Zn. Przede wszystkim są one proste do wykonania oraz mają odporną mechanicznie konstrukcję.

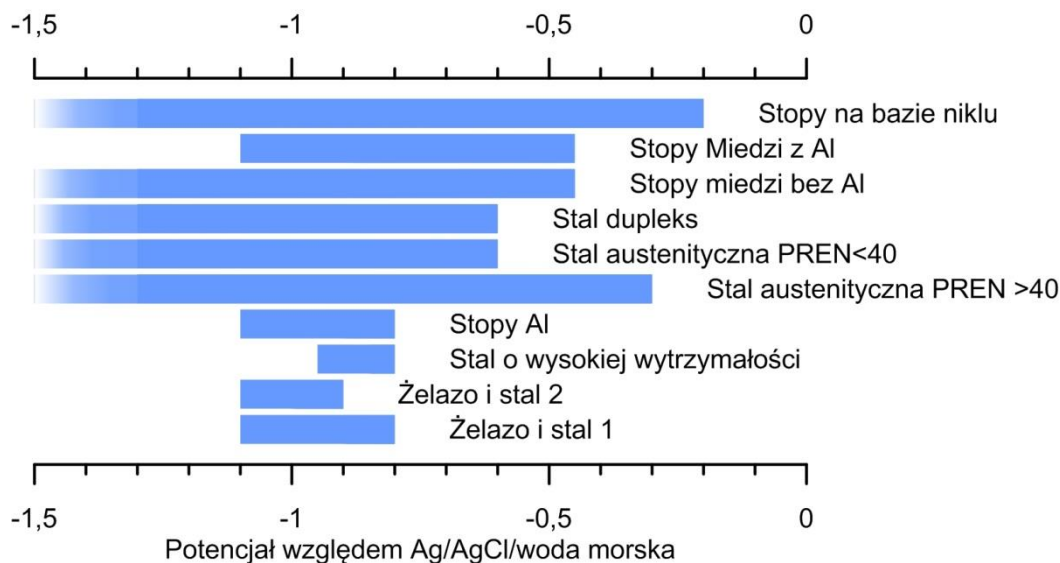
W przypadku niektórych konstrukcji, zastosowanie kuponów, wykonanie inspekcji, czy pomiar potencjału są bardzo trudne lub wręcz niemożliwe do przeprowadzenia. Przykładami takich konstrukcji są: orurowania odwiertów czy stalowe pręty zbrojeniowe. Tematykę ochrony zbrojenia żelbetonów podejmuje norma PN EN 12696 „Ochrona katodowa stali w betonie” [14], a orurowań odwiertów norma PN EN 15112 „Ochrona katodowa zewnętrznych powierzchni orurowań odwiertów” [15]. W betonie, pomiary powinny być wykonywane względem elektrod odniesienia umieszczonych w otulinie, w pobliżu zbrojenia. W pierwszej kolejności należy upewnić się, iż rezystancja kontaktowa elektrody odniesienia jest prawidłowa. W konstrukcjach,

w których nie znajdują się wcześniej zamontowane elektrody odniesienia, stosuje się przenośne elektrody zwierane z żelbetonem kluczem elektrolitycznym. Pomiary potencjału powinny być wykonywane dla potencjału wyłączeniowego. Norma nie dopuszcza potencjałów niższych niż -1,1 V dla stali zwykłej albo -0,9 V dla konstrukcji wstępnie naprężonych. Potencjały podano względem elektrody Ag|AgCl|0,5 M KCl. Wszystkie konstrukcje wystawione na działanie czynników atmosferycznych powinny charakteryzować się potencjałem wyłączeniowym niższym niż -0,72 V względem elektrody Ag|AgCl|0,5 M KCl. Konstrukcja powinna zdepolaryzować się minimalnie o wartość 100 mV po wyłączeniu prądu ochrony katodowej w czasie poniżej 24 godzin oraz o więcej niż 150 mV w czasie dłuższym niż 24 godziny. Kryteria te mają charakter tylko i wyłącznie potencjałowy. Norma nie przewiduje innych kryteriów. W kwestii kryteriów ochrony katodowej PN EN 15112 odwołuje się do normy PN EN 12964. Weryfikacja czy wymagania normy są spełnione wzdłuż całej długości konstrukcji nie jest możliwa. Norma opisuje specjalistyczne techniki, oparte na doświadczeniach inżynierskich, pozwalające obliczyć prąd niezbędny do skutecznej ochrony katodowej. Pomiary polegają np. na pomiarze czasu depolaryzacji konstrukcji o 100 mV. Jeżeli czas depolaryzacji jest krótki (np. 5 min) należy zwiększyć gęstość prądu ochronnego, a jeśli dłuższy (np. 1 godzina) natężenie prądu ochronnego jest prawidłowe i konstrukcję uważa się za chronioną. Norma przewiduje również inne metody pomiarowe np. wyznaczanie profilu spadku napięcia, metodę krzywych polaryzacji katodowej. Metody w powyższych normach są oparte w dużej mierze na doświadczeniach inżynierskich i ich wprowadzenie jest spowodowane niemożliwością wykonania klasycznych pomiarów potencjału konstrukcji, inspekcji wizualnej, pomiarów spadku grubości czy zastosowania korozymetrii kuponowej lub rezystometrycznej.

Kryteria ochrony materiałów metalicznych w wodzie morskiej zdefiniowane są w normie PN EN 12473, pod tytułem „Ogólne zasady ochrony katodowej w wodzie morskiej”. Jest to dokument najbardziej ogólny spośród dokumentów normatywnych podejmujących tematykę ochrony katodowej materiałów metalicznych w wodzie morskiej. Inne dokumenty normatywne odwołują się do PN EN 12473 w kwestii przyjęcia kryteriów ochrony katodowej w środowisku morskim.

W części 8 normy PN EN 12473 przedstawiono kryteria dla ochrony dla różnych materiałów. Cytując zagadnienia ogólne: „W niniejszym rozdziale przedstawiono niektóre z ważniejszych metali, które mogą być w wodzie morskiej chronione ochroną katodową, i podano wskazówki dotyczące zalecanych potencjałów ochronnych. Jednakże z uwagi na szeroki zakres stopów i zastosowań niezbędne jest by wartości tych używać jedynie jako wskazówki, a dla bardziej specyficznych przypadków zaleca się uwzględnianie norm europejskich, obejmujących odpowiednie aplikacje” [16]. Zatem za kryterium przyjęte jest utrzymanie potencjału metalu w ustalonych granicach. Norma dokonuje podziału materiałów konstrukcyjnych na podstawowe grupy: stal oraz inne materiały metaliczne: stopy aluminium, stal nierdzewną austenityczną, stal

nierdzewną duplex, stopy miedzi oraz stopy na bazie niklu. Zestawienie potencjałów ochronnych dla różnych kategorii materiałów zestawiono na Rys. 7.



Rys. 7 Zestawienie potencjałów ochronnych według normy PN EN 12473 dla różnych materiałów konstrukcyjnych

W normie stwierdzono, iż ubytek metalu ustępuje, gdy jest on spolaryzowany do potencjału otwartego obwodu anody. Zaznaczono, iż nie jest to praktyczne by polaryzować stal do tak niskiego potencjału. W środowisku morskim, przy potencjale konstrukcji $-0,80$ V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska, szybkość korozji jest zmniejszona do akceptowalnego poziomu. W natlenionej wodzie morskiej, to właśnie potencjał niższy niż $-0,80$ V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska uznano za kryterium ochrony katodowej stali. W środowisku ubogim w tlen i zawierającym bakterie redukujące siarczany za potencjał ochronny przyjęto wartość $-0,90$ V. W takich warunkach reakcja katodowa może przebiegać bez udziału tlenu. Obniżanie potencjału nie może się odbywać bez końca. Za ujemny limit, zwany w normie PN EN 129546 potencjałem krytycznym, przyjęto potencjał $-1,1$ V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska [8]. Jest on najniższym potencjałem stali uzyskiwanym przy polaryzacji z wykorzystaniem aluminiowych anod galwanicznych. Dla stali o podwyższonej wytrzymałości, które są podatne na kruchość wodorową, za potencjał krytyczny uznaje się wartość $-0,95$ V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska. Zaleca się jednak ograniczenie tej wartości do $-0,83$ V. Zwiększanie wartości polaryzacji katodowej i obniżanie potencjału konstrukcji obniża szybkość korozji. Wymaga to oczywiście dodatkowego nakładu energii elektrycznej. Jednak polaryzując metal poniżej potencjału rozkładu wody przyspieszana jest głównie reakcja rozkładu wody, której produktem są jony hydroksylowe i wodór. Poza marnowaniem energii elektrycznej pociąga to za sobą szereg niekorzystnych konsekwencji, jak np. odpajanie powłok malarskich [17,18,19], kruchość wodorową [20,21,22], czy obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej materiału.

Dla stopów aluminium założono, iż przesunięcie potencjału metalu o -0,1 V względem potencjału korozyjnego jest wystarczającym warunkiem skutecznej ochrony katodowej. Za wartość potencjału krytycznego przyjęto w tym przypadku -1,1 V Ag|AgCl|woda morska. Stopy aluminium ulegają korozji w silnie zasadowych środowiskach. Takie ograniczenie jest zasadne, w szczególności w stojącej wodzie, w której jony hydroksylowe nie są usuwane z obszaru przyelektrodowego. Są to warunki, w których może dojść do nadmiernej, niebezpiecznej alkalizacji środowiska.

Stale nierdzewne austenityczne podzielono ze względu na tzw. liczbę odporności na korozję wżerową PREN (ang. Pitting Resistance Equivalent Number). Wartość tego parametru uzależniona jest od składu pierwiastkowego stopu. PREN opisany jest przez równanie (15).

$$PREN = \% Cr + 3,3 \% Mo + 16 \% N \quad (15)$$

Pierwiastki występujące we wzorze na współczynnik PREN korzystnie wpływają na odporność stali na korozję wżerową oraz szczelinową. Na podstawie doświadczeń inżynierskich przyjęto, iż stale o współczynniku PREN wyższym niż 40 są odporne na korozję wżerową i szczelinową w wodzie morskiej do temperatury 20 °C. Graniczną wartością parametru PREN w normie PN EN 12473 jest 40. Dla stali o wyższym współczynniku PREN niż 40 kryterium ochrony katodowej jest potencjał stali niższy od -0,30 V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska. PREN wyższy od 40 praktycznie ogranicza wybór stali do super-austenitów. Natomiast dla stali o współczynniku PREN niższym od 40 kryterium ochrony katodowej to potencjał niższy od -0,50 V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska. Nie ma przyjętego potencjału krytycznego dla stali austenitycznych. Nie zmienia to faktu, iż nadmierna polaryzacja nie jest pożądana. Przed wydaniem normy z 2014 roku kryterium ochronne wynosiło -0,60 V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska. Potwierdza to fakt, iż kryteria oparte są o doświadczenia inżynierskie, a wartości mają charakter uznaniowy.

Innym gatunkiem stali nierdzewnych są stale typu duplex. W porównaniu ze stalami austenitycznymi zawierają one mniejsze ilości niklu. Nikiel jest pierwiastkiem stabilizującym strukturę austenitu. Stale duplex są materiałami dwufazowymi, ich mikrostruktura złożona jest zarówno z ferrytu jak i austenitu. Ze względu na zawartość ferrytu potencjałem krytycznym ochrony katodowej jest wartość -1,05 V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska. Dotyczy to materiałów o prawidłowej mikrostrukturze zawierającej więcej niż 40% austenitu. Wartość potencjału krytycznego może zostać podniesiona, jeśli mikrostruktura materiału zawiera więcej ferrytu. Dotyczy to również materiałów spawanych. Po spawaniu mogą zachodzić zmiany w mikrostrukturze metalu. Kryterium ochrony katodowej dla stali duplex jest potencjał niższy niż -0,50 V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska. Kryterium to jest identyczne dla stali austenitycznych o współczynniku PREN niższym niż 40. Przed aktualnym wydaniem normy PN EN 12473 z 2014 roku kryterium ochronne dla stali duplex wynosiło -0,6 V.

Stopy miedzi znajdują powszechnie zastosowane w środowisku wody morskiej. Wykonuje się z nich elementy osprzętu maszyn i urządzeń, rury czy wykładziny odporne na korozję. Odpowiedni dobór stopu miedzi gwarantuje bardzo małą szybkość korozji [23,24]. Jony miedzi są doskonałym biocydem zapobiegającym zjawisku porastania [25,26,27,28]. Stopy miedzi, jeśli prawidłowo dobrane do warunków, raczej nie wymagają ochrony katodowej w wodzie morskiej. W praktyce są one często elektrycznie zwarte z elementami stalowymi. W powstałym ogniwie galwanicznym stal może jednak ulegać korozji, stąd konieczność dochronienia całej konstrukcji, wliczając w to elementy miedziane. Niestety miedź w takim przypadku może stracić swoje właściwości przeciwporostowe – do środowiska trafia minimalna ilość jonów miedzi. W konsekwencji konstrukcje mogą porastać, czego następstwem jest wzrost ich masy i oporów ruchu [29,30]. Sir Humphry Davy wraz ze swoim asystentem Michaeliem Faradayem eksperymentował z ochroną miedzianych elementów okrętów Royal Navy. Zaproponowali oni wykorzystanie stalowych elementów zwartych z pokryciami miedzianymi. Niestety projekt został zawieszony. Miedziane elementy wprawdzie zostały zabezpieczone, ale w wyniku silnego porastania okręty stały się zbyt wolne [31]. Spolaryzowanie ogniw stal-miedź może wymagać wysokich gęstości prądu. Jeśli miedź jest pokryta warstewką pasywną, a reakcja katodowa przebiega z kontrolą dyfuzyjną tlenu to gęstości prądu ochronnego nie powinny być wyższe, niż te dla gołej stali. Norma PN EN 12473 przewiduje różne zakresy potencjałów ochronnych dla stopów miedzi z glinem oraz stopów bez tego dodatku stopowego. Kryterium ochrony katodowej dla stopów zarówno z jak i bez dodatku glinu jest takie samo i wynosi od -0,45 do -0,6 V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska. Jest to jedyny przypadek, dla którego minimalny potencjał ujemny jest podany w formie przedziału. Dla stopów bez glinu norma nie przewiduje występowania krytycznego potencjału ochronnego. Dla stopów miedzi zawierających glin potencjał krytyczny przyjmuje wartość -1,1 V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska.

W normie stwierdzono, iż trudno wyznaczyć uniwersalny potencjał ochronny dla stopów na bazie niklu. Wspomina się, iż potencjał wynoszący -0,2 V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska może być wystarczająco niskim potencjałem ochronnym. Możliwe jest występowanie kruchości wodorowej wysokowytrzymałych stopów niklu w warunkach ochrony katodowej. Norma jednak nie podaje dolnej granicy ochrony katodowej dla tego typu materiałów. Zaleca się wręcz wykonanie badań wytrzymałościowych w środowisku bogatym w wodór, przy niskiej szybkości odkształceń, w celu odsiewu materiałów podatnych na kruchość wodorową.

Porównując normy PN EN 12473 i PN EN 12954 można zauważyć, iż największą różnicą jest uwzględnienie szybkości korozji w definicji kryterium ochronnego. Należy podkreślić, iż jedynym słusznym kryterium skuteczności systemu ochrony przeciwkorozyjnej jest ograniczenie szybkości korozji. Obydwie normy przy wyznaczaniu skuteczności ochrony katodowej bazują na pomiarze potencjału chronionej konstrukcji. Znacząca różnica polega na tym, iż norma PN EN 12473 bazuje tylko i wyłącznie na pomiarze potencjału. Norma PN EN 12954 wymaga utrzymania potencjału w takim przedziale, aby szybkość korozji była niższa niż 0,01 mm/rok.

Pomimo przedstawionych różnic, w normie PN EN 12954 ani w żadnej innej nie są opisane techniki pomiarowe pozwalające na wyznaczenie szybkości korozji, a zatem spełnienia kryterium normowego. Nie ma sugerowanych metod określania szybkości korozji chwilowych oraz w ujęciu uśrednionym, w długim przedziale czasu. Na podstawie znajomości potencjału metalu można jedynie domniemywać o szybkości korozji. Do dokładnego wyznaczenia szybkości korozji konstrukcji niezbędna byłaby znajomość chwilowych wartości wielu parametrów, a w szczególności potencjału równowagowego anody, współczynnika Tafela, potencjału anody oraz gęstości prądu wymiany.

Projektując system ochrony katodowej kadłuba statku lub okrętu podstawowym dokumentem normatywnym jest norma PN EN 16222: 2013 „Ochrona katodowa kadłubów statków” [32]. W niniejszym dokumencie zaznaczono, iż celem ochrony katodowej jest dostarczenie wystarczającej gęstości prądu ochronnego do każdego elementu konstrukcji, w taki sposób, aby potencjał konstrukcja – elektrolit zawierał się w limitach podanych w kryteriach ochrony (punkt 5.2 normy). Zaleca się, aby rozkład potencjału konstrukcja - elektrolit był możliwie równomierny. Jego rozkład zależy od ilości anod i ich rozmieszczenia, które również powinno być równomierne. Miejsca, które mogą być problematyczne, to kingstony (skrzynie denne), stery strumieniowe czy inne trudno dostępne obszary. Jeśli jest to ekonomicznie uzasadnione rozkład potencjału można modelować wykorzystując specjalistyczne oprogramowanie komputerowe. Najczęściej, stosuje się modelowanie metodą elementów brzegowych BEM (ang. Boundary Element Method) lub kosztowniejszą obliczeniowo metodą elementów skończonych FEM (ang. Finite Element Method). Oprogramowanie takie jest drogie, licencja może kosztować nawet kilkaset tysięcy złotych. Przykładowe pakiety dedykowane do ochrony katodowej to BEASY [33] i COMSOL Corrosion Module [34]. Niewątpliwą zaletą modelowania jest możliwość symulacji rozkładu potencjału oraz jego zmian w czasie z uwzględnieniem np. pogorszenia stanu powłoki ochronnej, zmiany geometrii anod. W praktyce jednak, rozkład potencjału jest najczęściej badany po instalacji anod poprzez wykonanie pomiarów z wykorzystaniem elektrody odniesienia, bez wcześniejszych symulacji.

W normie PN EN 16222 zaleca się również:

- Przygotowanie pełnej dokumentacji projektu i wszystkich elementów składowych, procesu włączenia, odbioru, historii eksploatacji, przeglądów itp..
- Przygotowanie planu kontroli jakości np. zgodnie z normą EN ISO 9001.
- Użycie tylko certyfikowanych przyrządów pomiarowych, wzorcowanych przez akredytowane laboratoria wzorcujące.

W zakresie przyjęcia kryteriów ochrony katodowej norma zaleca odniesienie się do EN 12473 „Ogólne zasady ochrony katodowej w wodzie morskiej”.

Spośród międzynarodowych norm często stosowane i wymagane przez towarzystwa kwalifikacyjne są normy norweskie [35] i amerykańskie [36]. Dalsze kryteria ochrony zostaną przedstawione na przykładzie dwóch dokumentów – amerykańskiej normy NACE SP0176-2007 „Corrosion Control of Submerged Areas of Permanently Installed Steel Offshore Structures Associated with Petroleum Production” oraz norweskiej normy DNV-RP-B401 “Cathodic Protection Design”.

W dokumencie NACE SP0176-2007 występuje kryterium potencjałowe. Potencjał konstrukcji metalowej powinien być niższy niż $-0,8$ V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska, bez spadku omowego IR. W normie nie ma zróżnicowanego kryterium ze względu na rodzaj chronionego materiału. Zaznaczone jest, że nadrzędnym zadaniem ochrony katodowej jest kontrola korozji konstrukcji metalowych w kontakcie z elektrolitem. Stwierdzono, iż kryteria te są przyjęte na podstawie doświadczenia, testów laboratoryjnych i terenowych. Nie są to ostateczne kryteria i jeśli istnieją przesłanki do stosowania innych, które pozwalają udowodnić, iż szybkość korozji została ograniczona, można takowe stosować. Niezależnie od przyjętych i zastosowanych wymogów stan konstrukcji powinien być monitorowany metodami wizualnymi. Regularny plan nadzoru stanu konstrukcji jest niewątpliwie ostatecznym potwierdzeniem skuteczności ochrony oraz prawidłową praktyką inżynierską. Jednak ten aspekt jest często pomijany ze względu na wysoki koszt zatrudnienia nurków, koszt aparatury np. kamer lub zdalnie sterowanych pojazdów podwodnych. Oczywiście można stosować inne techniki inspekcji jak korozymetrię rezystometryczną czy kuponową, przykładowo w lokalizacjach dobrze ekranowanych przed wpływem prądu ochronnego.

Norma DNV RP-B401 również przewiduje kryterium potencjałowe dla stali węglowych i niskostopowych, wynoszące $-0,8$ V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska oraz $-0,9$ V w warunkach beztlenowych. Wartość potencjału krytycznego przyjęto za $-1,15$ V. DNV RP-B401 dotyczy przede wszystkim zastosowania anod galwanicznych. Stosując anody ze stopów cynku lub aluminium nie ma ryzyka przekroczenia potencjału krytycznego. Niestety stale o podwyższonej wytrzymałości są podatne na kruchość wodorową, dla nich potencjał krytyczny jest wyższy.

W kontekście przyjętych kryteriów ochronnych warto zwrócić uwagę na sposób, w jaki systemy ochrony katodowej są projektowane. Schemat postępowania w normach europejskich EN i zagranicznych np. NACE czy DNV jest identyczny. Upraszczając, aby zaprojektować system ochrony katodowej należy:

- Obliczyć powierzchnię chronionej konstrukcji i na jej podstawie oraz tabel zawierających doświadczalne gęstości prądu ochronnego wyznaczyć całkowite zapotrzebowanie na prąd ochrony katodowej.
- Wyznaczyć współczynnik uszkodzenia powłoki na założony czas eksploatacji i uwzględnić go w celu wyliczenia średniego zapotrzebowania prądowego.

- Na podstawie gabarytów zastosowanych anod z uwzględnieniem środowiska eksploatacji wyliczyć ich rezystancję względem elektrolitu. Z różnicy potencjału zastosowanej anody i przyjętego potencjałowego kryterium wyliczyć SEM ogniwa, natomiast z prawa Ohma prąd wyjściowy z pojedynczej anody, znając całkowite zapotrzebowanie prądowe wyliczyć ilość anod i ich sumaryczną masę.
- Na podstawie tabeli pojemności prądowej anod zweryfikować czy materiału anodowego wystarczy na projektowany czas eksploatacji. Jeśli nie, należy zwiększyć ilość anod.
- W przypadku ochrony z zewnętrznego źródła prądu należy wyznaczyć rezystancję układu anoda polaryzacyjna - konstrukcja. Znając parametry zewnętrznego źródła prądu należy wyznaczyć, jaki prąd może popłynąć przez pojedynczą anodę polaryzacyjną oraz dostosować ilość anod.

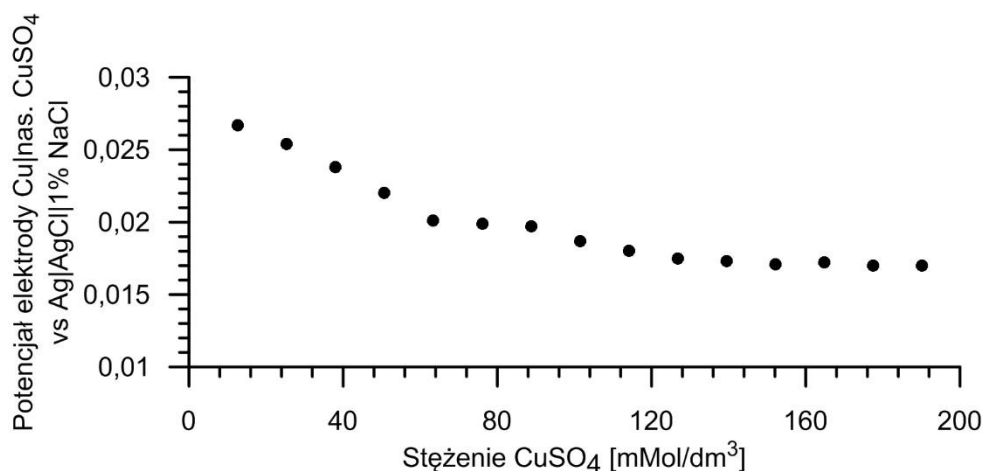
Celem przytoczenia schematu postępowania doboru materiału anodowego jest pokazanie metodyki projektowania ochrony katodowej konstrukcji morskich. Spełnienie kryterium potencjałowego jest ukryte w wyliczeniu SEM ogniwa. Jednak nietrudno zauważyć, iż takie postępowanie kładzie największy nacisk na kalkulacje czy projektowa masa materiału anodowego jest wystarczająca do zabezpieczenia konstrukcji na założony czas eksploatacji. Dla wyznaczonego natężenia prądu ochronnego zakłada się 'a priori', że kryterium jest spełnione. Kryterium ochronne jest sprawdzane dopiero po instalacji anod. Sprowadza się to do założenia, iż protektor cynkowy czy aluminiowy jest elektrodą niepolaryzowalną, a konstrukcja - elektrodą polaryzowalną. Protektor ulegnie tylko nieznacznej polaryzacji anodowej, dostarczając wystarczającą gęstość prądu by spolaryzować katodę do potencjału bliskiego potencjału anody. Faktycznie, z cynku wykonuje się elektrody odniesienia, które nawet w przypadku niepożądanego obciążenia prądowego zachowują potencjał bliski swojemu potencjałowi korozyjnemu. Nie zawsze jest to możliwe, ale dobrą praktyką jest przeprowadzenie próbnych polaryzacji w celu weryfikacji obliczonego zapotrzebowania prądowego oraz uzyskiwanego potencjału.

Przedstawione zostały kryteria ochrony katodowej występujące w wielu normach. W roku 2004 w normie PN EN 12954 wprowadzono nowe kryterium ochrony – szybkość korozji niższą niż 0,01 mm/rok. Jest to nowe podejście do problemu wyznaczania skuteczności ochrony katodowej. W dokumentach normowych datowanych wcześniej kryteria ochrony definiowane były na podstawie pomiaru potencjału. Logiczne wydaje się, że dokonując oceny postępu korozji, która jest wielkością o charakterze kinetycznym, kryteria ochronne należy definiować również w oparciu o wielkości o tym charakterze. Należy zwrócić uwagę, na różnicę kryteriów potencjałowych dla środowisk tlenowych i beztlenowych. Gdyby kryterium miało charakter kinetyczny to niezależnie od środowiska byłoby takie samo. W praktyce przecież interesujący jest faktyczny ubytek materiału, a nie jego potencjał. Teoretycznie potencjał mógłby przyjmować dowolną wartość, jeśli tylko szybkość korozji byłaby akceptowalna i nie zachodziłyby inne niekorzystne zjawiska np. nawodorowanie materiału. Historycznie kryteria potencjałowe zostały zdefiniowane na podstawie pomiarów szybkości korozji badanego materiału w określonym środowisku w funkcji potencjału.

Szybkość korozji materiałów dla danego potencjału, w różnych środowiskach może przyjmować diametralnie różne wartości. Należy zaznaczyć, iż pomimo kinetycznego charakteru kryterium ochrony w normie PN EN 12954 nie zawarto w niej zaleceń odnośnie metod wyznaczania szybkości korozji. Co więcej kryterium jest sformułowane tak, iż odnosi się ono do pomiaru potencjału. Pozostałe przytoczone normy albo zawierają kryteria potencjałowe albo powołują się na normę PN EN 12954 lub PN EN 12473. Ta druga zawiera kryteria oparte wyłącznie o pomiar potencjału. Pomiar potencjału jest bardzo prosty do wykonania i wymaga użycia jedynie woltomierza i elektrody odniesienia. Główną zaletą jest łatwość jego wykonania w terenie. Niestety uzyskanie prawidłowego pomiaru, wolnego od błędów, nie jest trywialne.

Błędy w pomiarze potencjału mogą wynikać z wielu przyczyn. Niektóre elektrody pomiarowe, w tym najczęściej stosowana w gruntach elektroda siarczano miedziana czy nasycona elektroda $Zn|ZnSO_4$, w swojej konstrukcji posiadają membranę. W wyniku migracji jonów ze strony roztworu nasyconego do środowiska powstaje potencjał dyfuzyjny. Im różnice w ruchliwości jonów i w ich stężeniu po obu stronach membrany są mniejsze tym mniejszy jest potencjał dyfuzyjny. Przeważnie wynosi on nie więcej niż 30mV. Przy wyznaczaniu kryterium ochrony katodowej taki błąd jest akceptowalny, jednak w przypadku pomiarów gradientów potencjałów znaczenie potencjału dyfuzyjnego dla różnych miejsc posadowienia elektrody może mieć znaczenie [37]. Na Rys. 8 przedstawiono przykładowe różnice w potencjale elektrody $Cu|nas. CuSO_4$ mierzonym względem elektrody $Ag|AgCl|1\% NaCl$ dla różnych stężeń $CuSO_4$ w środowisku 1% roztworu wodnego $NaCl$. Niewielka różnica potencjałów pomiędzy elektrodami korzystnie wpływa na zmniejszenie błędu pomiaru napięcia. Wykorzystano cyfrowy multimetr laboratoryjny o 4½ cyfrach znaczących, pracujący na zakresie pomiarowym do 2 V. Elektrolit był stale mieszany. Badana elektroda $Cu|nas. CuSO_4$ to komercyjnie dostępna elektroda odniesienia wyposażona w membranę ceramiczną.

Błędy w pomiarze potencjału mogą wynikać również z przyczyn związanych ze stabilnością elektrody w czasie. Przykładowo, elektrody $Cu|nas. CuSO_4$ zachowują w gruntach stabilność rzędu ± 5 mV. Za większe wahania w potencjale mogą odpowiadać np. zmiany w elektrolicie – roztworze $CuSO_4$, w którym umieszczony jest miedziany element elektrody. Powodem może być też np. nieszczelność elektrody i wpływ elektrolitu do środowiska.



Rys. 8 Wykres zależności potencjału elektrody Cu|nas. CuSO₄ względem referencyjnej elektrody Ag|AgCl|1% NaCl w funkcji stężenia rozpuszczonego CuSO₄ w 1% roztworze wodnym NaCl

Potencjał elektrody zależy również od temperatury. W laboratorium elektrodę odniesienia można umieścić w środowisku, w którym wartość temperatury jest ustalona. Elektroda łączona z badanym obiektem za pomocą klucza elektrolitycznego ma jeszcze dodatkową zaletę, gdyż ogranicza on wpływ spadku omowego IR przy pomiarze potencjału. Niestety zastosowanie klucza elektrolitycznego ogranicza się praktycznie tylko do laboratorium. Spadek omowy może zostać wyeliminowany poprzez wykonanie pomiaru potencjału wyłączeniowego - na krótki czas np. 3 s wyłączając prąd ochronny. Za wartość potencjału konstrukcji uznaje się wówczas wartość potencjału tuż po wyłączeniu prądu ochronnego. Jednak, jeśli elektroda odniesienia znajduje się w innym polu elektrycznym, niezwiązany z prądem ochrony katodowej badanej konstrukcji, to błąd IR będzie w dalszym ciągu występował. Przyczyną mogą być prądy związane z obcymi instalacjami ochrony katodowej, prądami błędzącymi, makro ogniwami korozyjnymi, czy nawet polaryzacją bardzo rezystywnych gruntów np. piasków [38].

Zmierzony potencjał nie jest wartością niepodważalną. Nigdy do końca nie ma się pewności odnośnie zmierzonej wartości potencjału. Dobrą praktyką jest zmierzenie zmian potencjału w czasie, w celu ustalenia charakteru jego wahań. Jednak pomiary zmienności potencjału nie pozwalają na eliminację stałych przesunięć potencjału lub efektów związanych ze starzeniem elektrod. Pomimo widocznych ograniczeń to pomiar potencjału jest badaniem, które można zrealizować najłatwiej w warunkach terenowych.

ANALIZA HARMONICZNA PRĄDU POLARYZACJI KATODOWEJ STALI KONSTRUKCYJNEJ

Obserwując krzywą polaryzacji stali można zauważyć, że występuje na niej charakterystyczne plateau. Jest to fragment, w którym prąd płynący przez celkę elektrochemiczną jest bardzo słabo zależny od potencjału. Na podstawie tych obserwacji zaproponowano przeprowadzenie analizy harmonicznego prądu polaryzowanej katodowo elektrody stalowej. Zgodnie z równaniem Butlera-Volmera (14) reakcje elektrochemiczne kontrolowane aktywacyjnie są opisywane funkcją eksponencjalną. Zależność wykładnicza gęstości prądu reakcji elektrochemicznej w funkcji potencjału jest nieliniowa. Sygnał wyjściowy – gęstość prądu nie jest wprost proporcjonalna do sygnału wejściowego – potencjału. Z matematycznego punktu widzenia, oznacza to, że równanie Butlera-Volmera nie spełnia zależności addytywności (16) i homogeniczności (17).

$$f(x + y) = f(x) + f(y) \quad (16)$$

$$f(ax) = af(x) \quad (17)$$

Aby ułatwić często kłopotliwe do rozwiązania równania nieliniowe można je linearyzować. Polega to na uproszczeniu problemu nieliniowego do zależności liniowej. Takie przybliżenie może okazać się wystarczająco dokładne dla pewnych przedziałów rozważanych funkcji. Linearyzacji można dokonać np. rozwijając funkcję nieliniową w szereg Taylora pomijając człony nieliniowe.

Jedną z konsekwencji nieliniowości funkcji jest fakt, że jeżeli sygnałem wejściowym jest funkcja o charakterze okresowym np. sinusoida, to sygnał wyjściowy ma charakter poliharmoniczny. Oznacza to, że stosując analizę częstotliwościową można odróżnić proces liniowy od nieliniowego pobudzając układ sygnałem okresowym, a następnie sprawdzić, czy w widmie odpowiedzi układu występują wyższe harmoniczne sygnału pobudzenia. Wszystkie układy rzeczywiste są w pewnym stopniu nieliniowe. Można jednak założyć, iż niektóre zjawiska mogą być na tyle dobrze opisywane funkcjami liniowymi, że składowe harmoniczne można zaniedbać.

Rozpatrując prąd płynący przez celkę elektrochemiczną można dokonać podziału na prąd o charakterze Faradayowskim i prąd pojemnościowy. Składowa Faradayowska prądu opisuje procesy elektrochemiczne. Natomiast składowa pojemnościowa prądu odpowiada za zjawiska związane z cyklicznym ładowaniem i rozładowywaniem podwójnej warstwy elektrycznej. Całkowity prąd Faradayowski składa się z sumy prądu reakcji katodowej i reakcji anodowej. Prądy te mają przeciwne znaki, zatem wypadkowe natężenie prądu ma wartość mniejszą niż suma wartości bezwzględnych natężeń tych prądów.

W przypadku większości ogniw korozyjnych reakcją limitującą szybkość korozji jest dyfuzja tlenu do elektrody. Potencjał równowagowy reakcji depolaryzacji tlenowej wynosi 401 mV względem standardowej elektrody wodorowej. Oznacza to, że nadpotencjał reakcji redukcji tlenu w ogniwie korozyjnym stali węglowej ma w przybliżeniu wartość rzędu od -800 do -900 mV. Przy tak dużym nadpotencjale można przyjąć, iż reakcja ta jest limitowana procesem transportu masy. Obserwacja ta jest potwierdzona przez krzywe potencjodynamiczne (Rys. 5). Prąd płynący w celce elektrochemicznej można opisać równaniem (18).

$$i = i_{kor} \exp\left(\frac{E - E_{eq}}{b_a}\right) - i_{katodowy} + C_{DL} \left(\frac{\delta E}{\delta t}\right) \quad (18)$$

Prąd i_{kor} reprezentuje składową anodową, $i_{katodowy}$ składową katodową, a ostatnia składowa prądu reprezentuje prąd pojemnościowy. W większości układów korozyjnych prąd katodowy jest limitowany dyfuzyjnie i jest opisany równaniem (19).

$$i_{katodowy} = -nFD \left(\frac{C_0}{\delta_x}\right) \quad (19)$$

Prąd katodowy nie jest zależny od potencjału. Jest on funkcją stężenia depolaryzatora C_0 - tlenu, w roztworze dalekim od elektrody i δ_x grubości warstwy dyfuzyjnej Nernsta. Oznacza to, że dla reakcji depolaryzacji tlenowej, w rozpatrywanym zakresie potencjałów, zmiany potencjału elektrody nie spowodują zmian natężenia prądu. W związku z tym, iż prąd katodowy nie jest funkcją potencjału założono, że nie będzie on źródłem wyższych harmonicznych mierzonego prądu płynącego przez celkę elektrochemiczną.

Prąd pojemnościowy jest funkcją zależną od szybkości zmian potencjału w czasie. Jest to funkcja o charakterze liniowym i podobnie jak graniczny prąd dyfuzyjny, nie powinna być źródłem wyższych harmonicznych w widmie prądu płynącego przez celkę. Podwójna warstwa elektryczna w obwodach zastępczych jest przeważnie modelowana kondensatorem – liniowym elementem elektrycznym.

Prąd reprezentujący składową anodową jest opisany funkcją eksponencjalną potencjału. Funkcje wykładnicze są funkcjami nieliniowymi i jeśli sygnał wejściowy jest funkcją okresową to sygnał wyjściowy będzie miał charakter poliharmoniczny. Zaproponowany sygnał pobudzenia opisano zależnością (20), a prąd anodowy w funkcji czasu równaniem (21).

$$E(t) = E_s + \Delta E \cos(\omega t) = E_s + (E - E_s) \cos(\omega t) \quad (20)$$

$$\begin{aligned} i_{anodowy}(E(t)) &= i_{kor} \exp(b(E_s + \Delta E \cos(\omega t))) \\ &= i_{kor} \exp(b(E_s + (E - E_s) \cos(\omega t))) \end{aligned} \quad (21)$$

E_s to stała wartość potencjału względem elektrody odniesienia tzw. offset, a ΔE to amplituda sinusoidalnego sygnału pobudzenia. Sygnał wejściowy to superpozycja sygnału stałego i sinusoidalnego.

Aby wyeksponować składowe harmoniczne części anodowej równania (18) można rozwinąć w szereg Fouriera-Bessela lub szereg Taylora – równanie (22).

$$i(E) = i(E_s) + \frac{di(E_s)}{1! dE} \Delta E + \frac{d^2i(E_s)}{2! dE^2} \Delta E^2 + \frac{d^3i(E_s)}{3! dE^3} \Delta E^3 + \frac{d^4i(E_s)}{4! dE^4} \Delta E^4 + (\dots) \quad (22)$$

Wyznaczając pochodne wyższych rzędów funkcji eksponencjalnej po potencjale elektrochemicznym otrzymuje się zależność eksponencjalną przemnożoną przez pochodne jej wnętrza. W wyniku takiej operacji matematycznej pochodna n-tego rzędu zawiera człon $\cos^n(\omega t)$ – równanie (23).

$$i(E) = i_{kor} \exp(bE_s) + \frac{i_{kor} \exp(bE_s)}{1!} b \Delta E \cos \omega t + \frac{i_{kor} \exp(bE_s)}{2!} b^2 \Delta E^2 \cos^2 \omega t + \frac{i_{kor} \exp(bE_s)}{3!} b^2 \Delta E^3 \cos^3 \omega t + \frac{i_{kor} \exp(bE_s)}{4!} b^2 \Delta E^4 \cos^4 \omega t + (\dots) \quad (23)$$

Funkcja $\cos^n(\omega t)$ może być przekształcona trygonometrycznie tak, aby składała się z wyrazów wyłącznie w pierwszej potęgce. W wyniku takiego przekształcenia trygonometrycznego funkcji typu $\cos^n(\omega t)$ uzyskiwane są funkcje sinusoidalne o częstotliwości kołowej, która jest krotnością podstawowej harmonicznej -równanie (24).

$$i(E) = i_{kor} \exp(bE_s) \left[\frac{1}{1} + \frac{1}{1} (\cos \omega t) b \Delta E + \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2\omega t \right) b^2 \Delta E^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{3}{4} \cos \omega t + \frac{1}{4} \cos 3\omega t \right) b^3 \Delta E^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{1}{8} \cos 4\omega t + \frac{4}{8} \cos 2\omega t + \frac{3}{8} \right) b^4 \Delta E^4 + \frac{1}{5!} \left(\frac{1}{16} \cos 3\omega t + \frac{1}{16} \cos 5\omega t + \frac{4}{16} \cos \omega t + \frac{4}{16} \cos 3\omega t + \frac{3}{8} \cos \omega t \right) b^5 \Delta E^5 \right] \quad (24)$$

Dalej przekształcając równanie (24) tak, aby lepiej wyeksponować składowe harmoniczne otrzymuje się zależność (25).

$$i(E) = i_{kor} \exp(bE_s) \left[\begin{array}{l} \left(1 + \frac{1}{4} b^2 \Delta E^2 + \frac{1}{64} b^4 \Delta E^4 + (\dots) \right) \\ + \cos \omega t \left(b \Delta E + \frac{1}{8} b^3 \Delta E^3 + \frac{1}{192} b^5 \Delta E^5 + (\dots) \right) \\ + \cos 2\omega t \left(\frac{1}{4} b^2 \Delta E^2 + \frac{1}{96} b^4 \Delta E^4 + (\dots) \right) \\ + \cos 3\omega t \left(\frac{1}{24} b^3 \Delta E^3 + \frac{1}{384} b^5 \Delta E^5 + (\dots) \right) \\ + \cos 4\omega t \left(\frac{1}{192} b^4 \Delta E^4 + (\dots) \right) \\ + \cos 5\omega t \left(\frac{1}{1920} b^5 \Delta E^5 + (\dots) \right) \\ + (\dots) \end{array} \right] \quad (25)$$

Pierwszy wiersz nawiasu prostokątnego reprezentuje składową stałą mierzonego prądu. Człon przemnożony przez $\cos(\omega t)$ reprezentuje pierwszą harmoniczną sygnału wejściowego. W rzeczywistości mierzona składowa prądu o częstotliwości podstawowej jest sumą prądów reakcji anodowej i prądu pojemnościowego. Sygnał o częstotliwości podstawowej zawiera składową pojemnościową i nie może być on brany pod uwagę w dalszej analizie. W równaniu (25) występują dwie niewiadome – współczynnik Tafela „b” oraz prąd korozyjny i_{kor} . Niezbędne jest wyznaczenie prądu dla przynajmniej dwóch kolejnych harmonicznich. Naturalnym wyborem jest druga i trzecia, gdyż mają one większą wartość natężenia prądu od jeszcze wyższych harmonicznich. Przede wszystkim pozbawione są one wpływu składowej pojemnościowej.

Ideą zaproponowanego eksperymentu było zbadanie harmonicznich prądu płynącego przez trójelektrodową celkę elektrochemiczną przy katodowej polaryzacji elektrody pracującej. Zgodnie z opisanymi powyżej założeniami postawiono hipotezę, iż to reakcja anodowa generuje wyższe harmoniczne, wchodzące w skład poliharmonicznej odpowiedzi prądowej elektrody. Założono, iż reakcja katodowa, ze względu na swoją dyfuzyjną charakterystykę liniową nie jest źródłem wyższych harmonicznich.

Analiza harmoniczna może zostać wykorzystana do wyznaczenia współczynników Tafela i prądu korozyjnego przy stałym potencjale E_s [39,40,41]. Dzięki temu nie ma potrzeby wykonania całej krzywej polaryzacyjnej. Badanie takie jest szybsze, a ze względu na brak konieczności znacznej polaryzacji anodowej jest też mniej niszczące niż pełne badanie potencjodynamiczne.

Można połączyć obydwie techniki – analizę harmoniczną oraz krzywe polaryzacyjne. Zamiast wykonywać pomiar ‘potencjał po potencjale’ na sygnał napięciowy liniowo zmienny może zostać nałożony sygnał sinusoidalny. Zamiana funkcji czasu na funkcję potencjału jest możliwa dzięki znajomości współczynnika nachylenia sygnału liniowego: $\delta E / \delta t$. Zastosowanie techniki czasowo-częstotliwościowej umożliwia analizę widma w odpowiednio dobranym oknie czasowym - potencjałowym [42]. Metoda ta była stosowana już wcześniej w dziedzinie korozji, ale do analizy zjawisk o innym charakterze np. do opisu zjawiska prądów błędzących [43,44].

Krótkotrwała transformata Fouriera może być rozumiana, jako seria transformat Fouriera wykonywanych na 'pociętym' sygnale. Sygnał jest okienkowany w dziedzinie czasu, przemnażany jest przez przesuwającą się w dziedzinie czasu funkcję okna. Transformata STFT (ang. Short-Time Fourier Transform) opisana jest równaniem (26).

$$STFT(f(t))(\tau, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)g(t - \tau)e^{-j\omega t} dt \quad (26)$$

Dyskretna transformata STFT jest opisana przez równanie (27).

$$STFT(f[n])(m, \omega) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f[n]g[n - m]e^{-j\omega n} \quad (27)$$

Transformata STFT wykonywana jest dla kolejnych wartości m, czyli okno g(n-m) jest przesuwane wzdłuż osi czasu, po kolejnych próbkach zmierzonego sygnału, dla których wykonywana jest transformata Fouriera. Wynikiem transformaty STFT są liczby zespolone. Biorąc kwadrat modułu transformaty STFT otrzymujemy spektrogram STFT – równanie (28).

$$spektrogram(f[n])(m, \omega) = |STFT(f[n])(m, \omega)|^2 \quad (28)$$

Istnieje wiele funkcji okna, ale najczęściej stosowane funkcje to: okno prostokątne, okno trójkątne, Hanninga, Hamminga i Blackmana. Wzory opisujące wybrane funkcje okienkujące przedstawiono w Tab. 3.

Tab. 3 Wybrane funkcje okna oraz ich wzory

Nazwa funkcji okna	Wzór funkcji okna
Prostokątne	$g[n] = 1$
Trójkątne	$g[n] = \frac{N}{2} - \left n - \frac{N-1}{2} \right $
Hanninga	$g[n] = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi n}{N-1} \right) \right)$
Hamminga	$g[n] = 0,54 - 0,46 \cos \left(\frac{2\pi n}{N-1} \right)$
Blackmana	$g[n] = 0,42 - 0,5 \cos \left(\frac{2\pi n}{N-1} \right) + 0,08 \cos \left(\frac{4\pi n}{N-1} \right)$

Dobór okna nie jest kwestią oczywistą. Każde ma inną charakterystykę częstotliwościową. Różnice w charakterystyce okien przekładają się ich na zdolność rozdzielczą rozumianą jako zdolność do odróżnienia dwóch komponentów częstotliwościowych położonych bardzo blisko siebie w widmie sygnału. Im pik główny w widmie funkcji okna jest węższy, tym zdolność rozdzielcza okna jest lepsza. Aby zapobiegać wzajemnemu oddziaływaniu sąsiadujących komponent częstotliwościowych, wartość bezwzględna pochodnej widma po częstotliwości powinna być jak największa. Oznacza to, że wpływ na siebie dwóch sąsiadujących

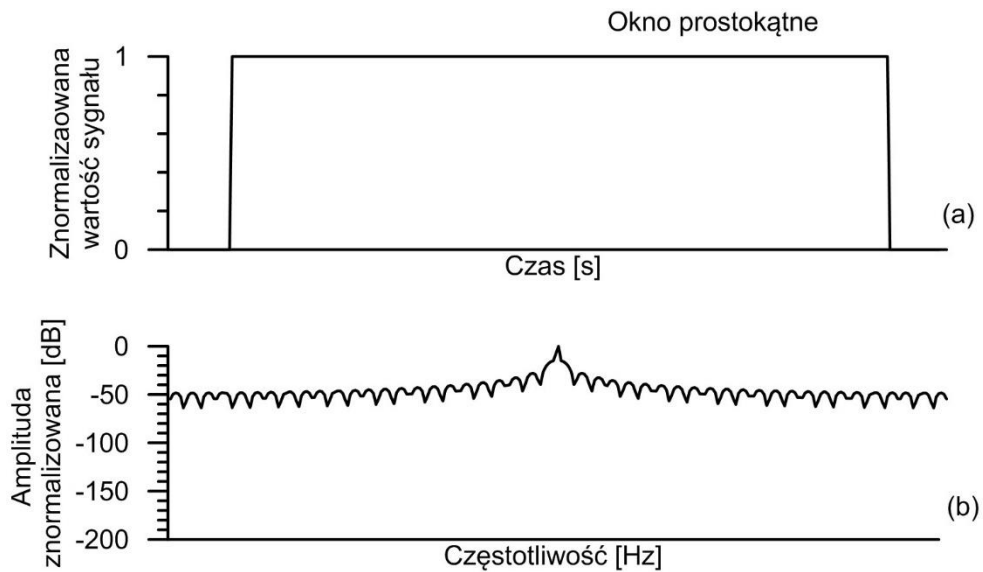
częstotliwości w widmie na siebie nie będzie znaczący. Fakt, iż kształt okna wpływa, na jakość spektrogramu STFT można uzasadnić na przykładzie operacji splotu. W transformacie STFT okienkowanie jest tożsame ze splotem sygnału z funkcją okna. Splot dwóch funkcji opisano zależnością (29).

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(t - \tau)dt \quad (29)$$

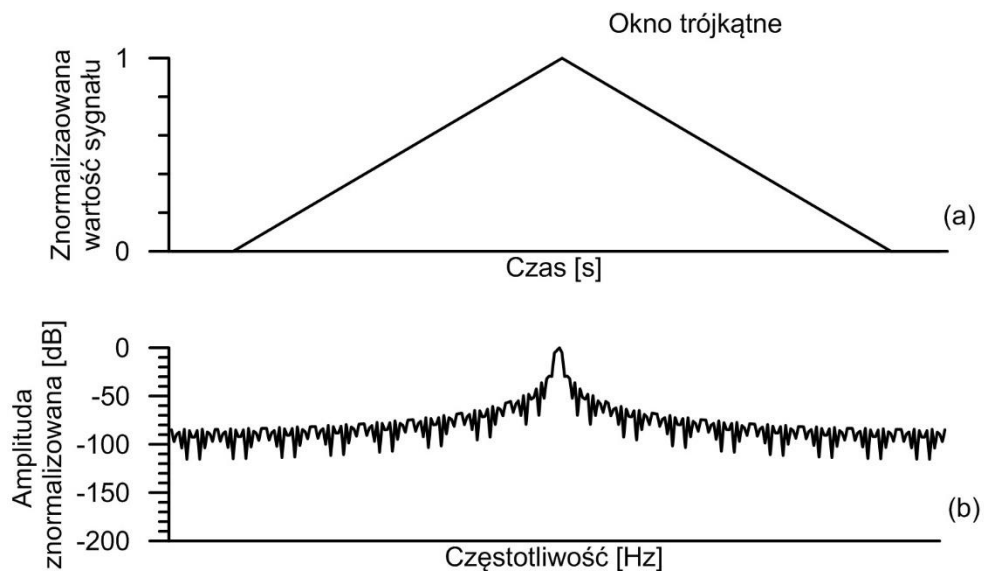
Splatanie funkcji znajduje zastosowanie przede wszystkim w filtracji sygnałów, pozwala na odtworzenie dyskretnego sygnału do postaci analogowej. Jedną z własności splotu dwóch funkcji jest to, iż ich splot w czasie jest równy pomnożeniu ich widm w dziedzinie częstotliwości, równanie (30). Jest to tak zwane twierdzenie o splocie.

$$F((f * g)(t)) = F(f(t))F(f(t)) \quad (30)$$

Szczególnym przypadkiem funkcji okna jest okno prostokątne. Zastosowanie okna prostokątnego jest równoważne z nie zastosowaniem jakiegokolwiek okna analizującego. Dlatego przedstawiając przykładowy spektrogram STFT na Rys. 20 wybrano najprostsze okno z możliwych - prostokątne. Operacja wykonywana przez okno prostokątne to wycięcie fragmentu sygnału w dziedzinie czasu. Wycinek ten, bez żadnych modyfikacji, jest następnie transformowany do dziedziny częstotliwości. Nie stosując funkcji okna, wykonując operację transformacji godzimy się na wady i zalety okna prostokątnego. Porównując okno prostokątne z innymi, można zauważyć, iż posiada ono w swoim widmie bardzo wąski pik główny, Rys. 9 (b). Wpływa to korzystnie na rozdzielczość częstotliwościową okna, w porównaniu z innymi rozdzielczość częstotliwościowa okna prostokątnego jest bardzo dobra. Jednocześnie, analizując dynamikę zmiany amplitudy względnej widma okna prostokątnego, można stwierdzić, iż jest ona mała. Może to powodować tak zwany przeciek widma i większe niż akceptowalne oddziaływanie na siebie różnych komponent częstotliwościowych. Funkcje okienkujące opisane w Tab. 3 przedstawiono zarówno w dziedzinie czasu jak i częstotliwości na Rys. 9 - Rys. 13.

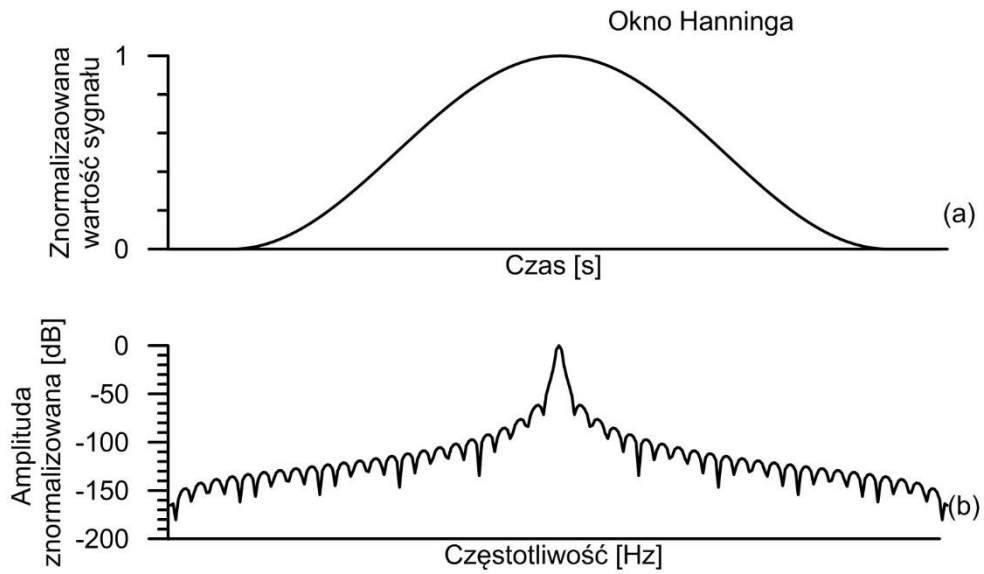


Rys. 9 Przykładowa prostokątna funkcja okna, reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej

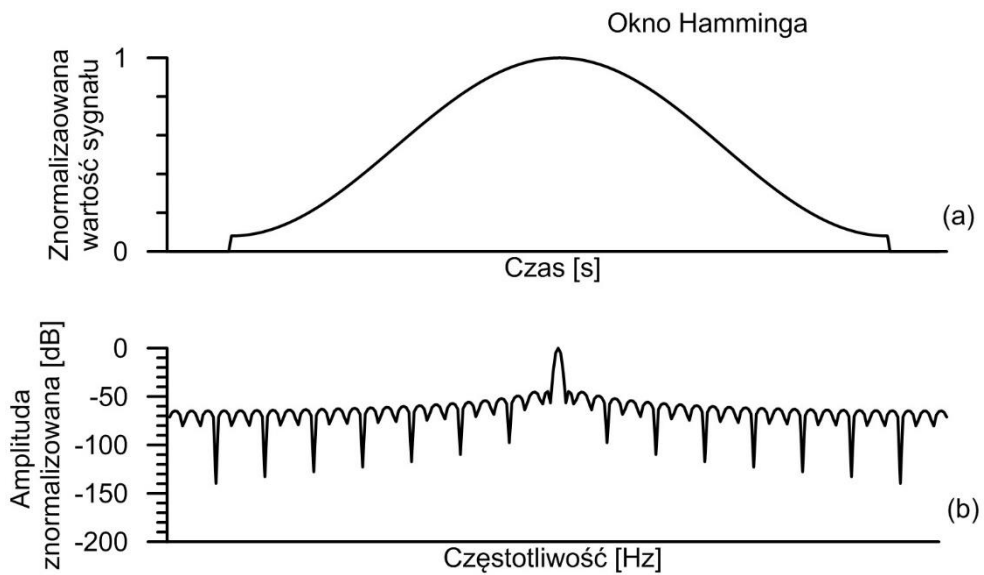


Rys. 10 Przykładowa trójkątna funkcja okna reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej

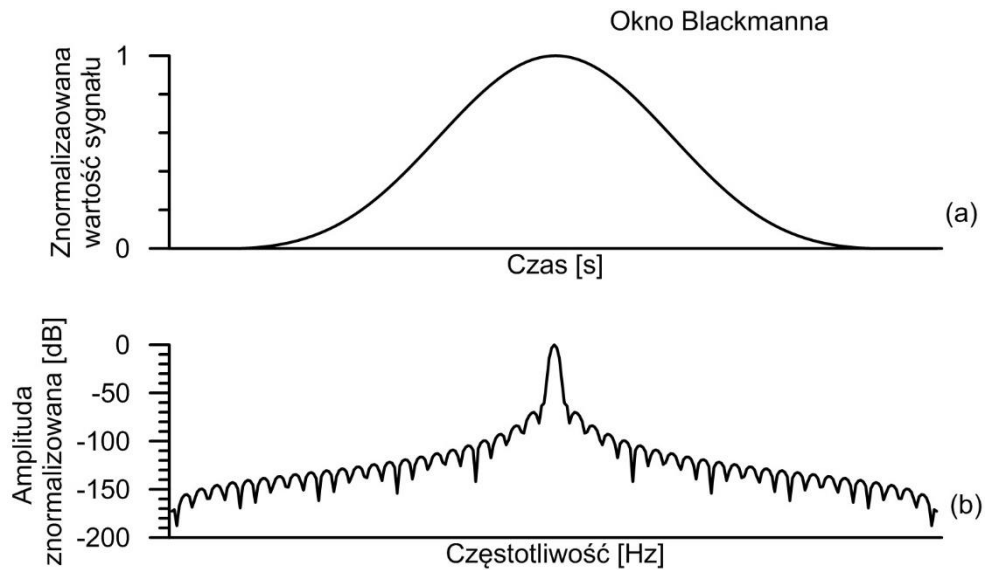
Ze wszystkich opisanych okien największą dynamiką charakteryzuje się okno prostokątne, ponieważ posiada ono największy pik główny widma. Jednocześnie efekt przecieku widma jest dla niego największy, ze względu na dużą amplitudę pików bocznych. Kompromis pomiędzy rozdzielczością częstotliwościową, a przeciekiem widma oferują funkcje Hanninga (Rys. 11) oraz Blackmanna (Rys. 13).



Rys. 11 Przykładowa funkcja okna Hanninga, reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej

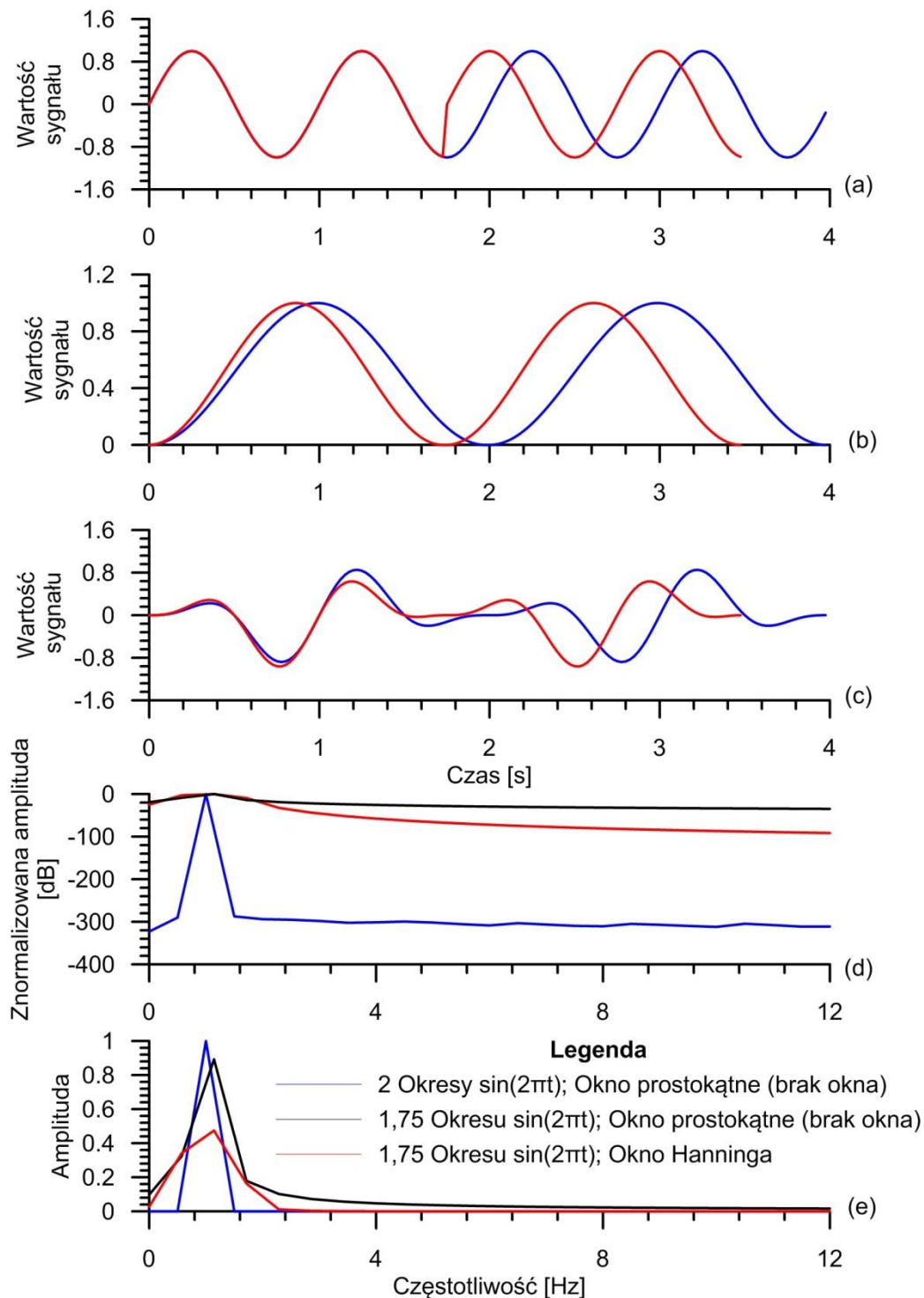


Rys. 12 Przykładowa funkcja okna Hamminga, reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej (b)



Rys. 13 Przykładowa funkcja okna Blackmanna, reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej (b)

Okna charakteryzują się tym, iż przyjmują wartości z przedziału $[0,1]$ na całej swojej skończonej szerokości. Pozostała część funkcji wynosi zero. Zastosowanie okna zapobiega występowaniu efektów krawędziowych, będących wynikiem gwałtownego cięcia sygnału. Efekty krawędziowe są dobrze widoczne, jeśli porówna się transformaty sygnału ze skokiem uzyskane przy zastosowaniu różnych okien np. prostokątnego i Hanninga. Transformata DFT sygnału sinusoidalnego o ostrym zakończeniu np. wynoszącego $1\frac{3}{4}$ okresu funkcji $\sin(x)$ będzie inna niż transformata wielokrotności pełnego okresu funkcji sinus. Przyczyną tego zjawiska jest fakt, iż funkcja skokowa również posiada swoje charakterystyczne widmo. Funkcja ze skokiem to np. funkcja Heaviside'a. Po przemnożeniu sygnału przez funkcję okna gwałtowny skok sygnału $\sin(x)|_0^{7/4\pi}$ będzie złagodzony. Różnice w widmie sygnału ze skokiem oraz bez skoku, z zastosowaniem funkcji okienkującej i bez niej przedstawiono na Rys. 14. Zastosowanie funkcji okienkującej Hanninga powoduje złagodzenie skoku, dzięki temu, iż charakteryzuje się ona kształtem tak zwanego dzwonka i osiąga na swoich krańcach wartość minimalną równą 0. Zastosowanie funkcji okienkującej innej niż prostokątna modyfikuje pierwotny sygnał, mimo to pozwala osiągnąć kompromis pomiędzy rozdzielczością częstotliwościową, a przeciekiem widma. Zastosowanie okna Hanninga wpływa korzystnie na obniżenie poziomu tła widma sygnału ze skokiem. Niestety pogorszona jest lokalizacja piku. Spowodowane jest to szerszym pikiem głównym widma funkcji Hanninga (Rys. 14 (d), (e)). Najlepszą, jakość widma uzyskano dla sygnału dwóch pełnych okresów funkcji sinus i okna prostokątnego. Przyczyną jest brak skoku w sygnale wejściowym.



Rys. 14 Sygnały wejściowe: sygnał o długości 2 okresów funkcji sinus oraz 1,75 okresu funkcji sinus zakończony skokiem (a). Funkcja okienkująca Hanninga, o szerokości dwóch okresów sygnałów wejściowych (b). Sygnały wejściowe po okienkowaniu (c). Znormalizowana transformata Fouriera w skali dB sygnałów wejściowych (d). Znormalizowana amplitudowa transformata Fouriera sygnałów wejściowych (e). Na wykresach (d) i (e) dla sygnału o długości 2 okresów funkcji sinus zastosowano okno prostokątne. W przypadku sygnału o długości 1,75 okresu funkcji sinus zastosowano okna prostokątne i Hanninga

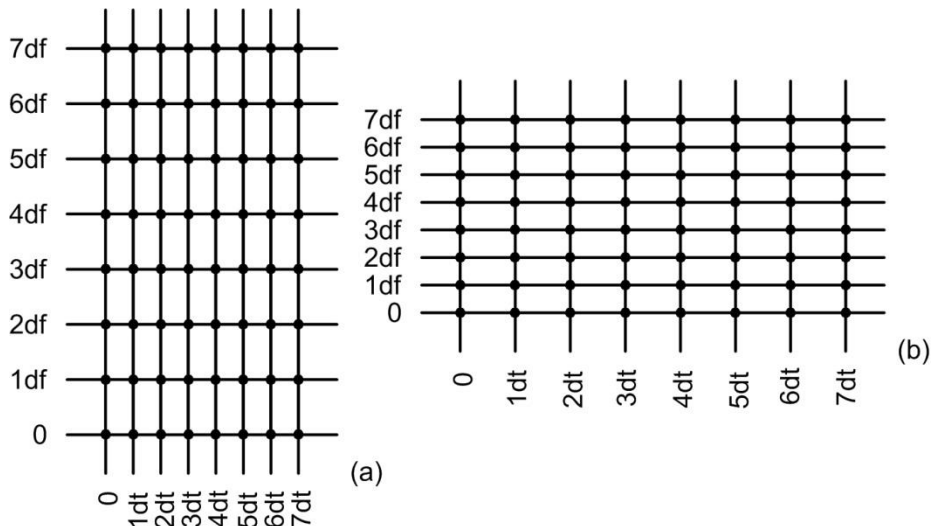
Wyznaczenie widma dla dokładnie sprecyzowanej chwili czasu jest niemożliwe i jest efektem niezerowej szerokości funkcji okna. Rozdzielczość czasowa i częstotliwościowa są ze sobą ściśle związane zasadą nieoznaczoności. Analogia do twierdzenia Heisenberga o nieoznaczoności jest w pełni słuszna. Dla każdej funkcji okna spełniona jest nierówność (31).

$$\Delta_{\omega}\Delta_t \geq \frac{1}{2} \quad (31)$$

W nierówności (31) symbolem Δ_{ω} oznaczono rozdzielczość częstości kołowej, a Δ_t rozdzielczość czasową. Z nierówności wynika, iż iloczyn rozdzielczości częstości kołowej i rozdzielczości czasowej jest wartością stałą. Nierówność ta jest charakterystyczna dla funkcji okna. W szczególnym przypadku - okna Gaussa, nierówność staje się równością. Jest to konsekwencją faktu, iż transformata Fouriera funkcji Gaussa jest również funkcją Gaussa. Ważnym wnioskiem wynikającym z tej nierówności jest to, iż rozdzielczość czasowa i częstotliwościowa są ze sobą ściśle powiązane. Oznacza to, że zwiększając jedną rozdzielczość druga zawsze ulegnie pogorszeniu. Dobór optymalnej rozdzielczości czasowej i częstotliwościowej jest efektem kompromisu. Wzajemne powiązanie rozdzielczości czasowej i częstotliwościowej schematycznie przedstawiono na Rys. 15.

Wybór parametrów transformaty STFT jest również zależny od częstotliwości próbkowania i czasu trwania sygnału. Ograniczeniem w dążeniu do najlepszej rozdzielczości częstotliwościowej jest czas trwania sygnału. Funkcja okna nie powinna być szersza od sygnału. W przypadku okna szerszego od sygnału, sygnał po próbkowaniu zostanie uzupełniony zerami. Gdy szerokość okna równa jest szerokości sygnału to wykonywana jest operacja transformaty Fouriera całego sygnału okienkowanego. W efekcie, rozdzielczość częstotliwościowa jest możliwie najlepsza, jednak całkowicie tracona jest informacja o zmianach widma w czasie. Jest to zaprzeczenie idei transformaty STFT, której założeniem jest transformowanie tylko fragmentu mierzonego sygnału, celem uzyskania informacji o zmianie charakterystyki widma w czasie.

Krótkotrwała transformata Fouriera umożliwia identyfikację zmian w kompozycji składowych częstotliwościowych sygnału oraz zmian ich amplitudy w czasie. W przypadku eksperymentów realizowanych w tej pracy kompozycja częstotliwościowa jest stała, w widmie występują tylko wielokrotności podstawowej harmonicznej i zmianie ulega jedynie ich amplituda.



Rys. 15 Ideowy Rysunek siatki spektrogramu STFT. Szerokość funkcji okna dla rysunku po lewej stronie (a) jest dwukrotnie większa niż dla rysunku po prawej stronie (b). Dobrze widoczna jest odwrotnie proporcjonalna zależność pomiędzy rozdzielczością czasową a częstotliwościową

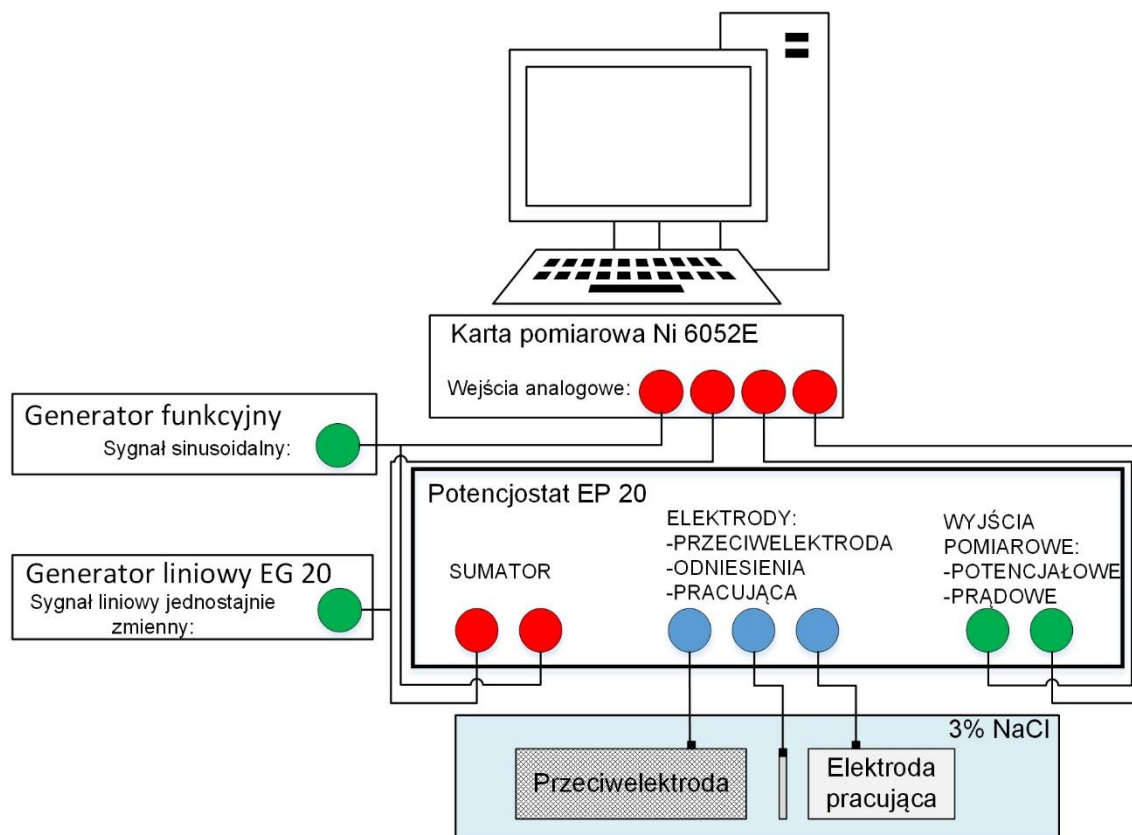
Układ pomiarowy

Do przeprowadzenia zaproponowanych eksperymentów przygotowano specjalne stanowisko badawcze. Wykorzystano analogowe generatory funkcyjne, potencjostat, cyfrową kartę pomiarową oraz komputer klasy PC do sterowania aparaturą pomiarową.

Do generacji sygnału sinusoidalnego zastosowano generator funkcyjny GW INSTRON GFG-8015. Liniowo zmienny sygnał napięciowy podawany był z generatora EG-20. Obydwa sygnały były sumowane przez analogowe wejście potencjostatu EP-20, do którego podłączona była celka elektrochemiczna. Potencjostat EP-20 wyposażony jest w 4 wejścia sumujące, co jest wygodnym rozwiązaniem pozwalającym na kształtowanie sygnału pobudzenia z jednego lub kilku źródeł analogowych. Potencjostat posiada dwa wyjścia napięciowe. Jedno, do rejestracji natężenia prądu przepływającego w celce, a drugie do rejestracji potencjału elektrody pracującej. Sygnały napięciowe były rejestrowane wykorzystując komputerową kartę pomiarową National Instruments PCI-6052E [45]. Użyta karta pomiarowa posiada 16-bitowy przetwornik analogowo-cyfrowy zapewniający dostatecznie wysoką rozdzielczość pomiarową. Schemat zastosowanego układu pomiarowego przedstawiono na Rys. 16.

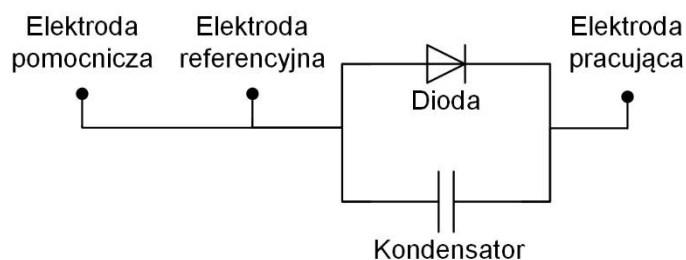
Czynności związane z akwizycją danych, obróbką plików pomiarowych oraz spektrogramów zautomatyzowano stosując autorską aplikację napisaną w środowisku LabView. Program umożliwiał podgląd w czasie rzeczywistym sygnału pobudzenia, potencjału elektrody pracującej, odpowiedzi prądowej celki elektrochemicznej oraz widma mocy sygnału wejściowego i sygnału odpowiedzi. Plik wyjściowy zawierający dane o natężeniu prądu płynącego w badanym

układzie był plikiem wejściowym programu do analizy czasowo częstotliwościowej. Zdecydowano się na wykorzystanie pakietu ORIGIN 9 produkcji firmy OriginLab Corporation.



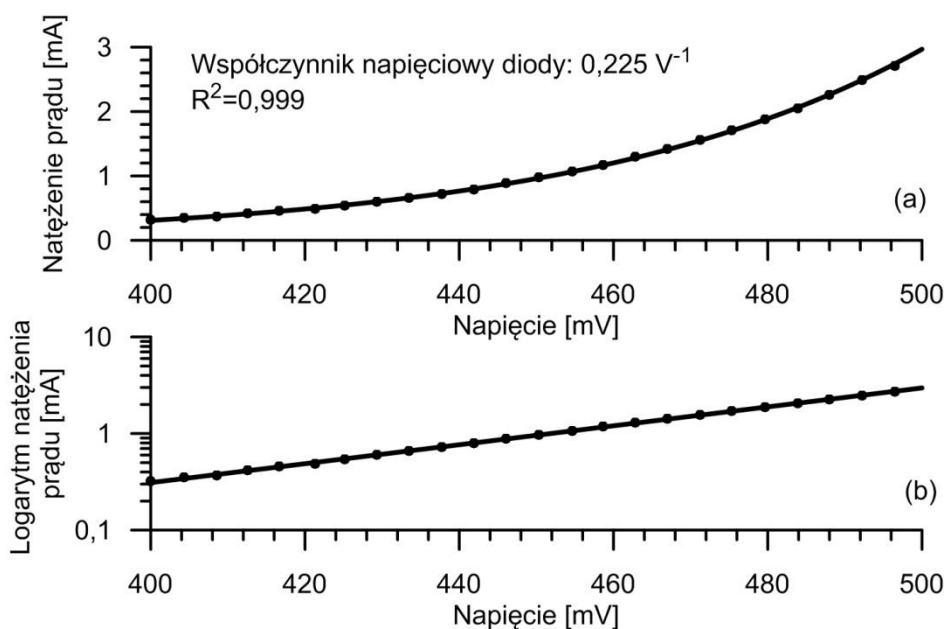
Rys. 16 Schemat układu pomiarowego do analizy czasowo-częstotliwościowej prądu płynącego w celce elektrochemicznej lub przez układ modelowy

Złożony zestaw pomiarowy został sprawdzony na układzie modelowym zaprezentowanym na Rys. 17. Układ modelowy składał się z diody krzemowej połączonej równolegle z kondensatorem ceramicznym o pojemności 9 μF . Dioda w połączeniu z kondensatorem jest często stosowana do modelowania układów elektrochemicznych kontrolowanych aktywacyjnie. Charakterystyka prądowo napięciowa diody przypomina charakterystykę reakcji elektrochemicznej o kontroli aktywacyjnej [46,47]. Kondensator jest elementem elektronicznym odpowiadającym za modelowanie podwójnej warstwy elektrycznej [48].



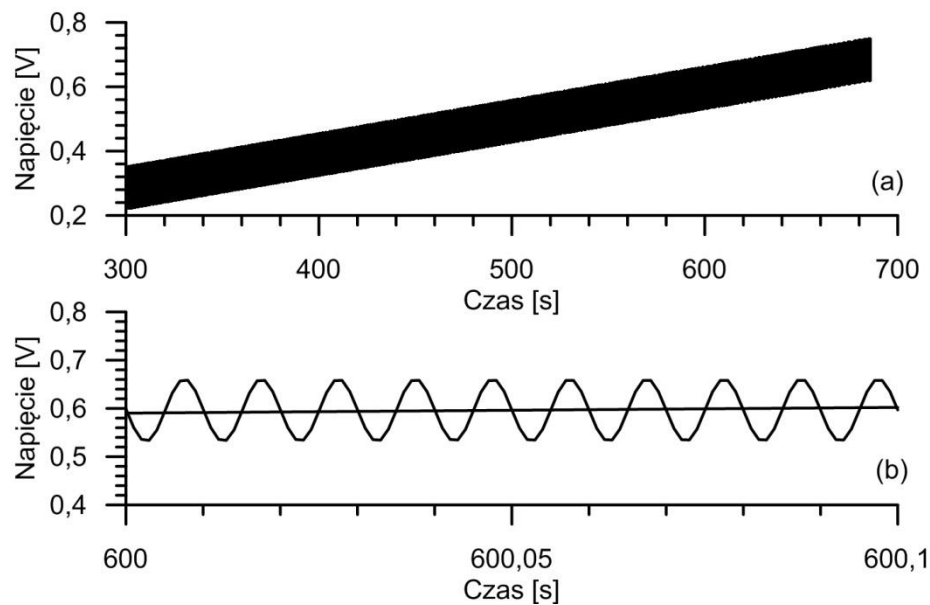
Rys. 17 Układ modelowy. Dioda krzemowa połączona z kondensatorem ceramicznym o pojemności 9 μF . Na rysunku zaznaczono podłączenie zacisków potencjostatu EP-20

Do wyznaczenia charakterystyki prądowo-napięciowej wykorzystano potencjostat EP 20 oraz generator EG 20. Zastosowano prędkość przemiatań wynoszącą 1 mV/s. Wykorzystanie generatora przyspieszyło pomiar oraz pozwoliło zminimalizować wpływ temperatury i nagrzewania się złącza PN. Jednocześnie na wartość pomiaru miały wpływ efekty pojemnościowe związane z niezerową prędkością przemiatań. Założono, że przy szybkości przemiatań wynoszącej 1 mV/s oraz przy typowej pojemności złącza PN diody krzemowej rzędu kilku pF, efekt pojemnościowy można zaniedbać. Wyznaczenie współczynnika napięciowego diody wykonano bez kondensatora. Charakterystykę prądowo-napięciową diody przedstawiono na Rys. 18. Szybkość zmiany sygnału liniowego wynosząca 1 mV/s była spowodowana ograniczeniami sprzętowymi. Zgodnie z przyjętą praktyką w eksperymentach potencjodynamicznych najczęściej stosowane szybkości przemiatań zawierają się w granicach od 1 do 10 mV/s.



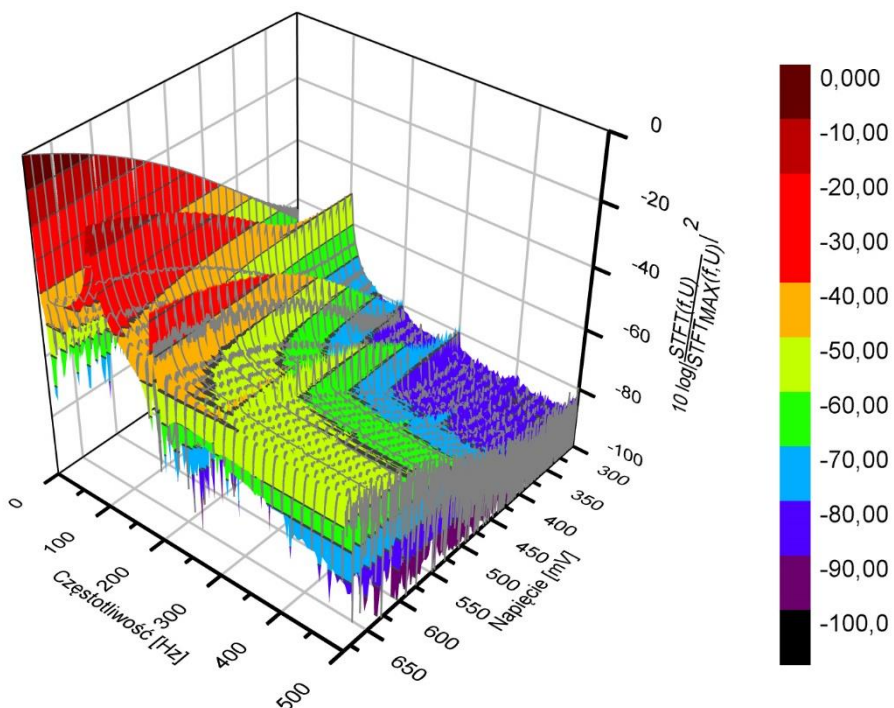
Rys. 18 Charakterystyka prądowo-napięciowa diody, w układzie liniowym (a) i półlogarytmicznym (b), wyznaczona metodą potencjodynamiczną. Linia ciągła wykreśla krzywą najlepszego dopasowania wyznaczoną metodą najmniejszych kwadratów. Współczynnik determinacji wynosi 0,999

Następnie, układ modelowy został pobudzony sygnałem, którego wycinek przedstawiono na Rys. 19. Na sygnał liniowo zmienny o współczynniku nachylenia wynoszącym 1mV/s został nałożony sygnał sinusoidalny o częstotliwości 100 Hz i amplitudzie 60 mV. Częstotliwość próbkowania prądu odpowiedzi układu modelowego wynosiła 1 kHz. Zgodnie z twierdzeniem Kotelnikowa-Shannona próbkowanie o częstotliwości 1kHz pozwala na odtworzenie sygnałów do częstotliwości równej połowie częstotliwości próbkowania, czyli 500 Hz. Częstotliwość ta odpowiada piątej harmonicznej podstawowej częstotliwości sygnału pobudzenia.



Rys. 19 Przykładowy sygnał pobudzenia w funkcji czasu. Prędkość przemiatania 1 mV/s, amplituda funkcji sinusoidalnej 60 mV, częstotliwość 100 Hz

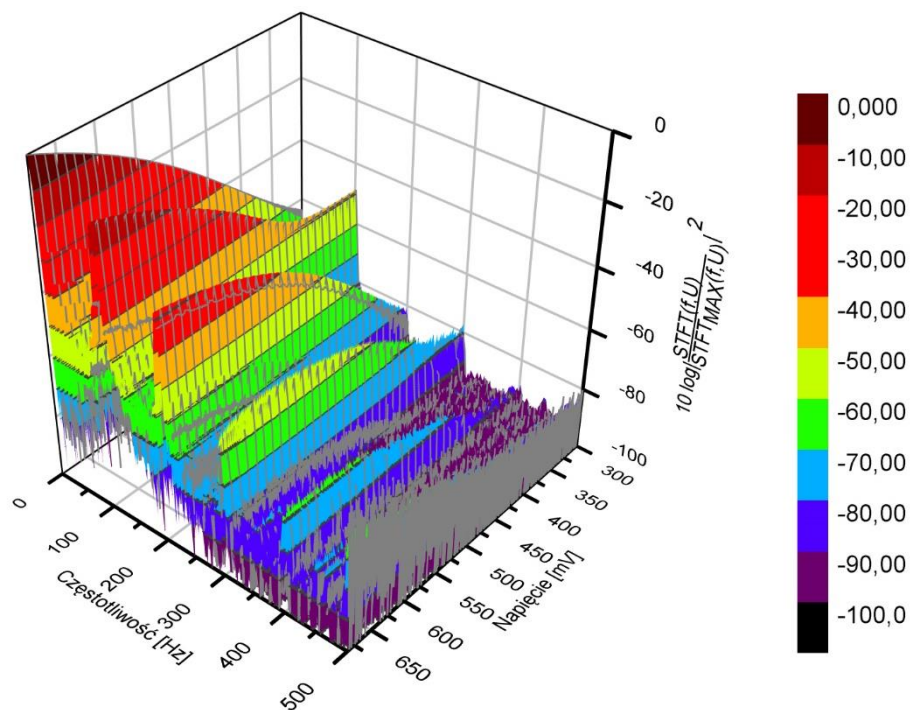
Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody przedstawiono na Rys. 20. Do wykreślenia spektrogramu zastosowano prostokątną funkcję okna o szerokości 256 próbek. Dla wykorzystanego okna rozdzielczość częstotliwościowa wynosi 3,8 Hz, a czasowa 0,25 s. Wybór okna prostokątnego podyktowany był prostotą – jest ono najprostszym i najbardziej intuicyjnym oknem, które wycina fragment sygnału nie zmieniając jego kształtu. Względem spektrogramu z zastosowaniem okna prostokątnego porównane zostaną spektrogramy utworzone z wykorzystaniem innych funkcji okienkujących.



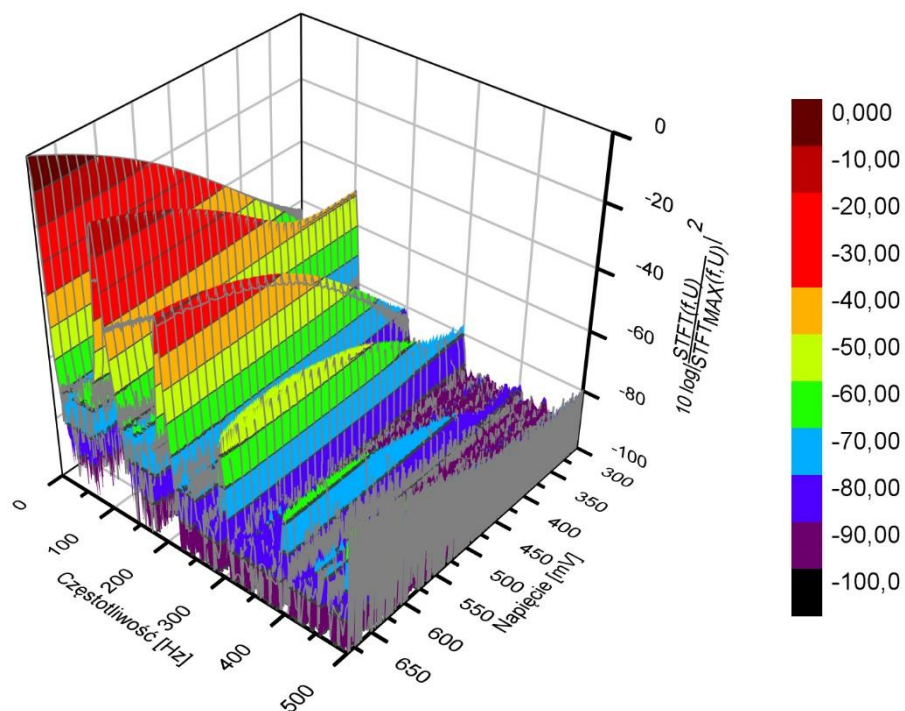
Rys. 20 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano prostokątną funkcję okna o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT

Dobór optymalnej funkcji okna

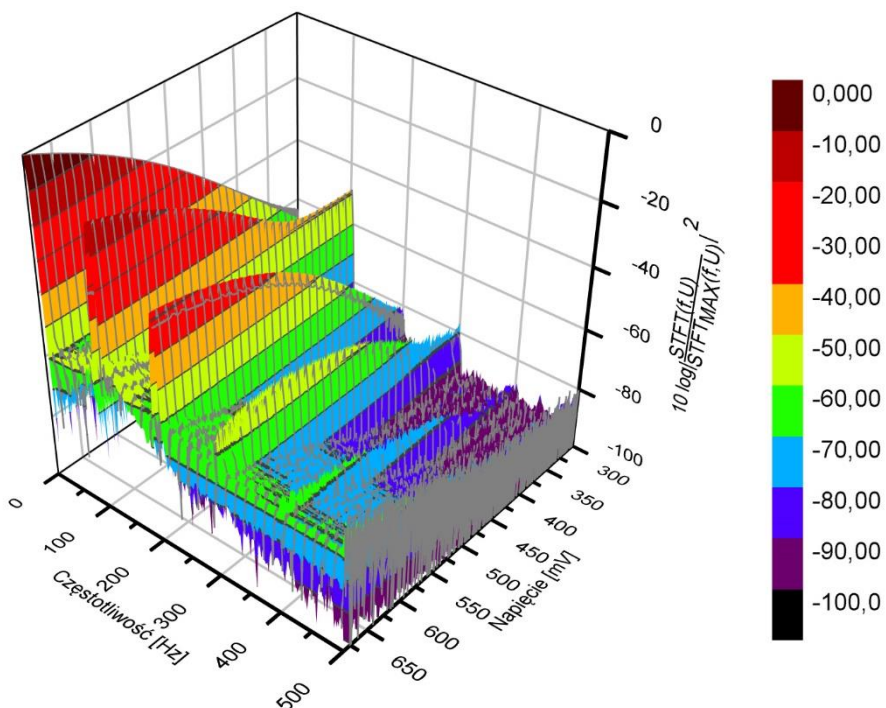
W celu dobrania optymalnej funkcji okienkującej wyznaczono spektrogramy dla odpowiedzi układu modelowego z zastosowaniem różnych okien. Spektrogramy STFT odpowiedzi prądowej układu wzorcowego przedstawiono na Rys. 21 - Rys. 24. Analogicznie, jak do wykreślenia spektrogramu przedstawionego na Rys. 20, zastosowano okna o szerokości 256 próbek. Do sprawdzenia na układzie modelowym wytypowano następujące funkcje okna: trójkątne, Hanninga, Hamminga i Blackmana. Spektrogram odpowiedzi prądowej diody uzyskany z zastosowaniem okna prostokątnego przedstawiono na rysunku Rys. 20. Wzory opisujące funkcje okna zestawiono w Tab. 3.



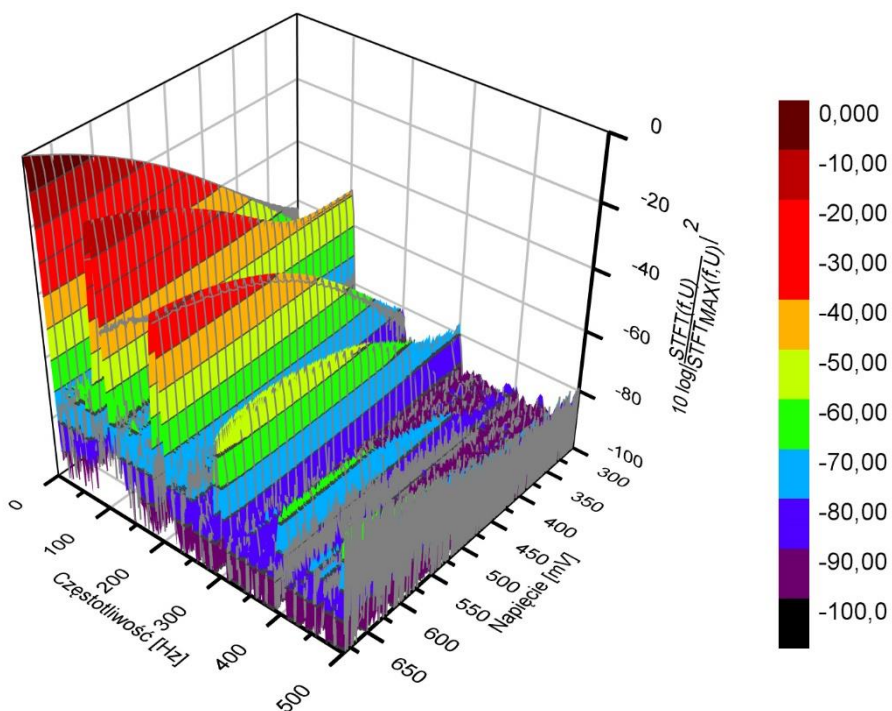
Rys. 21 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano trójkątną funkcję okna o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT



Rys. 22 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hanninga o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT



Rys. 23 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hamminga o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT



Rys. 24 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Blackmanna o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT

Wszystkie zastosowane okna pozwalają na dobrą identyfikację pierwszych dwóch harmonicznych odpowiedzi prądowej układu modelowego. Składowa pojemnościowa jest bardzo dobrze widoczna w zakresie niskich napięć polaryzujących diodę. Prąd pojemnościowy - pierwsza harmoniczna dla napięć w zakresie 300 – 400 mV ma większe natężenie niż natężenie prądu płynącego przez diodę. Dla wyższych wartości polaryzacji, składowa pojemnościowa jest maskowana przez prąd diody. Natężenie prądu pojemnościowego jest funkcją szybkości zmian potencjału opisaną przez równanie (32), gdzie 'V' jest współczynnikiem nachylenia liniowo zmiennego sygnału napięciowego. Im niższa częstotliwość składowej sinusoidalnej sygnału ponudzenia oraz mniejsza wartość współczynnika liniowej zmiany potencjału 'V', tym natężenie prądu o charakterze pojemnościowym jest mniejsze.

$$i_c(t) = C \left(\frac{\delta E}{\delta t} \right) = C \frac{\delta(\sin(2\pi ft) + Vt)}{\delta t} \quad (32)$$

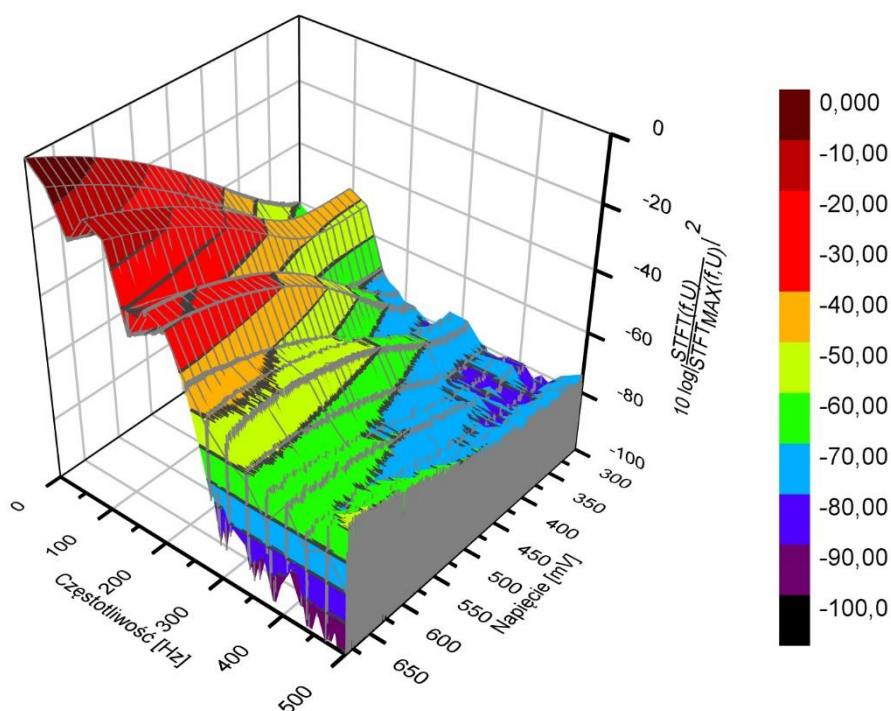
Okno Hamminga posiada niezerową wartość w swoich skrajnych punktach. Z tego względu, spektrogram STFT z jego zastosowaniem posiada podobne cechy charakterystyczne, co spektrogram uzyskany z zastosowaniem okna prostokątnego. Efekt przecieku widma jest szczególnie dobrze widoczny na spektrogramach STFT przedstawionych na Rys. 20 oraz Rys. 23. W szczególności, we fragmentach spektrogramów STFT odpowiadających najwyższym napięciom i częstotliwościom. Przeciek utrudnia dobrą identyfikację wyższych harmonicznych sygnału okresowego z zastosowaniem okna Hamminga lub wręcz uniemożliwia ich identyfikację z zastosowaniem okna prostokątnego. W pozostałych obszarach spektrogramów poziom tła jest również podniesiony. W prezentowanym zastosowaniu wysoka dynamika okna prostokątnego nie jest czynnikiem przemawiającym na jego korzyść.

Porównując zastosowanie okna trójkątnego, Hanninga oraz Blackmanna z oknami prostokątnym i Hamminga, można stwierdzić, iż transformaty STFT z zastosowaniem tych pierwszych charakteryzują się niższym względnym poziomem tła. Szerszy główny pik widm okien trójkątnego, Hanninga oraz Blackmanna nie wpływa w widoczny sposób, na jakość spektrogramów. Zaletą tych funkcji jest zniwelowany efekt przecieku widma. Dla wysokich wartości polaryzacji z zastosowaniem funkcji okna trójkątnego, Hanninga lub Blackmanna możliwa jest identyfikacja wyższych harmonicznych. W spektrogramie STFT utworzonym z wykorzystaniem okna prostokątnego identyfikacja harmonicznych powyżej drugiej jest utrudniona. Objawia się tym, że duże wartości sygnału np. części stałoprądowej lub pierwszej harmonicznej wpływają na wartość sygnału sąsiadujących wyższych częstotliwości. Dla wyższych wartości polaryzacji przeciek widma może być tak duży, iż poziom tła może przykryć wyższe harmoniczne okresowego sygnału pobudzenia i całkowicie uniemożliwić ich identyfikację.

W toku powyższego eksperymentu ustalono, iż optymalną funkcją okna jest funkcja Hanninga. W literaturze fachowej określa się ją, jako funkcję domyślną – sprawdza się ona w większości zastosowań, gdyż oferuje dobrą dynamikę przy zredukowanym efekcie przecieku

widma. Dla specyficznych zastosowań inne funkcje okienkujące mogą się oczywiście okazać korzystniejsze. Do dalszych eksperymentów wytypowano funkcję okienkującą Hanninga.

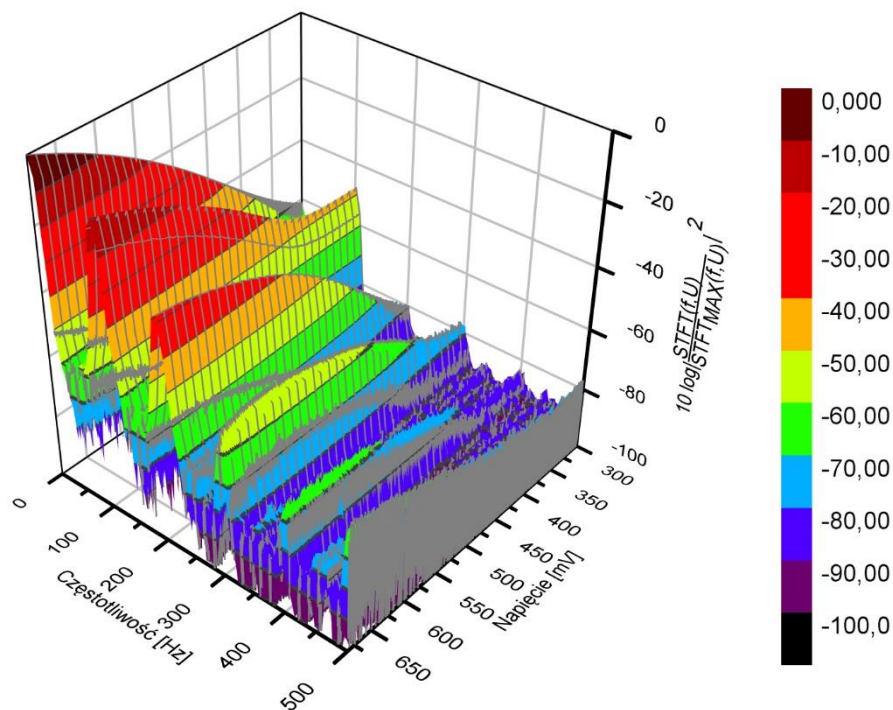
Szerokość okna czasowego ma wpływ na rozdzielczość czasową oraz częstotliwościową. Im okno jest szersze tym rozdzielczość częstotliwościowa jest lepsza. Ma to szczególne znaczenie, gdy niezbędne jest rozróżnienie sygnałów o bardzo zbliżonej do siebie częstotliwości. Jeśli interesujące są niskie częstotliwości w sygnale o wysokiej częstotliwości próbkowania, to należy zastosować okno o dużej szerokości. Niepożądaną konsekwencją, zgodnie z twierdzeniem o nieoznaczoności, jest pogorszenie się rozdzielczości czasowej. Wpływ szerokości okna na rozdzielczość czasową oraz częstotliwościową zobrazowano na Rys. 25 do Rys. 27. Spektrogramy wyznaczono stosując okno Hanninga o różnych szerokościach. Zbadano układ modelowy, przedstawiony na Rys. 17, sygnał pobudzenia zaprezentowano na Rys. 19. Sygnał odpowiedzi prądowej układu modelowego składał się z 386912 próbek.



Rys. 25 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hanninga o szerokości 32 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT

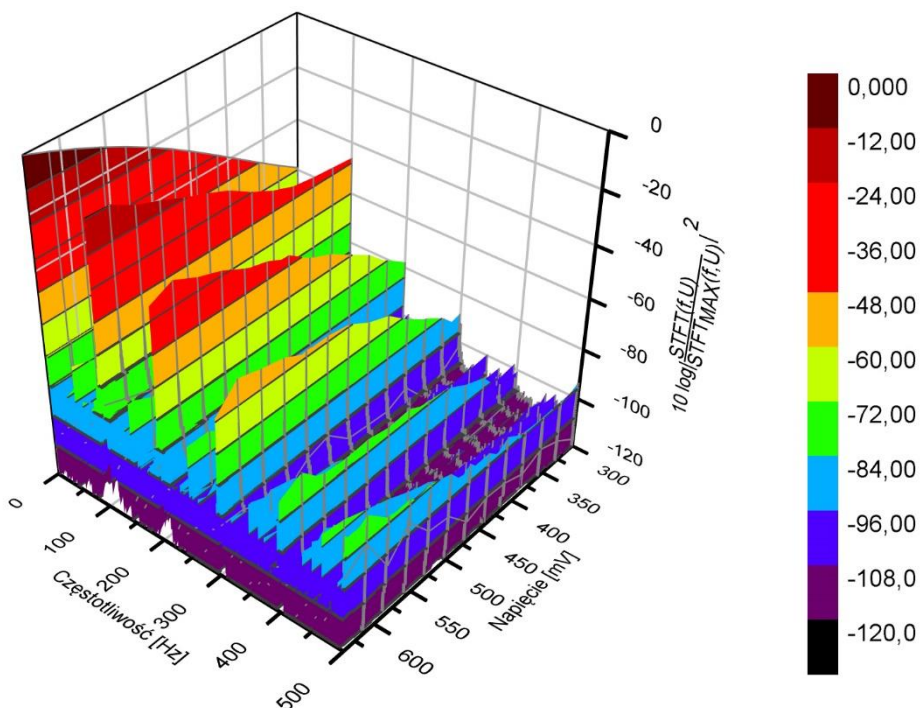
Dla analizowanego układu modelowego wąskie okno czasowe nie zapewnia dostatecznie dobrej rozdzielczości częstotliwościowej. Rozdzielczość częstotliwościowa wynosi aż 29,4 Hz i utrudnia precyzyjną identyfikację poszczególnych harmoniczných. Rozdzielczość czasowa ma wartość 0,031 s, aż tak dobra rozdzielczość czasowa nie jest wymagana. Okno o szerokości 128 próbek pozwala na prawidłowe rozróżnienie harmoniczných odpowiedzi prądowej układu na okresowy sygnał pobudzenia. Rozdzielczość częstotliwościowa dla okna o szerokości 128 próbek wynosi 7,7 Hz, a rozdzielczość czasowa 0,13 s. Na drugim skraju doboru szerokości okna

są okna bardzo szerokie. Okno o szerokości 28384 próbek stanowi 7,3 % długości całego sygnału. Pozwala na doskonałą lokalizację harmoniczných, gdyż rozdzielczość częstotliwościowa wynosi 0,035 Hz. Rozdzielczość czasowa jest zdecydowanie gorsza i wynosi 29 s.



Rys. 26 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hanninga o szerokości 128 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT

W omawianym przykładzie kompromis stanowią okna o szerokości większej, niż 128, lecz znacząco mniejsze od 29384. Są to przykładowo okna o szerokości 256, 512 lub 1024. Rozdzielczości czasowe i częstotliwościowe dla różnych szerokości okna Hanninga w przypadku omawianego układu modelowego przedstawiono w Tab. 4.



Rys. 27 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hanninga o szerokości 28384 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT

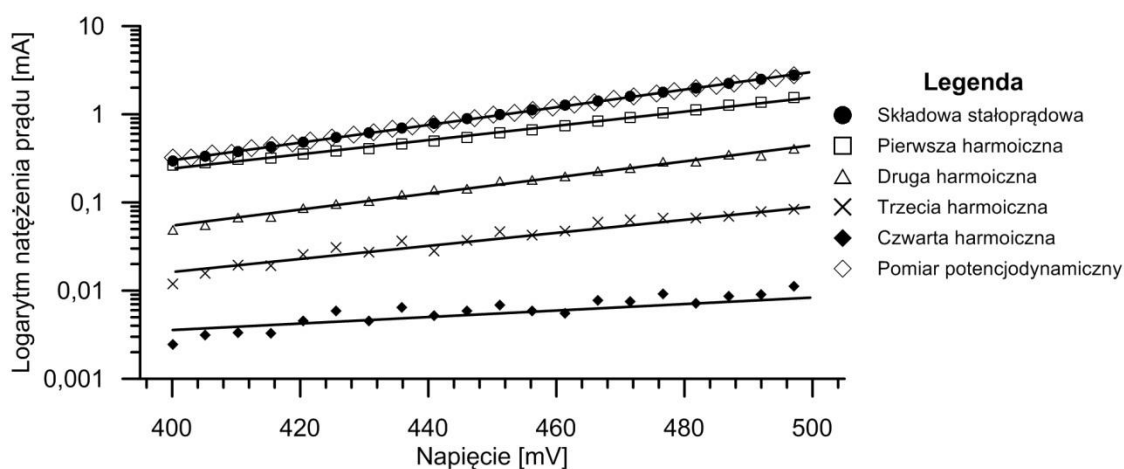
Szerokość okna powinna być dobierana indywidualnie dla każdego analizowanego przypadku, biorąc pod uwagę kompozycję częstotliwościową widma oraz wymaganą jakość lokalizacji węzłów spektrogramu w dziedzinie czasu i częstotliwości.

Tab. 4 Zestawienie rozdzielczości czasowej oraz częstotliwościowej dla różnych długości funkcji okienkującej. Analizowany układ modelowy zgodny z Rys. 17

Szerokość funkcji okienkującej	Rozdzielczość czasowa [s]	Rozdzielczość częstotliwościowa [Hz]
32	0,031	29,4
128	0,13	7,7
256	0,25	3,88
512	1,94	0,51
1024	0,97	1,02
28384	29	0,035

Aby zweryfikować poprawność stosowanej metody sprawdzono zgodność uzyskanych współczynników napięciowych diody w zakresie napięć od 580 mV do 680 mV. Jest to zakres pokrywający się z zakresem polaryzacji diody przy wyznaczaniu współczynnika napięciowego metodą potencjodynamiczną (Rys. 18). Zależność logarytmu prądu stałego, pierwszej, drugiej

i trzeciej harmonicznej od napięcia przedstawiono na Rys. 28. Zestawienie współczynników napięciowych diody wyznaczonych na podstawie pomiaru prądów kolejnych harmonicznych i części stałoprądowej przedstawiono w Tab. 5.



Rys. 28. Zależność logarytmu prądu członu stałoprądowego, pierwszej i drugiej harmonicznej od napięcia. Linia ciągła wykreśla krzywą najlepszego dopasowania wyznaczoną metodą najmniejszych kwadratów. Harmoniczne uzyskane ze spektrogramu z funkcją okienkującą Hanninga o szerokości 256.

Otrzymano zadowalającą zgodność współczynników napięciowych diody pomiędzy dwoma eksperymentami. Najmniejszym błędem obarczony jest współczynnik napięciowy wyznaczony na podstawie składowej stałej odpowiedzi prądowej układu modelowego. Błąd względny dla składowej stałej wynosi 2,67%. Największym błędem obarczony jest współczynnik napięciowy wyznaczony na podstawie pomiaru trzeciej harmonicznej, błąd względny wynosi 24,4%. Większym błędem obciążone są współczynniki napięciowe wyznaczane na podstawie pomiarów wyższych harmonicznych, których stosunek sygnału do szumu jest mniej korzystny.

Tab. 5 Zestawienie współczynników napięciowych diody wyznaczonych na podstawie pomiaru prądu stałego i kolejnych harmonicznych spektrogramu STFT odpowiedzi prądowej układu modelowego (Rys. 17)

Metoda wyznaczenia współczynnika napięciowego diody	Składowa odpowiedzi prądowej	Współczynnik napięciowy diody [V ⁻¹]	Błąd względny [%]
Potencjodynamiczna	Składowa stała	0,0226	-
STFT	Składowa stała	0,0231	2,67
STFT	1 harmoniczna	0,0186	17,3
STFT	2 harmoniczna	0,0210	6,67
STFT	3 harmoniczna	0,0170	24,4

Na podstawie studium literatury oraz przeprowadzonego eksperymentu, dla analizowanego układu modelowego, wyznaczono optymalną funkcję okienkującą: Hanninga. Szerokość okna powinna być dobierana indywidualnie dla każdego badanego przypadku. Jej dobór podyktowany jest kompromisem pomiędzy wymaganą rozdzielczością czasową i częstotliwościową. Wyznaczono współczynnik napięciowy diody na podstawie uzyskanego spektrogramu STFT. Zgodność współczynnika napięciowego była zadowalająca.

Dobór optymalnej częstotliwości pobudzenia stalowej elektrody pracującej

W celu dobrania optymalnych parametrów sygnału pobudzenia sprawdzona została odpowiedź prądowa celki elektrochemicznej na sygnał pobudzenia o różnych częstotliwościach. Dobór częstotliwości pobudzenia nie jest trywialny i powinien być przeprowadzony eksperymentalnie.

Do eksperymentu przygotowano celkę elektrochemiczną w konfiguracji trójelektrodowej. Zastosowano przeciwelektrodę z platynowanego tytanu o powierzchni 50 cm², chlorosrebrówą elektrodę odniesienia oraz elektrodę pracującą, wykonaną ze stali konstrukcyjnej S235JR o powierzchni 1 cm². Elektrolit stanowił 3% wodny roztwór NaCl. Eksperymenty przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Elektroda pracująca była przed eksperymentem na mokro oszlifowana papierem ściernym, do gradacji 800, a następnie odtłuszczona. Skład i wytrzymałość na rozciąganie stali S235JR został przedstawiony w Tab. 6.

Tab. 6 Skład chemiczny stali S235JR według normy EN 10027-1 oraz jej wytrzymałość na rozciąganie

Pierwiastek Wytrzymałość na rozciąganie	C[%]	Mn [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	N [%]	R _m [N/mm ²]
Stal S235JR	0,17- 0,20	Max 1,3	-	0,045	0,045	0,009	360-490

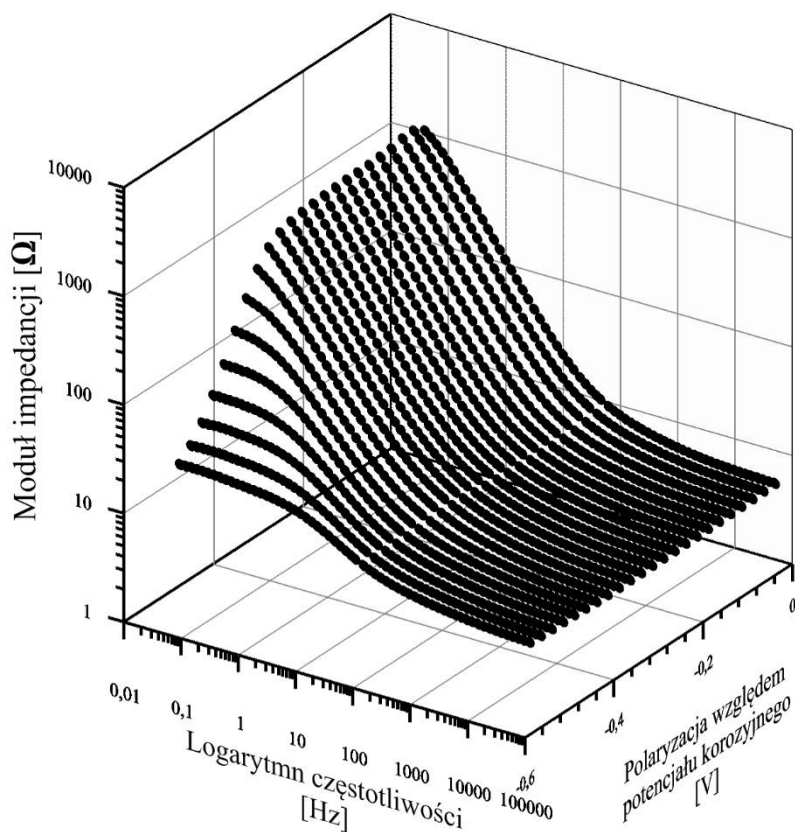
Stal o oznaczeniu S235JR według normy EN 10027-1 „Systemy oznaczania stali - Znaki stali, symbole główne”, jest stalą ogólnego przeznaczenia szeroko stosowaną w budownictwie konstrukcji dynamicznie i statycznie obciążanych, słupów, zbrojeń, korpusów maszyn, pomostów i innych. Materiał ten wybrano ze względu na jego praktyczne zastosowanie, w przeciwieństwie do czystego żelaza. Stali S235JR według wycofanej już normy PN-90/H-01010/01 „Metale -- Klasyfikacja” oznaczana jest, jako ST3S.



Rys. 29 Elektroda pracująca wykonana ze stali S235JR inkludowanej w żywicy epoksydowej. Powierzchnia pracująca elektrody równa 1 cm^2

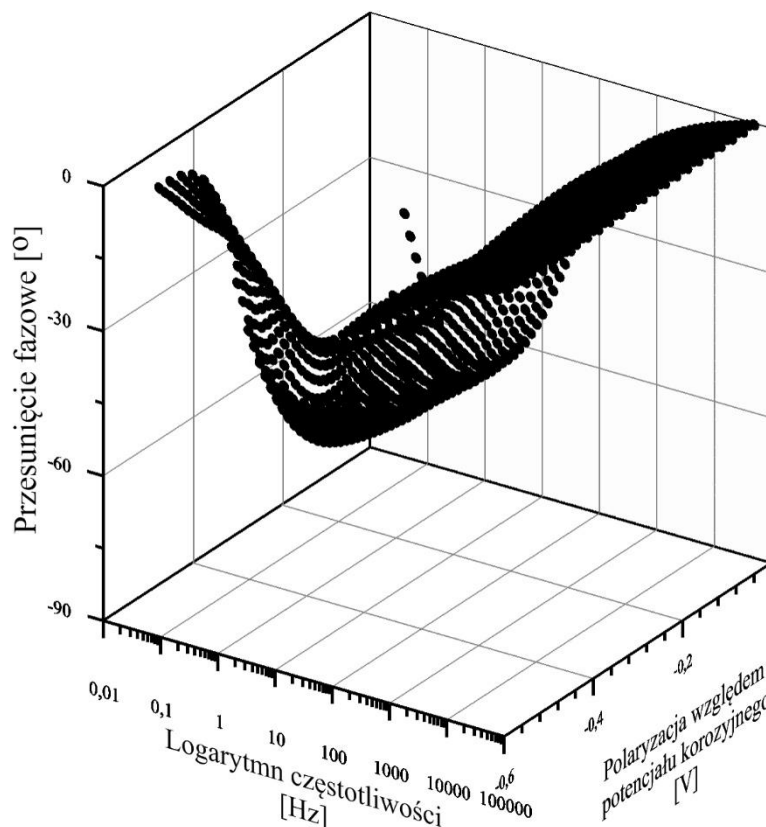
Na Rys. 30 - Rys. 32 przedstawiono widma EIS (ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy) przy różnym potencjale stalowej elektrody pracującej. Widma EIS uzyskano dla zakresu częstotliwości od 50 kHz do 0,05 Hz. Amplituda skuteczna pobudzenia sinusoidalnego wynosiła 0,15 mV. Badania wykonano wykorzystując potencjostat GAMRY Interface 1000.

Na widmach modułu impedancji, dla wszystkich potencjałów, moduł osiąga minimalną wartość dla najwyższych częstotliwości sygnału pobudzenia (Rys. 30). Sygnał odpowiedzi prądowej powinien być największy dla sygnału o częstotliwości rzędu dziesiątek kHz i większej. Z technicznego punktu widzenia częstotliwość sygnału pobudzenia jest ograniczona pasmem przenoszenia potencjostatu. Dla potencjostatu EP 20, na którym były wykonywane eksperymenty, granica pasma przenoszenia przy tłumieniu wynoszącym -3 dB miała wartość około 6 kHz. Przyczyną występowania najniższych wartości modułu impedancji układu przy wysokich częstotliwościach pobudzenia, jest zjawisko przewodzenia prądu przez podwójną warstwę elektryczną. Prąd płynący przez układ ma charakter pojemnościowy i jego natężenie zależy zarówno od amplitudy jak i częstotliwości sygnału pobudzenia. Dlatego przy najwyższych częstotliwościach sygnału pobudzenia moduł impedancji jest najniższy. Prąd pojemnościowy nie daje informacji o reakcjach elektrochemicznych zachodzących na powierzchni, a o fizykochemicznej charakterystyce próbki, to jest pojemności elektrycznej styku elektrody z elektrolitem.



Rys. 30 Widma modułu impedancji dla różnych potencjałów polaryzacji elektrody ze stali S235JR o powierzchni 1 cm²

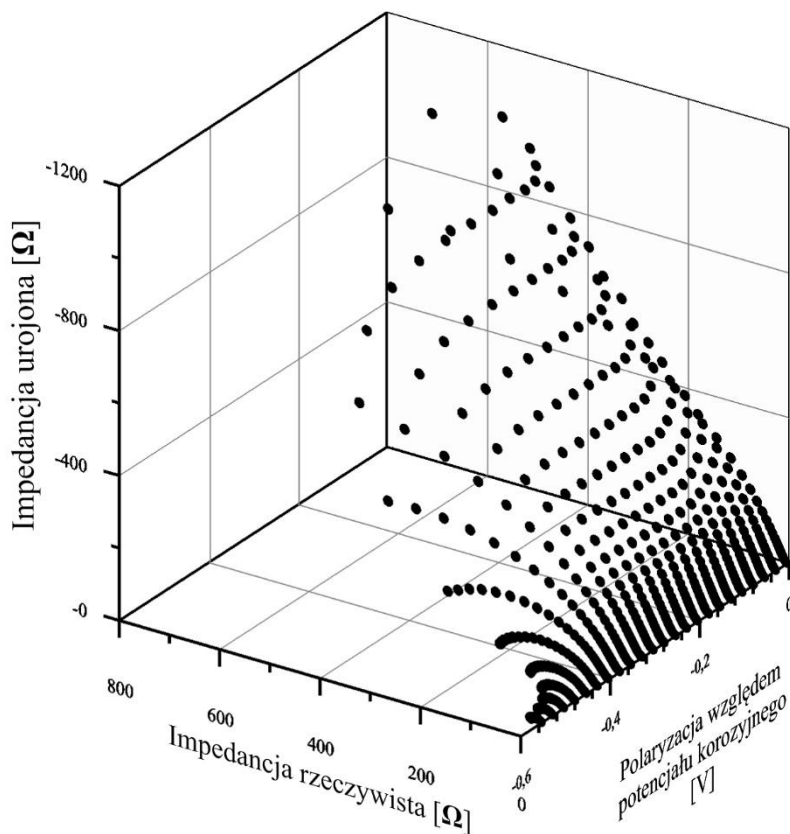
Wysoki moduł impedancji odpowiada częstotliwościom najniższym, dla których prąd pojemnościowy ma niską wartość. O impedancji układu decydują zjawiska o charakterze rezystancyjnym - reakcje elektrochemiczne. Znajduje to potwierdzenie na wykresie zależności przesunięcia fazowego od logarytmu częstotliwości (Rys. 31). Dla widma próbki o dużej wartości polaryzacji np. -0,55 V poniżej potencjału korozyjnego przesunięcie fazowe jest ujemne i osiąga wartość rzędu -10°. Dla niższych wartości polaryzacji próbki, przy niskich częstotliwościach pobudzenia, przesunięcie fazowe przybiera wartość przedziału -70° do -10°. Świadczy to o tym, iż moduł impedancji układu zależy zarówno od szybkości reakcji elektrochemicznej jak i właściwości podwójnej warstwy elektrycznej.



Rys. 31 Kąt przesunięcia fazowego dla różnych potencjałów polaryzacji elektrody ze stali S235JR o powierzchni 1 cm²

Dla niskich wartości polaryzacji elektrody widma Nyquista nie domykają się (Rys. 32). Oznacza to, iż odpowiedź układu pochodzi zarówno od reakcji elektrochemicznej jak i od podwójnej warstwy elektrycznej. Gdyby elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna była przeprowadzona w szerszym zakresie częstotliwości, to widma przypuszczalnie domknęłyby się, a odpowiedź układu byłaby zależna praktycznie tylko od szybkości reakcji elektrochemicznej. Począwszy od wartości polaryzacji elektrody równej -400 mV widma Nyquista domykają się. Przy tak wysokich wartościach polaryzacji ma miejsce reakcja rozkładu wody. Reakcja zachodzi szybko, a moduł impedancji niskoczęstotliwościowej układu jest niewielki. Część rzeczywista impedancji maleje, a kąt przesunięcia fazowego przesuwają się w kierunku wartości bliskich 0. Obniżając częstotliwość pobudzenia należy mieć na względzie stacjonarność badanego układu. Przesunięcie fazowe o wartości zbliżonej do 0° dla najwyższych częstotliwości sygnału pobudzenia świadczy o tym, iż impedancja układu ma charakter rezystancyjny. Jest to spowodowane tym, że podwójna warstwa elektryczna ma niski opór elektryczny dla sygnałów o wysokiej częstotliwości, a rezystancja układu zależy od rezystancji elektrolitu. Z wyżej wymienionych powodów, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna nie może posłużyć jako jedyna metoda wyznaczenia optymalnej częstotliwości pobudzenia do eksperymentów obejmujących tematykę analizy harmonicznej. Należy zastosować dodatkową weryfikację.

Poszukując optymalnej częstotliwości sygnału pobudzenia EIS daje jedynie wskazówki. Częstotliwości rzędu kilku do kilkudziesięciu kHz powinny być odrzucone. Dla tak wysokich częstotliwości odpowiedź układu pochodzi od elektrolitu. Interesujący zakres częstotliwości to ułamki Hz do kilkuset Hz, gdyż czynnikiem decydującym o impedancji układu jest szybkość reakcji elektrochemicznej lub transportu masy.



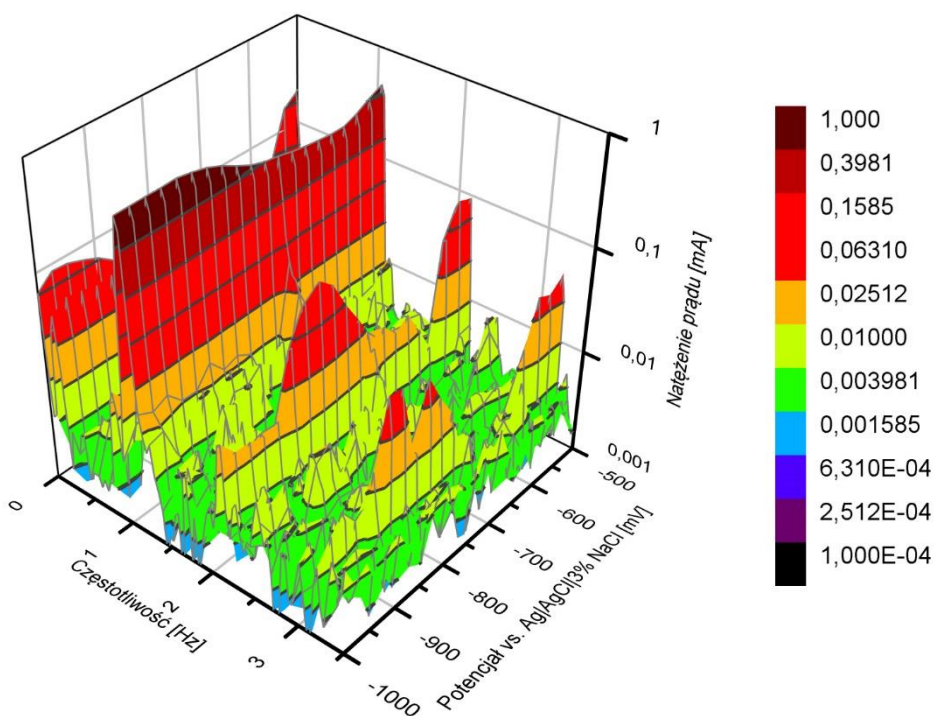
Rys. 32 Widma Nyquista dla różnych potencjałów polaryzacji elektrody ze stali S235JR o powierzchni 1 cm²

Aby dobrać optymalną częstotliwość pobudzenia zastosowano alternatywne podejście w stosunku do EIS. Z racji, iż interesującą informację niosą druga i trzecia harmoniczna powinno się dążyć do maksymalizacji wartości ich sygnału w spektrogramie STFT odpowiedzi prądowej układu. Dobór częstotliwości pobudzenia musi stanowić kompromis pomiędzy czasem trwania eksperymentu – sygnałem przemiatania liniowego, a rosnącym natężeniem prądu o charakterze pojemnościowym wraz ze zwiększaniem częstotliwości oraz zmieniającą się charakterystyką odpowiedzi układu. Częstotliwość okresowego sygnału pobudzenia nie może być zbyt niska. Jej zmniejszanie częstotliwości sygnału pobudzenia może doprowadzić do sytuacji, w której okres będzie zbliżony do czasu trwania eksperymentu. Pod uwagę musi być brany czas trwania sygnału liniowo zmiennego. Zastosowanie zbyt niskiej częstotliwości sygnału pobudzenia sinusoidalnego byłoby zaprzeczeniem idei krótkotrwałej transformaty Fouriera. Aby rozróżnić od siebie kolejne harmoniczne sygnału o niskiej częstotliwości podstawowej harmonicznej niezbędne byłoby zastosowanie bardzo szerokiego okna, co znacząco pogorszyłoby rozdzielczość czasową.

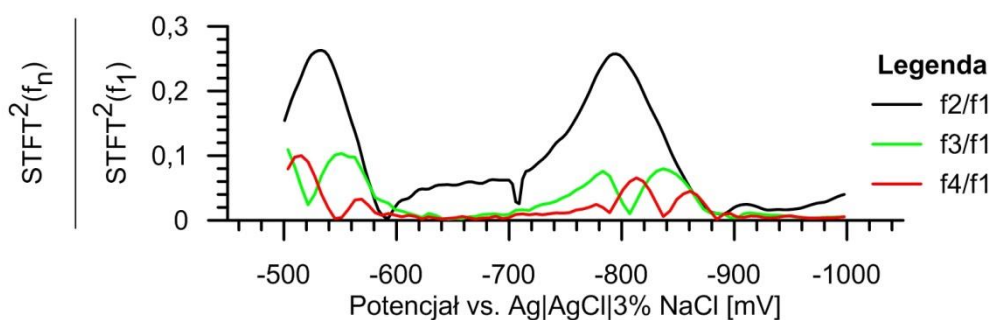
Natężenie prądu o charakterze pojemnościowym będzie wzrastało wraz ze zwiększaniem częstotliwości okresowego sygnału pobudzenia. Wartość natężenia prądu pojemnościowego nie może być zbyt duża, gdyż grozi to niekorzystnym stosunkiem wartości sygnałów pochodzących od wyższych harmonicznych do sygnału o częstotliwości podstawowej. Efektem wzrostu natężenia prądu pierwszej harmonicznej może być konieczność zastosowania rezystora pomiarowego o mniejszej rezystancji, na czym ucierpi zdolność rozdzielcza pomiaru napięcia na boczniku. Wpłyne to niekorzystnie na rozdzielczość pomiaru sygnału od wyższych harmonicznych.

Aby dobrać optymalną częstotliwość składowej okresowej sygnału pobudzenia zaproponowano metodę polegającą na wyznaczeniu największej wartości stosunku kolejnych harmonicznych do pierwszej harmonicznej. Wybrano zestaw częstotliwości pobudzenia sinusoidalnego wytypowanych na podstawie eksperymentów EIS: 1, 15, 30, 60, 180 i 300 Hz. Amplituda sygnału pobudzenia wynosiła 60 mV. Sygnał liniowo zmienny zawierał się w przedziale potencjałów od -500 mV do -1000 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl, a jego współczynnik nachylenia wynosił 1 mV/s.

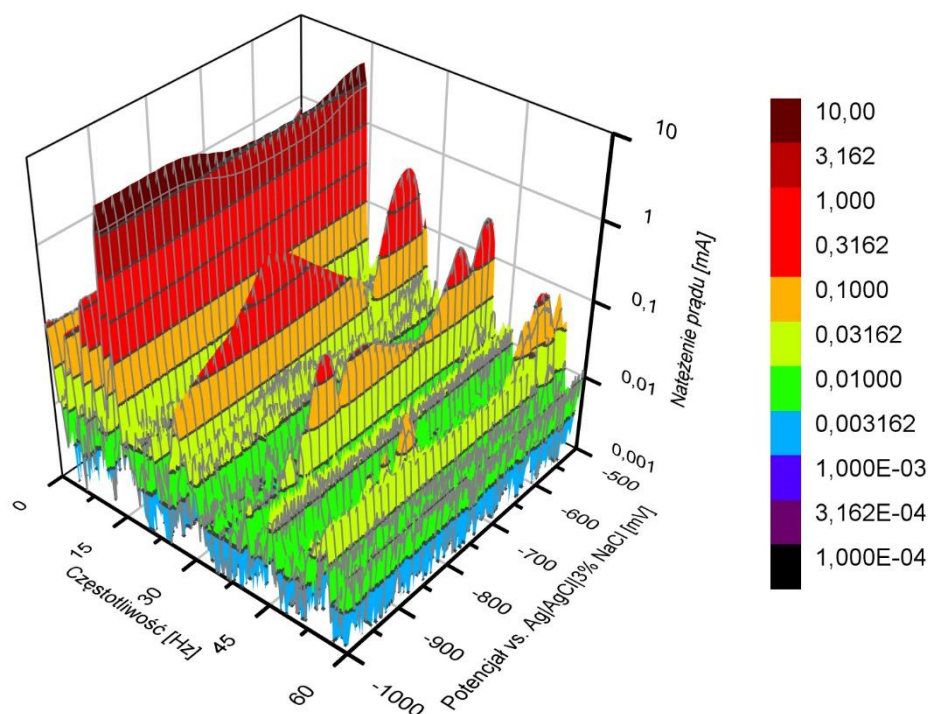
Dla wszystkich wytypowanych częstotliwości wyznaczono również sygnał odpowiedzi prądowej układu i jego transformatę STFT w skali amplitudowej. Do wykreślenia transformat zastosowano funkcję okna Hanninga o szerokości 256 próbek. Z transformaty uzyskano przebiegi harmonicznych okresowego sygnału pobudzenia w funkcji potencjału oraz wyznaczono stosunki kolejnych harmonicznych do pierwszej harmonicznej. Spektrogramy STFT przedstawiono na Rys. 33, 35, 37, 39, 41 i 43. Przebiegi stosunków harmonicznych w funkcji czasu - potencjału przedstawiono na Rys. 34, 36, 38, 40, 42 oraz 44. Należy mieć na względzie, iż liniowa szybkość przemieszczania miała wartość 1mV/s, czyli przesunięcie średniej wartości potencjału o 1 mV trwało 1 s.



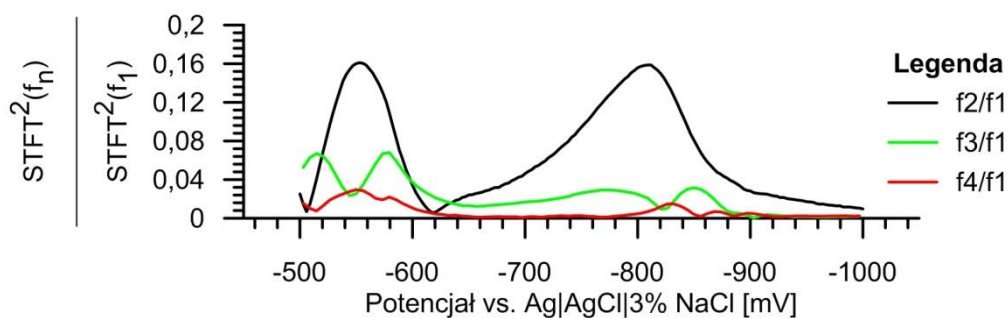
Rys. 33 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1 Hz i amplitudzie 60 mV



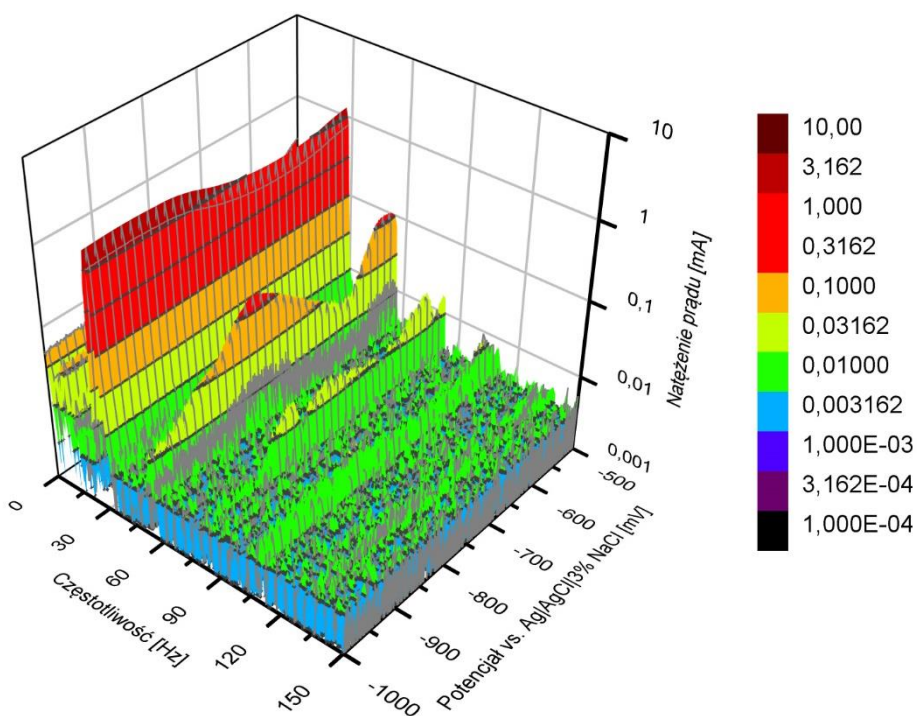
Rys. 34 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1 Hz i amplitudzie 60 mV.



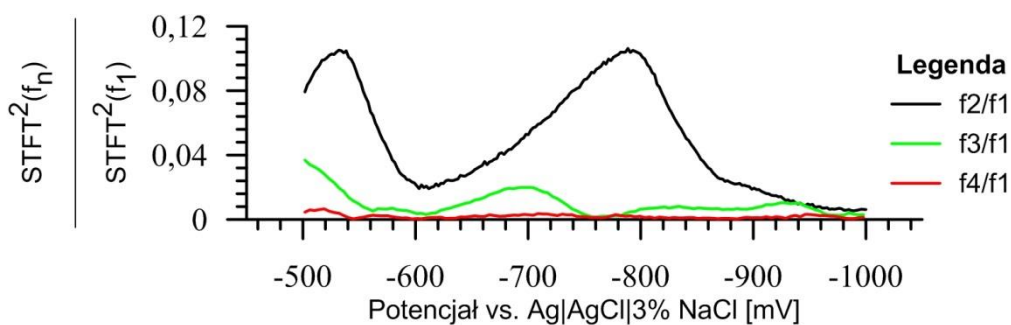
Rys. 35 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 15 Hz i amplitudzie 60 mV



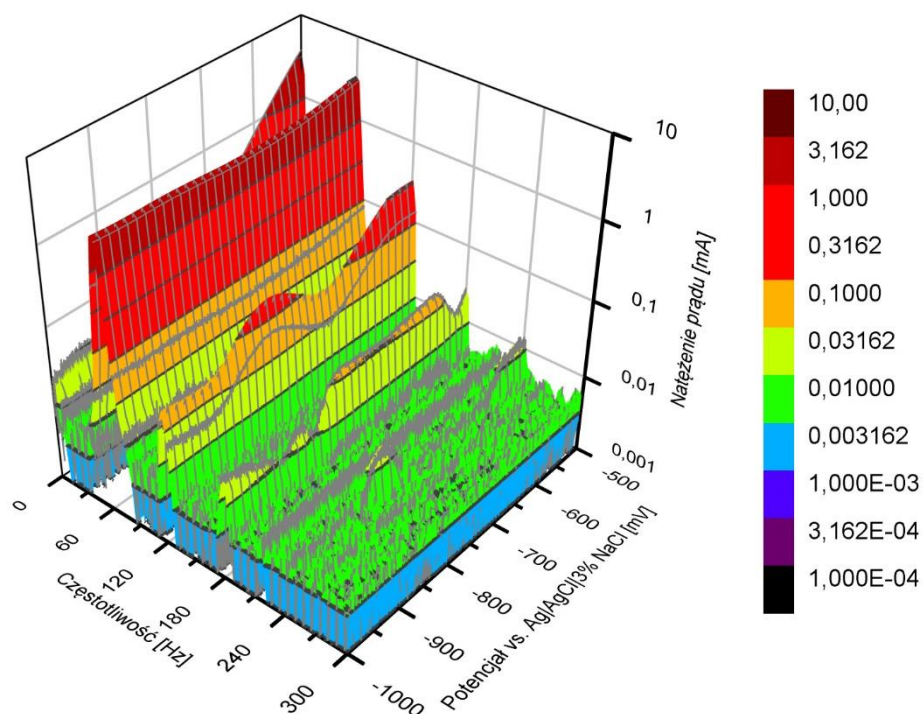
Rys. 36 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 15 Hz i amplitudzie 60 mV



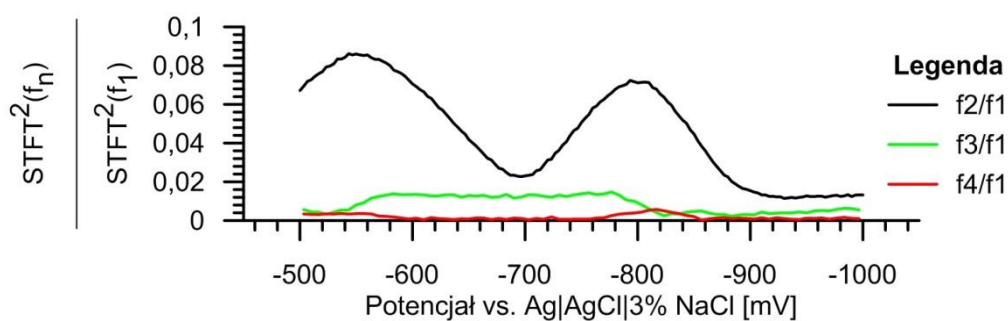
Rys. 37 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 30 Hz i amplitudzie 60 mV



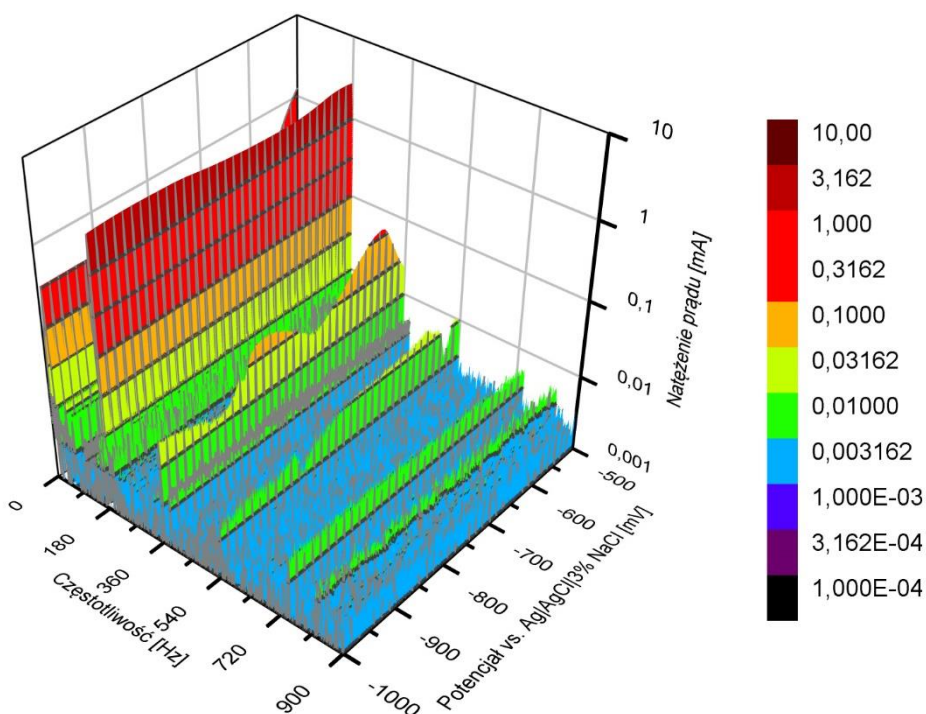
Rys. 38 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 30 Hz i amplitudzie 60 mV



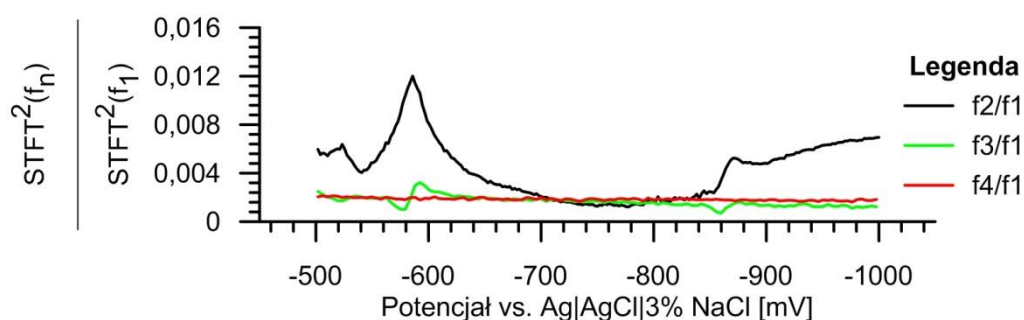
Rys. 39 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 60 Hz i amplitudzie 60 mV



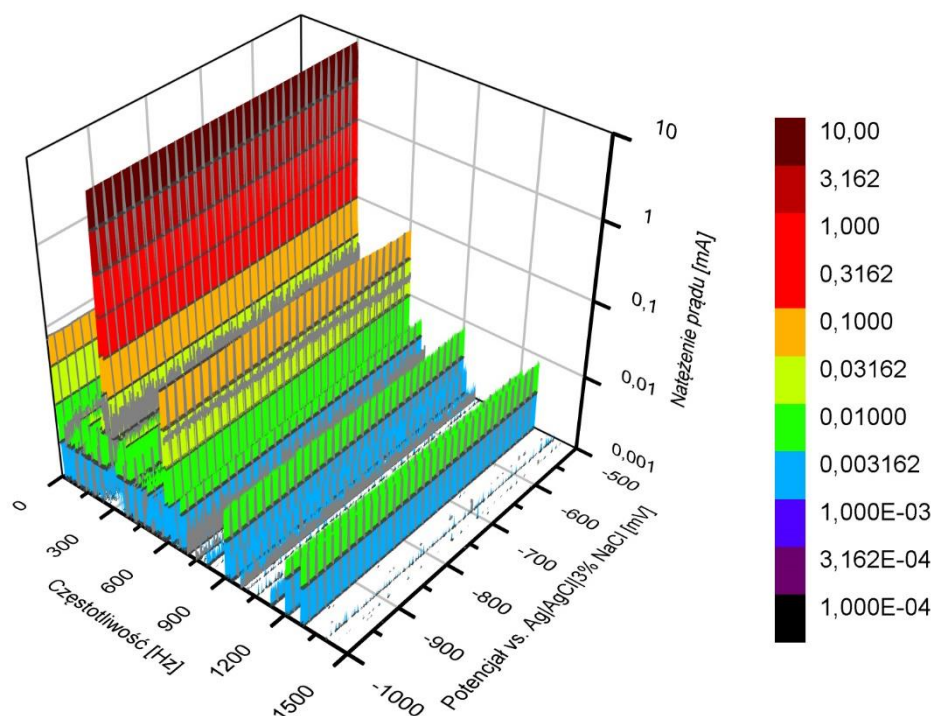
Rys. 40 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 60 Hz i amplitudzie 60 mV



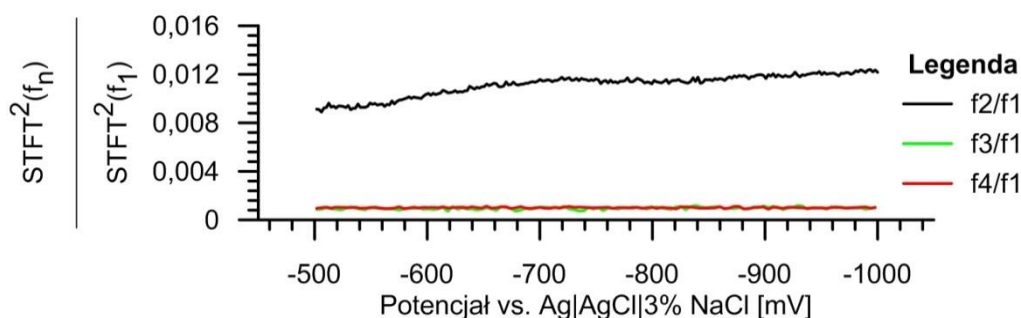
Rys. 41 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 180 Hz i amplitudzie 60 mV



Rys. 42 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 180 Hz i amplitudzie 60 mV



Rys. 43 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 300 Hz i amplitudzie 60 mV



Rys. 44 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 300 Hz i amplitudzie 60 mV

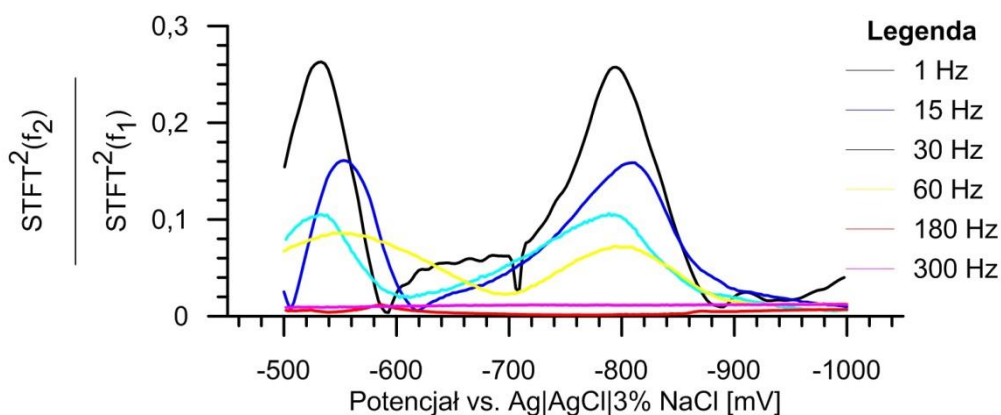
Dane przedstawione w Tab. 7 wskazują, iż najlepszy stosunek kolejnych harmonicznych do pierwszej, otrzymano dla częstotliwości pobudzenia wynoszącej 1 Hz. Największa energia stosunku harmonicznych oraz jej maksymalna wartość przypadają dla częstotliwości 1 Hz (Tab. 7). Na podstawie przedstawionych danych wnioskuje się, iż dla wolnozmiennych sygnałów pobudzenia otrzymuje się największy stosunek wyższych harmonicznych do pierwszej harmonicznej. Dane z tabeli znajdują odzwierciedlenie w Rys. 45 - Rys. 47, w których zestawiono stosunki 2, 3, 4 harmonicznej do 1 harmonicznej w funkcji potencjału.

Tab. 7 Przykładowe zestawienie energii sygnałów stosunku harmonicznycy odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_n/f_1) dla różnych częstotliwości składowej sinusoidalnej sygnału pobudzenia. W tabeli zestawiono również maksymalną wartość stosunków (f_n/f_1)

Sygnał		f_2/f_1	f_3/f_1	f_4/f_1
1Hz	Energia sygnału	24,699	9,496	5,510
	Maksymalna wartość sygnału	0,263	0,129	0,101
15Hz	Energia sygnału	16,732	5,703	1,951
	Maksymalna wartość sygnału	0,161	0,069	0,030
30 Hz	Energia sygnału	12,135	2,418	0,622
	Maksymalna wartość sygnału	0,106	0,024	0,009
60 Hz	Energia sygnału	12,719	2,158	0,466
	Maksymalna wartość sygnału	0,100	0,027	0,009
180 Hz	Energia sygnału	3,474	0,261	0,023
	Maksymalna wartość sygnału	0,022	0,005	0,010
300 Hz	Energia sygnału	2,810	0,256	0,264
	Maksymalna wartość sygnału	0,025	0,012	0,007

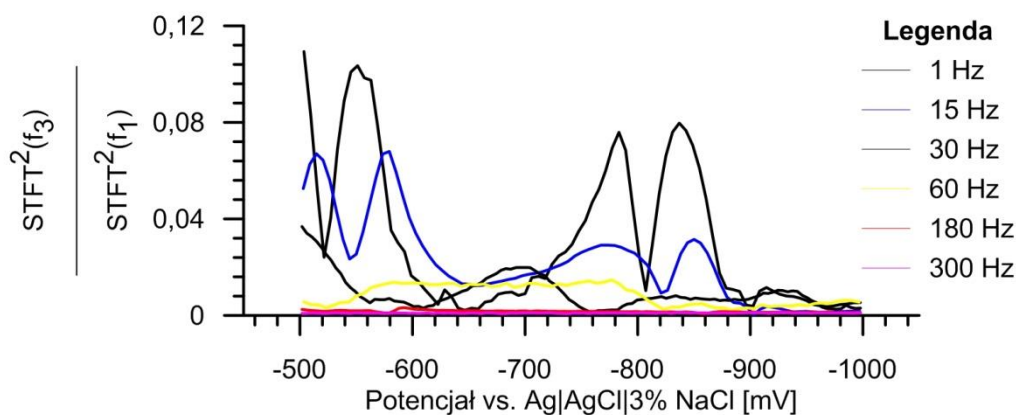
Wybór pierwszej harmonicznej, jako poziomu odniesienia jest podyktowany tym, iż to na pierwszą harmoniczną nałożony jest sygnał pochodzący od pojemnościowego. Zgodnie z równaniem (25) wartość prądu Faradayowskiego dla pierwszej harmonicznej jest wyższa niż dla kolejnych wyższych harmonicznycy. Wartość sygnału o częstotliwości podstawowej rośnie wraz ze zwiększaniem częstotliwości okresowej składowej sygnału pobudzenia oraz szybkości przemiatania sygnału liniowego. Powoduje to wzrost wartości natężenia prądu pojemnościowego. Jest to zjawisko niekorzystne, gdyż cenne informacje niosą tylko wyższe harmoniczne. Uzyskanie ich możliwie wysokich wartości jest pożądane. Niestety fakt pokrywania się z prądem pojemnościowym eliminuje pierwszą harmoniczną z analizy.

Wyniki zawarte w tabeli znajdują potwierdzenie na wykresach przedstawionych na Rys. 45 - Rys. 47. Dla wszystkich stosunków harmonicznycy największe wartości sygnału w charakterystycznych potencjałach uzyskano dla częstotliwości pobudzenia równej 1 Hz.

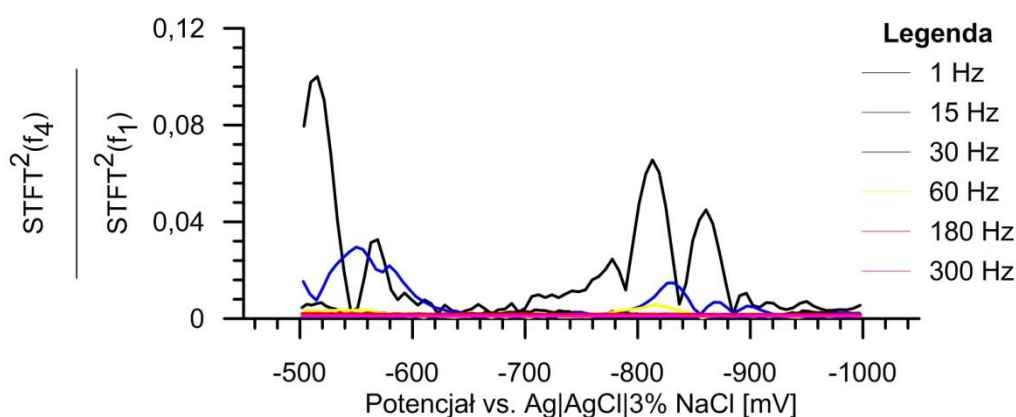


Rys. 45 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału, względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl, dla sinusoidalnego sygnału pobudzenia o różnych częstotliwościach: 1, 15, 30, 60, 180 i 300 Hz i amplitudzie 60 mV

Na podstawie wykonanych eksperymentów wybrano częstotliwość sinusoidalnego sygnału pobudzenia równą 1 Hz. Dalsze obniżanie częstotliwości pobudzenia ograniczone jest kilkoma czynnikami. Przede wszystkim istnieje ryzyko, iż próbka nie byłaby dostatecznie stacjonarna, gdyż wraz ze zmniejszaniem częstotliwości należałoby zmniejszyć współczynnik nachylenia sygnału liniowo zmiennego. Konsekwencją byłoby wydłużenie czasu trwania eksperymentu. Zaproponowane doświadczenie nie spełnia warunków stacjonarności. Jednak zbyt długie przetrzymywanie próbki przy potencjałach anodowych mogłoby wprowadzić zbyt daleko idące zmiany w morfologii próbek. Wpłynęłoby to niekorzystnie na wiarygodność próbek. Ponadto, gdyby obniżyć częstotliwość pobudzenia bez zmniejszania szybkości przemiatania liniowego, w skrajnym przypadku okres sygnału sinusoidalnego trwałby dłużej niż czas przemiatania.



Rys. 46 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_3) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału, względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl, dla sinusoidalnego sygnału pobudzenia o różnych częstotliwościach: 1, 15, 30, 60, 180 i 300 Hz i amplitudzie 60 mV

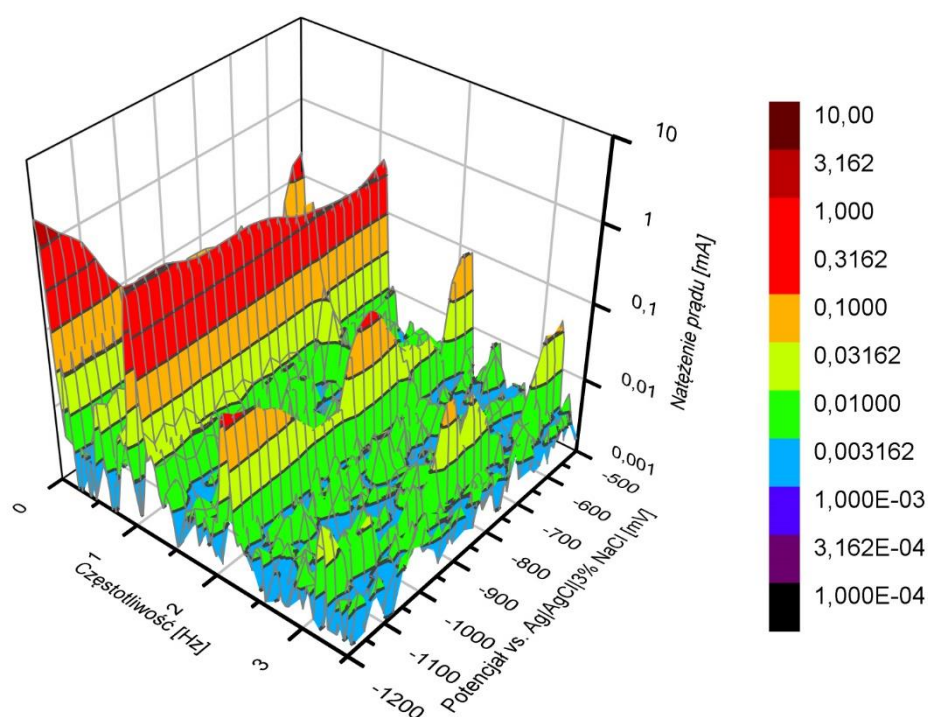


Rys. 47 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału, względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl, dla sinusoidalnego sygnału pobudzenia o różnych częstotliwościach: 1, 15, 30, 60, 180 i 300 Hz i amplitudzie 60 mV

Zaobserwowano, iż spektrogramy dla różnych częstotliwości mają pewne charakterystyczne cechy wspólne. Można uznać, iż dla wszystkich częstotliwości składowa stała w dobry sposób odzwierciedla klasyczną krzywą potencjodynamiczną (Rys. 5). Faradayowska odpowiedź prądowa o częstotliwości podstawowej jest zdominowana przez składową pojemnościową. Jedynie dla częstotliwości 1Hz dobrze widoczne jest minimum przypadające dla potencjału równego potencjałowi korozyjnemu. Im wyższa częstotliwość sygnału pobudzenia, tym składowa pojemnościowa bardziej „maskuje” składową prądową o charakterze Faradayowskim. Dla częstotliwości pobudzenia wynoszących 180 i 300 Hz pierwsza harmoniczna odpowiedzi prądowej jest praktycznie prostoliniowa. Dla wszystkich niższych częstotliwości pobudzenia dobrze widoczne jest lokalne maksimum prądu dla drugiej harmonicznej przy potencjale równym ok. -800 mV względem elektrody Ag|AgCl|3%NaCl. Najprawdopodobniej jest to pik spowodowany redukcją tlenków żelaza występujących na powierzchni elektrody. Tlenki

i wodorotlenki żelaza występują na powierzchni stali na skutek kontaktu z powietrzem, mogą również powstać w trakcie eksperymentu, w czasie roztwarzania elektrody przy polaryzacji anodowej [49,50,51]. Według literatury, produktem redukcji związków żelaza mogą być zarówno tlenki na niższym stopniu utlenienia jak i jony Fe^{2+} lub metaliczne żelazo osadzone na powierzchni elektrody.

Wzrost wartości sygnału drugiej i trzeciej harmonicznej jest obserwowany tam, gdzie reakcje elektrochemiczne zachodzą najszybciej. Aby lepiej to zobrazować, przygotowano spektrogram STFT dla szerszego zakresu potencjałów. Przyjęto parametry identyczne jak dla spektrogramu STFT przedstawionego na Rys. 33. Zakres napięć sygnału liniowo zmiennego od -450 mV do -1200 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl pozwala na obserwację wyższych harmonicznych rozkładu wody z wydzieleniem wodoru. Standardowy potencjał równowagowy rozkładu wody z wydzieleniem wodoru wynosi ok. -1,08 V względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl.



Rys. 48 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1 Hz i amplitudzie 60 mV. Zakres badanych potencjałów od -450 do -1200 względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl

Na Rys. 48 widać również poprzednio zaobserwowane cechy charakterystyczne w uzyskanych spektrogramach STFT. Od potencjału wynoszącego około -1000 mV względem elektrody Ag|AgCl|3%NaCl natężenie prądu stałego gwałtownie rośnie, wskazując na przyspieszenie reakcji rozkładu wody z wydzieleniem wodoru. Wartości drugiej harmonicznej wykazują monotoniczną tendencję wzrostową poniżej potencjału równowagowego wydzielenia wodoru.

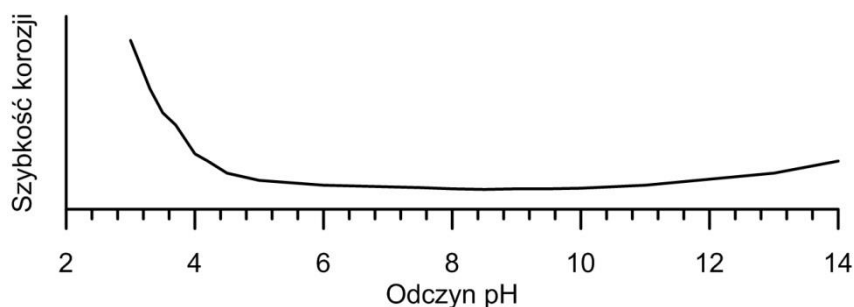
Dla wszystkich częstotliwości pobudzenia w środowisku wody morskiej, nie zaobserwowano przewidywanego spadku wartości natężenia prądu anodowego wraz z obniżaniem potencjału. Najprawdopodobniej harmoniczne związane z redukcją związków tlenkowych lub wodorotlenkowych mają dominujący wpływ na przebieg harmonicznych w zakresie potencjałów, od potencjału korozyjnego stali do potencjału równowagowego rozkładu wody.

Analiza odpowiedzi harmoniczej w roztworach o zróżnicowanym pH

Pomiary prądu odpowiedzi celki elektrochemicznej na pobudzenie napięciowe, przedstawione na Rys. 19, wykonano dla różnych odczynów pH 3% roztworu NaCl. Sporządzono roztwory o pH 3, 5, 7, i 9. Taki zakres pH obejmuje większość naturalnie występujących wód słonych i słodkich, z wyłączeniem skrajnych przypadków np. jezior zasadowych [52]. Dobrany zakres pH uwzględnia oddziaływanie kwaśnych deszczów (obniżenie odczynu pH) czy wpływ aktywności biologicznej np. fotosyntezy (podwyższenie pH). Niskie odczyny pH wody, o wartości nawet poniżej 4,5 odnotowano w Amazonii [53]. Odczyn wody w oceanach i morzach ma przeważnie wartość w zakresie 7,5 do 8,5. Natomiast w wodach słodkich przeważnie przyjmuje wartości od 6 do 8, w zależności od warunków geologicznych oraz zjawiska stratyfikacji [54].

Nie zdecydowano się na przeprowadzenie badań w glebie, gdyż wprowadziłoby to do eksperymentu zbyt wiele dodatkowych czynników, trudnych do kontroli i uwzględnienia w analizie. Niemniej jednak wybrany zakres pH obejmuje również typowe naturalnie występujące gleby [55].

Szybkość korozji stali konstrukcyjnych jest zależna od pH. Obserwuje się jej gwałtowny wzrost wraz z obniżeniem pH, poczynając od odczynu równego około 4-5 (Rys. 49). Przyczyną zwiększenia szybkości korozji jest depolaryzacja wodorowa. Wraz ze wzrostem pH środowiska szybkość korozji maleje. Jest to spowodowane stabilizacją warstwy pasywnej przez jony hydroksylowe. Szybkość korozji w zakresie pH lekko kwaśnych do lekko zasadowych jest w przybliżeniu stała. W środowiskach o bardzo wysokich pH, rzędu 11 i większych, szybkość korozji ponownie rośnie [56,57,58]. Zjawisko to znajduje uzasadnienie w diagramach Pourbaix. Przy umiarkowanie wysokich pH tlenki i wodorotlenki żelaza są stabilne. W obszarze wysokiego odczynu i przy odpowiednim potencjale stabilną formą żelaza jest HFeO_2^- . Żelazo ma tendencję do przechodzenia do roztworu.



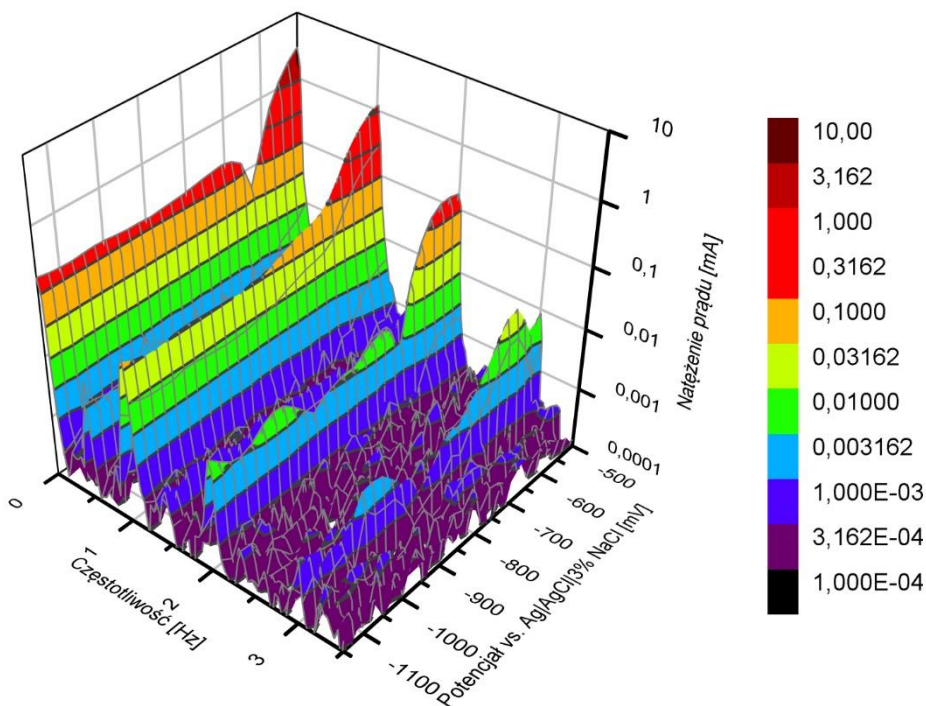
Rys. 49 Schematyczna zależność szybkości korozji atmosferycznej stali w funkcji odczynu pH środowiska [56,57,58]

Obniżając pH roztworu rośnie ilość depolaryzatora dostępnego w środowisku dla reakcji katodowej – stężenie jonów H_3O^+ . Zmieniając pH roztworu zmienia się również stabilna forma żelaza w roztworze, zgodnie z diagramem Pourbaix. Różnice w wysokości pików występującego przy potencjale ok -800 mV pomiędzy eksperymentami przeprowadzonymi w skrajnych pH pozwoliłyby na częściowe potwierdzenie hipotezy źródła pochodzenia pików.

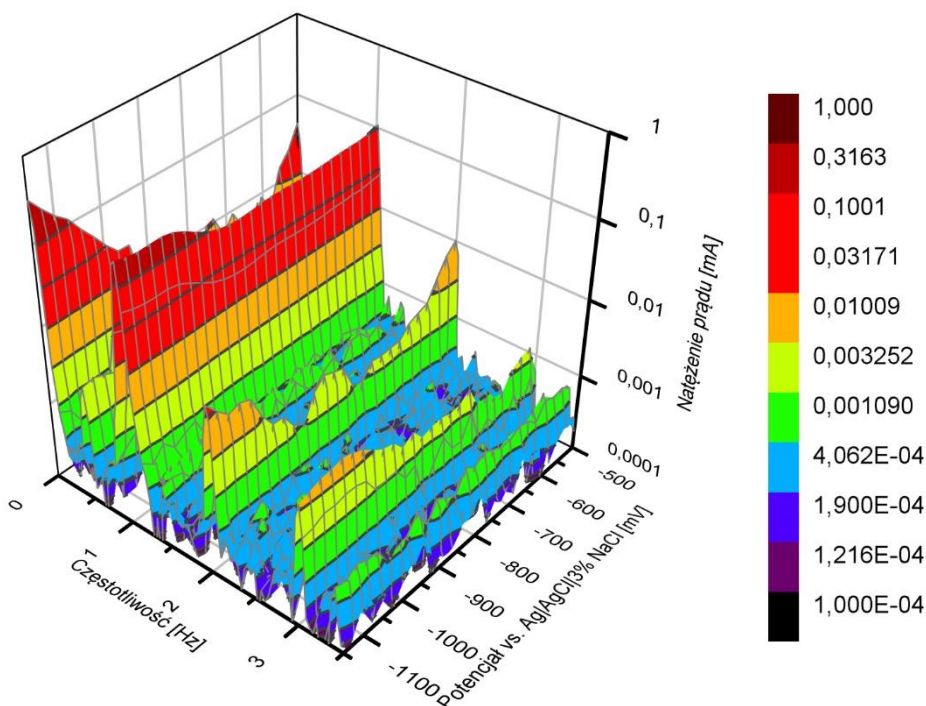
Stężenie jonów hydroniowych było regulowane poprzez dodatek kwasu siarkowego (VI) do 3% wodnego roztworu NaCl. Stężenie kwasu było kontrolowane pH-metrem o rozdzielczości 0,01 pH. Do każdego przebiegu sygnału pobudzenia sporządzany był nowy roztwór z dodatkiem kwasu. Dodatkowo sonda była każdorazowo myta w wodzie destylowanej. Odczyt był weryfikowany w dwóch roztworach buforowych o pH 4 i 7.

Próbki badano w zakresie potencjałów sygnału liniowo zmiennego od -500 mV do -1150 mV, względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Zastosowano sygnał pobudzenia o typie zgodnym z sygnałem przedstawionym na Rys. 19. Amplituda sygnału sinusoidalnego wynosiła 60 mV, częstotliwość 1 Hz, a szybkość przemieszczania liniowego 1 mV/s. Elektroda pracująca została wykonana ze stali konstrukcyjnej S235JR inkludowanej w żywicy epoksydowej, przedstawionej na Rys. 29. Amplitudowe spektrogramy STFT wyznaczono z zastosowaniem funkcji okienkującej Hanninga o szerokości 256.

Amplitudowe spektrogramy STFT odpowiedzi prądowej analizowanego układu zaprezentowano na Rys. 50 - Rys. 53.

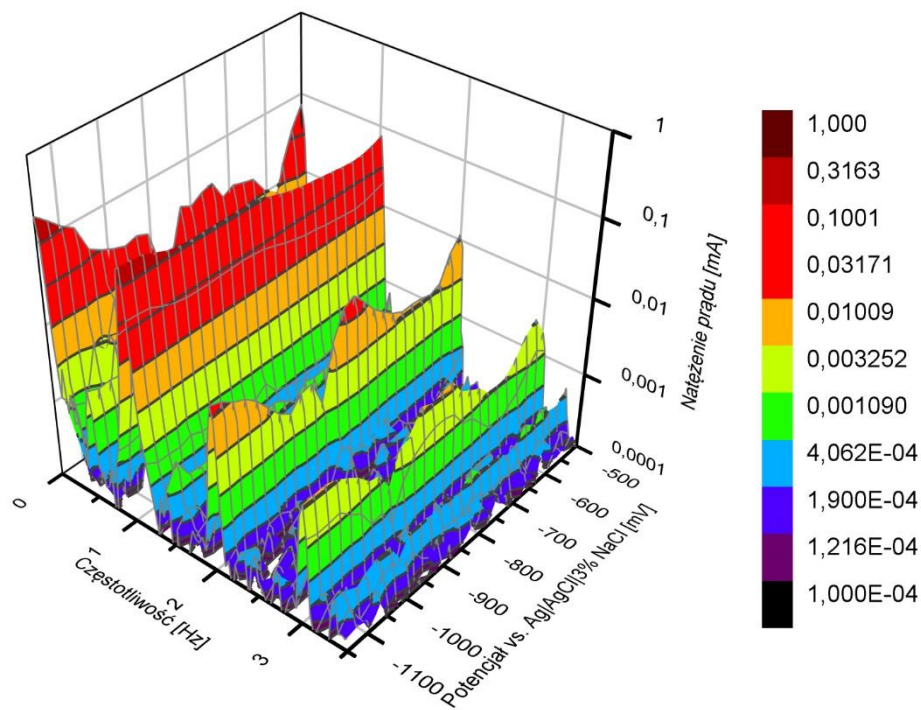


Rys. 50 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR, w środowisku o pH 3. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1Hz i amplitudzie 60 mV



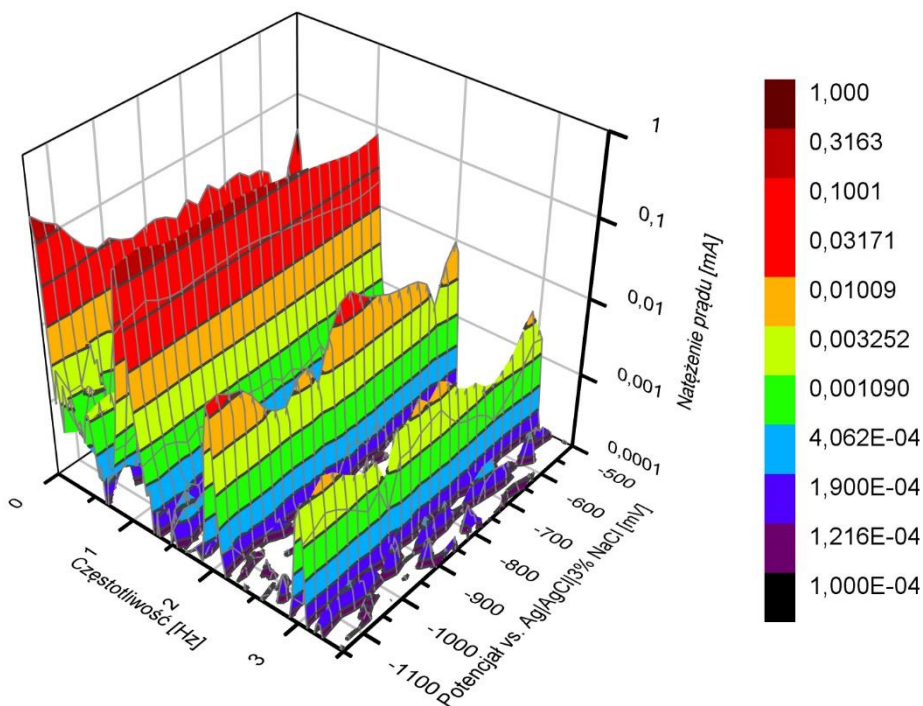
Rys. 51 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR, w środowisku o pH 5. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1Hz i amplitudzie 60 mV

Już pomiędzy spektrogramami STFT dla środowisk o pH 3 i 5 widać różnicę w wysokości pików na wykresach drugiej harmonicznej, występujących przy potencjale około -800 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Dla pH 3 pik ma kilkukrotnie mniejszą wartość. Niskie pH nie sprzyja pasywacji stali.



Rys. 52 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR, w środowisku o pH 7. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1Hz i amplitudzie 60 mV

Analogicznie dla pH 7 i 9 wysokości pików na wykresie drugiej harmonicznej jest zdecydowanie wyższa. Zestawienie wysokości pików drugiej harmonicznej dla wszystkich zbadanych pH przedstawiono w Tab. 8.



Rys. 53 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR, w środowisku o pH 9. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1Hz i amplitudzie 60 mV

Wraz ze wzrostem pH rośnie wysokość pików. Jest to najprawdopodobniej spowodowane powstawaniem bardziej rozbudowanej i stabilnej warstewki pasywnej, w trakcie polaryzacji anodowej. Wyższy odczyn pH sprzyja powstawaniu tlenków i wodorotlenków na powierzchni elektrody. Przepuszczalnie, odnotowany wzrost wartości pików drugiej harmonicznej w trakcie polaryzacji katodowej spowodowany jest większą ilością reagenta powstałego w trakcie roztwarzania elektrody.

Tab. 8 Zestawienie wysokości pików występujących na wykresie drugiej harmonicznej prądu płynącego przez celkę, przy potencjale około -800 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl

Odczyn pH	3	5	7	9
Wysokość pików [mA]	0,00318	0,0168	0,01733	0,0239

Również w środowiskach o różnym odczynie pH nie zauważono prognozowanego monotonicznego spadku natężenia prądu drugiej i trzeciej harmonicznej.

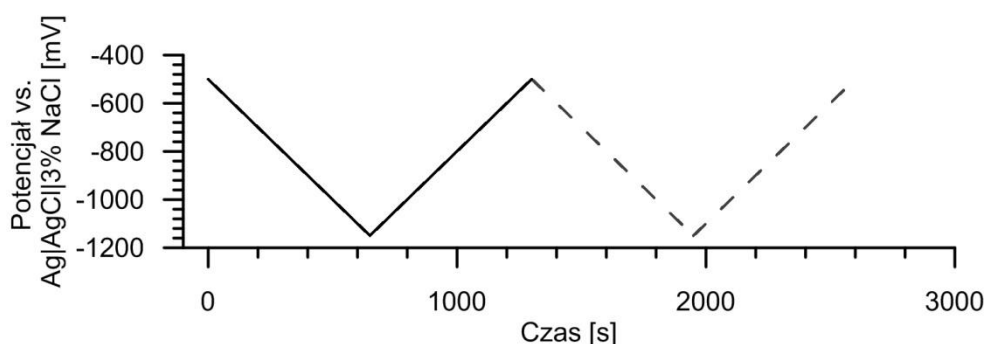
Analiza odpowiedzi harmonicznej w roztworze natlenionym i odtlenionym

Wyniki otrzymane w środowiskach o różnych pH zostały poddane dalszej weryfikacji. W tym celu zaproponowano zbadanie układu w środowisku silnie natlenionym oraz odtlenionym.

Usunięcie tlenu miałooby za zadanie wyeliminowanie procesów katodowych związanych z redukcją tlenu na elektrodzie oraz przeciwdziałanie powstaniu warstewki pasywnej na jej powierzchni. Dostarczenie nadmiaru tlenu miało za zadanie zintensyfikowanie procesów redukcji, aby ułatwić identyfikację cech charakterystycznych odpowiedzi prądowej pochodzących od reakcji redukcji tlenu lub tlenków i wodorotlenków.

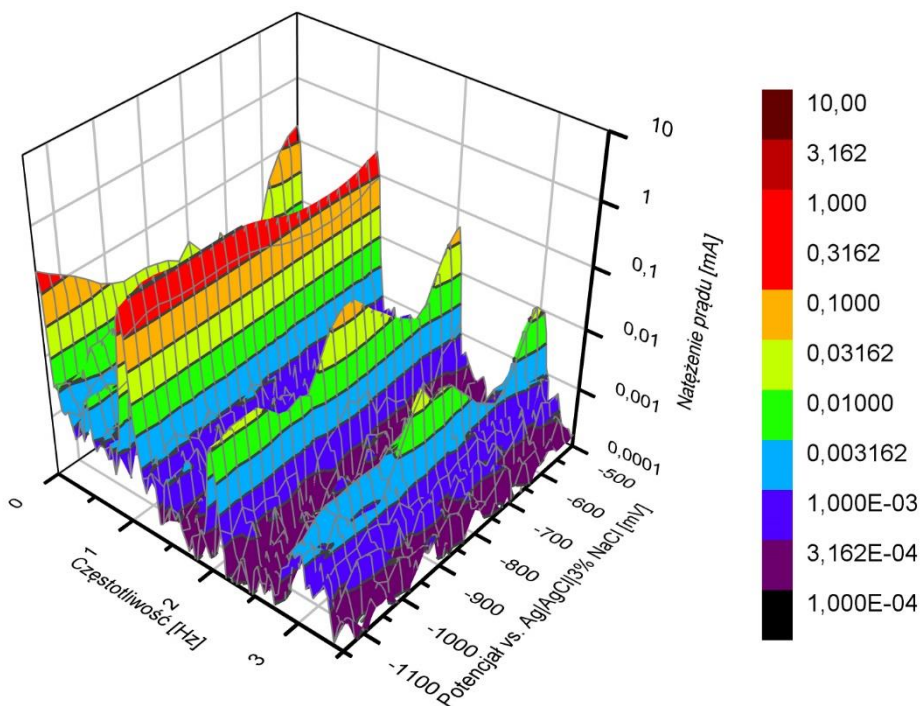
Celka elektrochemiczna została odtleniona poprzez mieszanie i przepuszczanie gazowego azotu. Szybkość przepływu azotu wynosiła ok. 30 mL/s. Analogicznie przeprowadzono natlenienie wody poprzez przepuszczenie przez roztwór gazowego tlenu. Szybkość przepływu tlenu wynosiła również 30 mL/s. Wykorzystano gazy techniczne o stopniu czystości większym niż 99,9 %. Elektrolit stanowił 3% wodny roztwór NaCl o pH zbliżonym do 7.

Parametry eksperymentu dobrano analogicznie do poprzednich badań. Sygnał pobudzenia był typu zgodnego z przedstawionym na Rys. 19, z tą różnicą, iż eksperyment miał charakter cykliczny. Początkowa wartość składowej liniowo zmiennej sygnału pobudzenia wynosiła -500 mV, a końcowa -1150 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Próbka następnie była polaryzowana ponownie. Składowa liniowo zmienna zawierała się w przedziale potencjałów od -1150 mV do -500 mV. Wykres składowej liniowo zmiennej przedstawiono na Rys. 54. Wszystkie inne parametry eksperymentu były zachowane. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia miała amplitudę 60 mV i częstotliwość 1 Hz. Szybkość przemiatania liniowego wynosiła 1 mV/s. Elektroda pracująca została wykonana ze stali konstrukcyjnej S235JR zatopionej w żywicy epoksydowej, jak na Rys. 29.



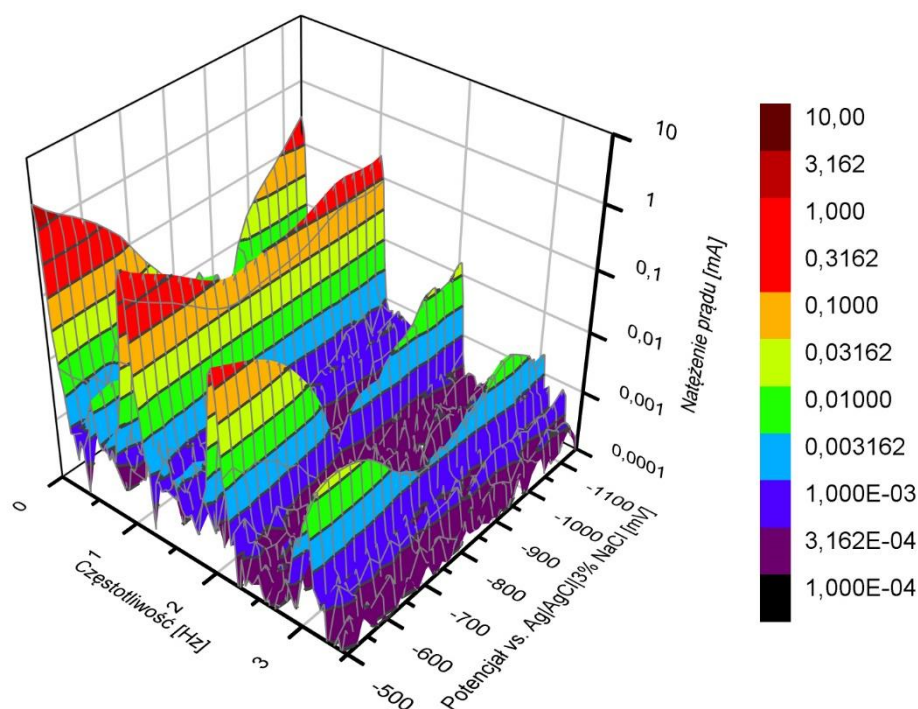
Rys. 54 Wykres składowej liniowo zmiennej sygnału pobudzenia w eksperymencie o charakterze cyklicznym

Spektrogramy STFT odpowiedzi prądowej elektrody w środowisku odtlenionym przedstawiono na Rys. 55 i Rys. 56. Do wykreślenia wszystkich spektrogramów zastosowano okno Hanninga o szerokości 256 próbek. W opisach rysunków uwzględniono opis numeru cyklu polaryzacji.



Rys. 55 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko odtlenione. Zakres badanych potencjałów od -500 do -1150 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Cykl pierwszy

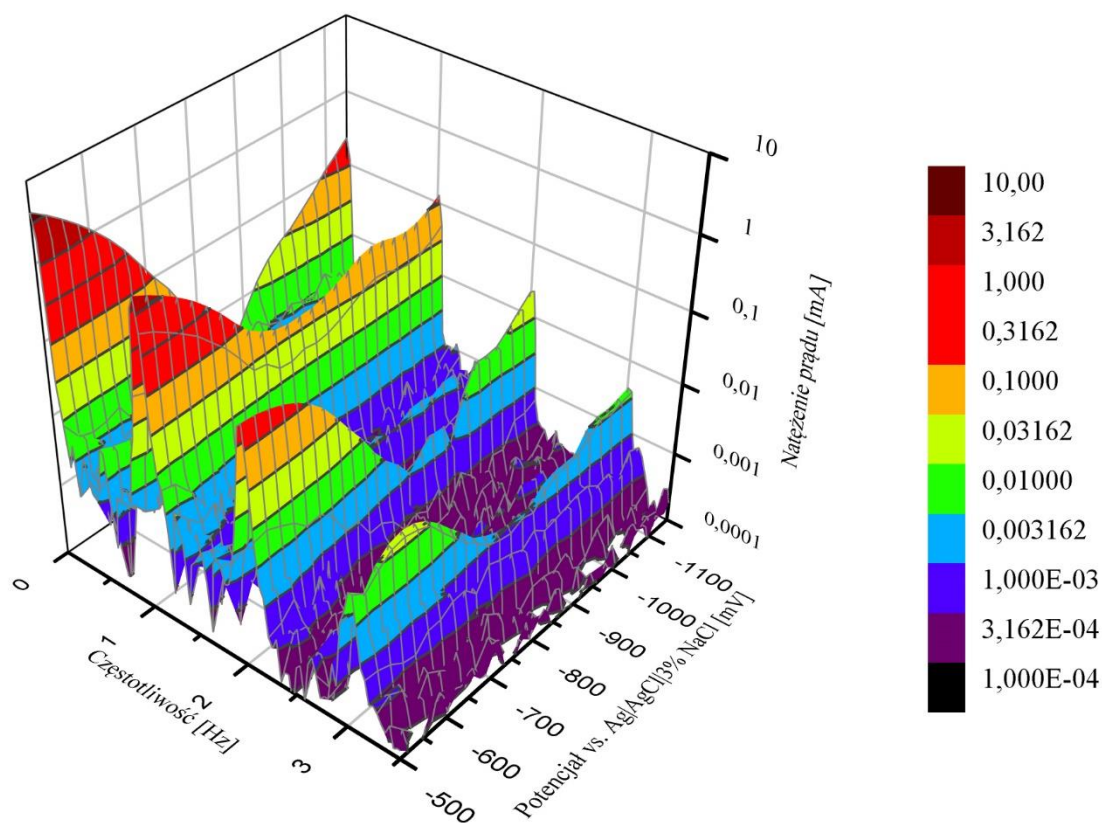
Po pierwszym cyklu polaryzacji widoczny jest charakterystyczny pik w przebiegu drugiej harmonicznej, który jest najprawdopodobniej spowodowany redukcją związków zawierających utlenione żelazo. Występuje on dla potencjału o wartości zbliżonej do -800 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Podwójny pik z dwoma lokalnymi maksimumami jest również widoczny w przebiegu trzeciej harmonicznej. Oznacza to, iż na powierzchni próbki zachodzą procesy redukcji związków zawierających w swojej strukturze utlenione żelazo. Zastanawiający jest fakt, iż w przebiegu składowej prądu stałego przy potencjale -800 mV nie ma przesłanek sugerujących, iż mogą występować lokalne maksima w wykresach wyższych harmonicznych. Dotyczy to zarówno środowiska odtlenionego jak i natlenionego. Znajduje to potwierdzenie na Rys. 63, na którym przedstawiono pochodną składowej stałej prądu w funkcji potencjału.



Rys. 56 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko odtlenione. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Cykl drugi

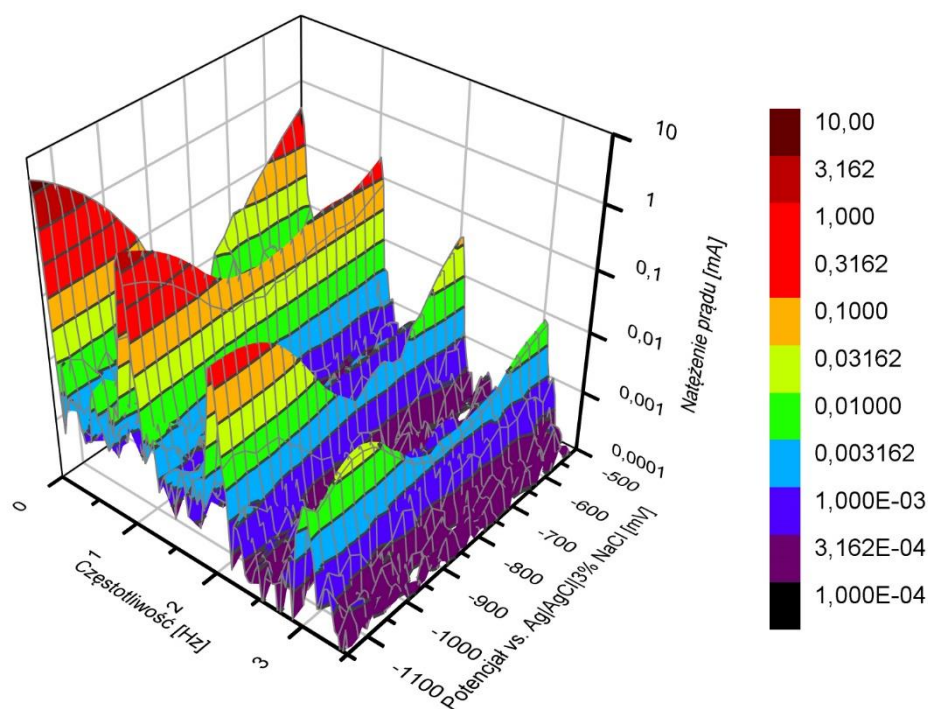
W drugim cyklu, lokalne maksimum wcześniej widoczne w przebiegu drugiej harmonicznej zniknęło. Podobnie, w przebiegu trzeciej harmonicznej obydwie maksima lokalne, wcześniej obecne przy potencjale próbki zbliżonym do -800 mV, nie są już widoczne. Świadczy to o usunięciu tlenu, bądź warstewki tlenkowo-wodorotlenkowej z powierzchni elektrody. Składowa stała sygnału odpowiedzi prądowej ma kształt litery V. Nie ma widocznego plateau związanego z dyfuzyjnym ograniczeniem reakcji redukcji tlenu, który został usunięty ze środowiska. Odpowiedź prądowa o kształcie litery V w półlogarytmicznym układzie odniesienia świadczy o aktywacyjnej kontroli reakcji elektrochemicznej.

Postanowiono przeprowadzić kolejną ekspozycję, na próbce pozbawionej warstewki pasywnej oraz zaadsorbowanego tlenu. Aby usunąć tlen i warstewkę pasywną, próbka była przez 10 minut utrzymywana w warunkach polaryzacji katodowej. Narzucono jej potencjał wynoszący -1150 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Następnie, przy zachowaniu parametrów poprzedniego eksperymentu przeprowadzono polaryzację cykliczną. W pierwszym cyklu, potencjał początkowy składowej liniowo zmiennej sygnału pobudzenia miał wartość -1150 mV, a potencjał końcowy -500 mV. Spektrogramy STFT odpowiedzi prądowej celki, wraz z numerem cyklu polaryzacji przedstawiono na Rys. 57 i Rys. 58.



Rys. 57 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko odtlenione, próbka zredukowana przez 10 minut przy potencjale -1150 mV względem Ag|AgCl|3% NaCl. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Cykl pierwszy

Już w pierwszym cyklu, w spektrogramie STFT odpowiedzi prądowej, nie zaobserwowano charakterystycznych pików, występujących przy potencjale około -800 mV,. Przebieg drugiej i trzeciej harmonicznej w pierwszym cyklu są niemalże identyczne, jak te przedstawione na Rys. 57, czyli w drugim cyklu poprzedniego eksperymentu (Rys. 56). Potencjał równowagowy reakcji roztwarzania stali przesunął się w kierunku bardziej ujemnym. Zmiana potencjału równowagowego wyniosła około -120 mV, od -580 mV do około -800 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl.

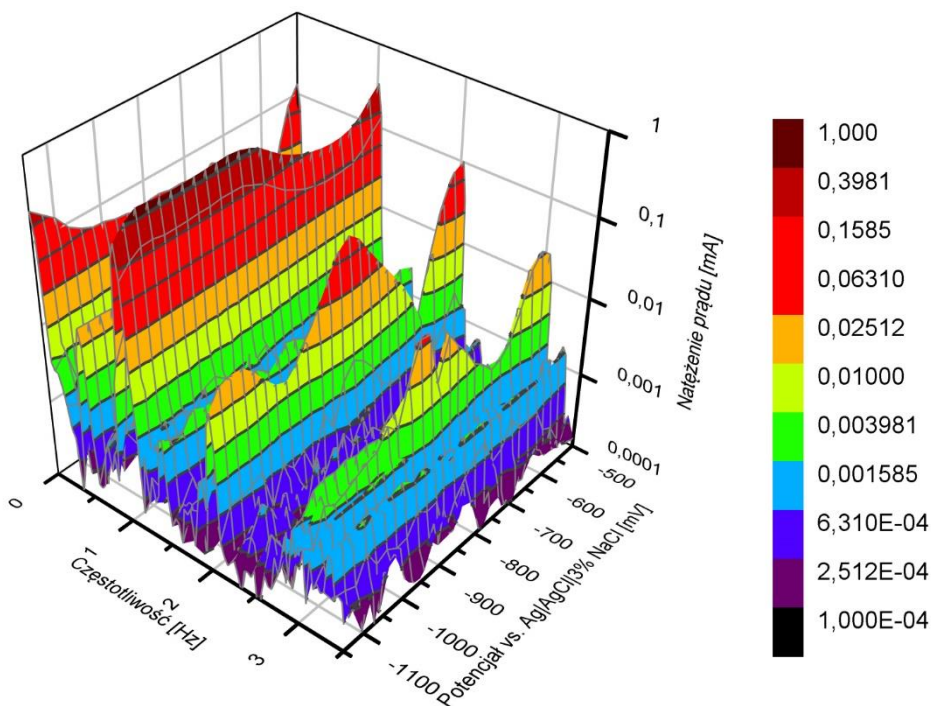


Rys. 58 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko odtlenione. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Cykl drugi

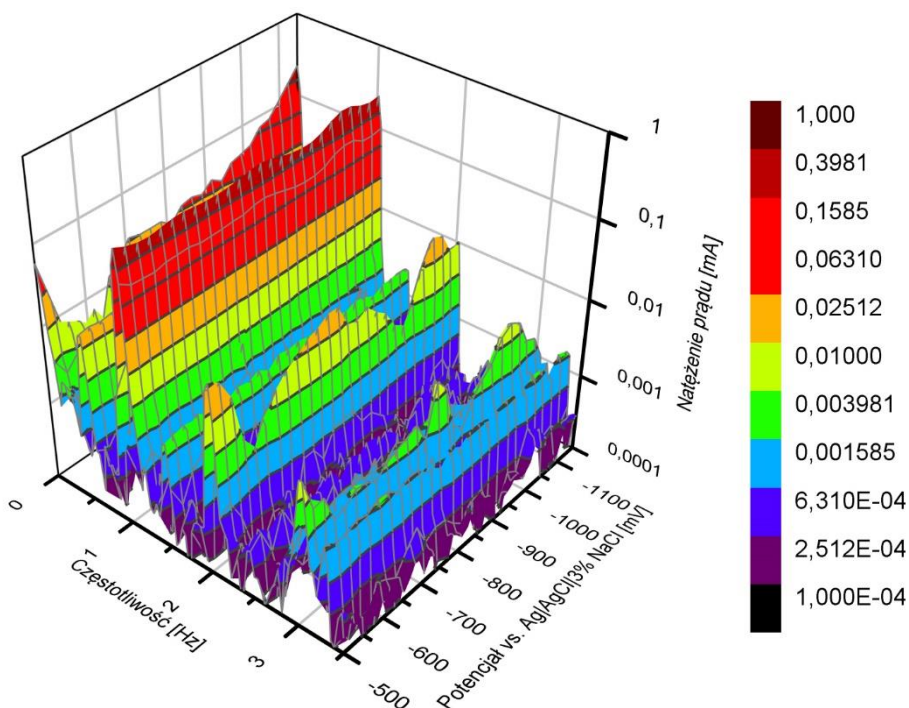
Podobnie, w drugim cyklu polaryzacji charakterystyczne piki w przebiegu drugiej i trzeciej harmonicznej nie występowały – Rys. 58. W kolejnych cyklach również nie były widoczne.

Spektrogramy odpowiedzi prądowej celki w środowisku silnie natlenionym przedstawiono na Rys. 59 oraz Rys. 60. Eksperyment także został przeprowadzony również w sposób cykliczny. Potencjał początkowy miał wartość -500 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl i ponownie był z liniową szybkością 1 mV/s obniżany do wartości -1150 mV.

Charakterystyczne lokalne maksima występujące przy potencjale -800 mV są bardzo dobrze widoczne. Porównując parametry piku występującego w przebiegu drugiej harmonicznej w środowisku natlenianym i bez dodatkowego tlenu (Rys. 52) zauważono, że pik widoczny w wykresie drugiej i trzeciej harmonicznej charakteryzuje się zdecydowanie wyższym maksimum. Próbką odniesienia była próbka eksponowana w środowisku o identycznym odczynie pH wynoszącym 7. Zebrane parametry maksimów lokalnych przedstawiono w Tab. 9.



Rys. 59 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko natlenione. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Cykl pierwszy



Rys. 60 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko natlenione. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Cykl drugi

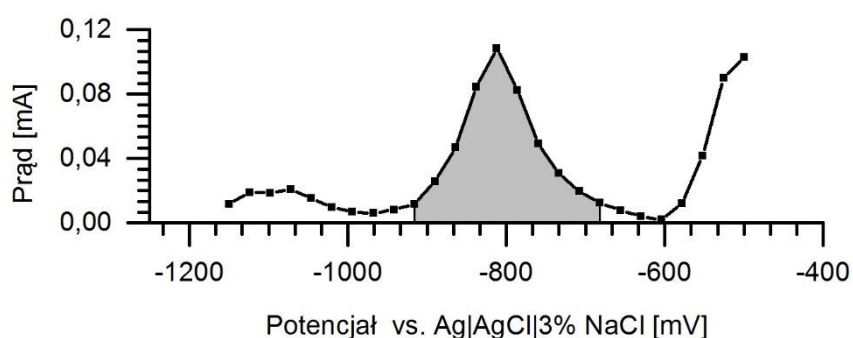
Przebieg drugiej harmonicznej sygnału odpowiedzi prądowej ze spektrogramu STFT przedstawionego na Rys. 59 zaprezentowano na Rys. 61. Kolorem szarym oznaczono powierzchnię pików. Linia bazowa odpowiada zerowemu natężeniu prądu. W pierwszym wersie Tab. 9 przedstawiono parametry oznaczonego kolorem szarym pików. Na Rys. 62 znajduje się wykres trzeciej harmonicznej, kolorem szarym oznaczono powierzchnię dwóch pików, których parametry zestawiono w czwartym wersie Tab. 9.

Tab. 9 Zestawienie parametrów lokalnych maksimum próbek w środowisku dodatkowo natlenianym i bez natleniania. Odczyn pH obydwu roztworów był równy 7

Opis pików	Położenie pików vs. Ag AgCl 3% NaCl [mV]	Wysokość pików [mA]	Powierzchnia pików [μ AV]	FWHM [mV]	Centroida vs. Ag AgCl 3% NaCl [mV]
Środowisko natlenione 2 harmoniczna 1 cykl	-812	0,095	11.30	98	-794
Środowisko natlenione 2 harmoniczna 2 cykl	-812	0,070	9.17	115	-795
Środowisko o naturalnym natlenieniu 2 harmoniczna	-798	0,017	1,92	95	-782
Środowisko natlenione 3 harmoniczna 1 cykl	-864	0,026	1,66	-61	-855
	-760	0,011	1,03	-64	-768
Środowisko natlenione 3 harmoniczna 2 cykl	-864	0,015	0,92	-60	-856
	-760	0,0079	0,95	-64	-748
Środowisko o naturalnym natlenieniu 2 harmoniczna	-852	0,00404	0,27	-65	-867
	-771	0,00419	0,36	-209	-776

Centroida to arytmetyczny środek wszystkich punktów figury. Jeśli analizowana figura, np. kształt pików, znajduje się w kilku komórkach potencjałowych, to centroida nie pokrywa się z położeniem węzła-komórki pików. Położenie pików dla wszystkich cykli drugiej i trzeciej harmonicznej jest zgodne. Uzyskano bardzo dobrą powtarzalność wyników. Centroida pików drugiej harmonicznej pierwszego cyklu różni się tylko o 12 mV względem położenia maksimum pików. Przesunięcie to świadczy o tym, iż pik nie ma pełnej symetrii. Wysokości pików drugiej harmonicznej w środowisku natlenionym dla pierwszego i drugiego cyklu mają bardzo zbliżoną

wartość. Różnica w wysokości pików może wynikać z przesunięcia rzeczywistego maksimum. Rozdzielczość potencjałowa wynosi 26 mV, a wartość natężenia prądu w węzle jest wartością uśrednioną po całej komórce. Większa wartość pików w pierwszym cyklu może być również uzasadniona występowaniem tlenu zaadsorbowanego na powierzchni elektrody. Ten tlen może być zużyty natychmiastowo i nie musi być dostarczany do powierzchni elektrody. Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku trzeciej harmonicznej. Nieduże rozbieżności w wysokości pików pierwszego i drugiego cyklu świadczą, iż tlen był skutecznie i szybko dostarczany do elektrody, a warstwa pasywna mogła się odbudować. Szerokość połowkowa pików FWHM (ang. Full Width at Half Maximum) jest nieznacznie większa dla drugiego cyklu polaryzacji.



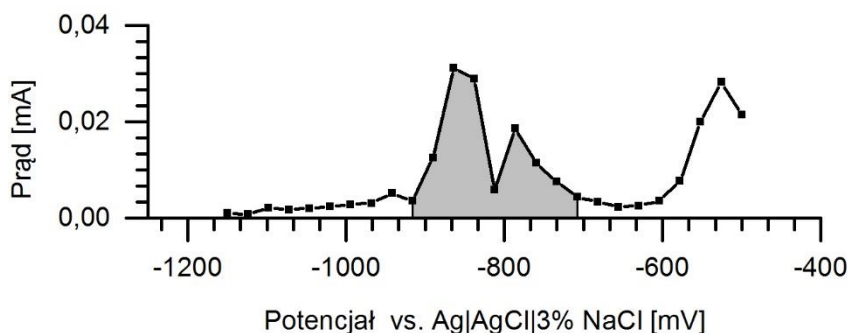
Rys. 61 Zależność drugiej harmonicznej od potencjału w środowisku natlenionym. Pierwszy cykl polaryzacji

Powierzchnia pików drugiej harmonicznej w środowisku natlenionym jest w przybliżeniu od 4,7 do 5,9 razy większa od powierzchni pików w środowisku o naturalnym natlenieniu. Wysokość pików jest odpowiednio od 2,7 do 3,6 wyższa.

Analogiczna sytuacja występuje w przypadku trzeciej harmonicznej. Położenie dwóch pików obserwowanych w przebiegu trzeciej harmonicznej dla pierwszego i drugiego cyklu są niemalże identyczne. Analizując położenie pików w środowiskach o różnym natlenieniu można zauważyć, iż ich położenie jest również praktycznie identyczne i różni się jedynie o 11-12 mV. Dotyczy to zarówno centroidy jak i komórki spektrogramu STFT, w której ten pik się znajduje. Ponownie, w środowisku naturalnie natlenionym piki występujące w przebiegu trzeciej harmonicznej cechują się mniejszą wartością maksimum, większą szerokością połowkową oraz mniejszą powierzchnią.

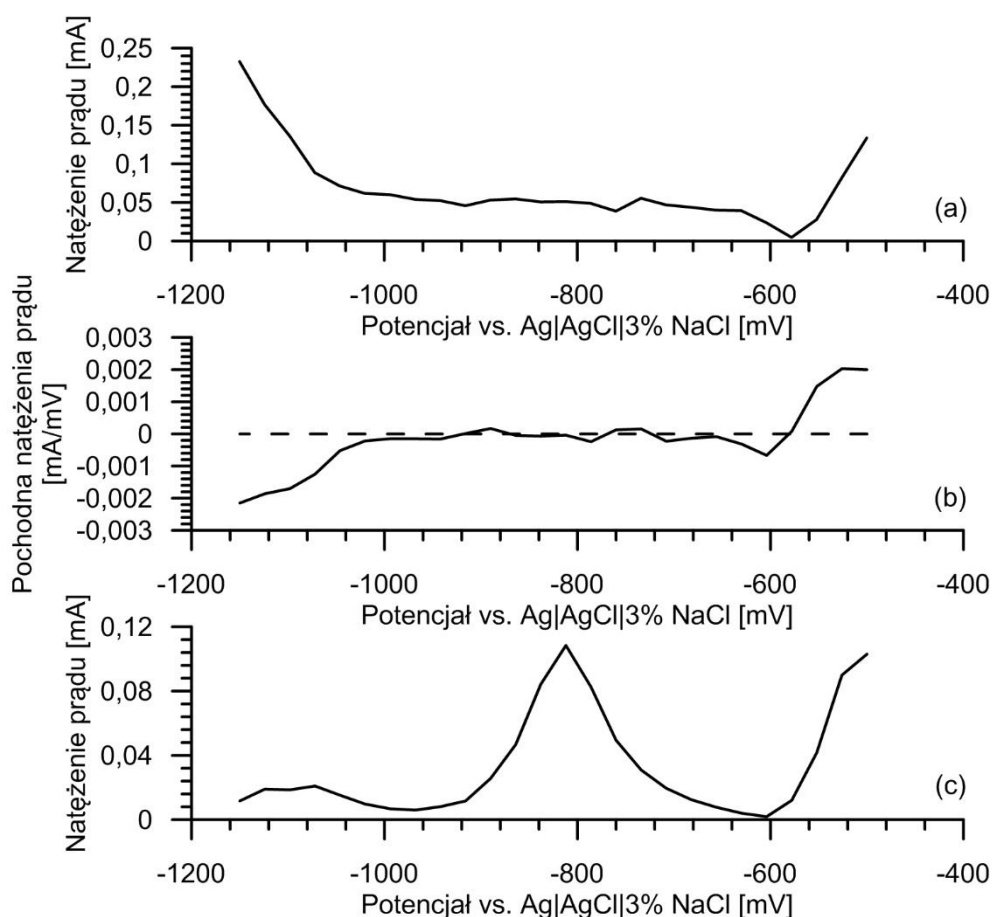
Biorąc pod uwagę kształt harmonicznych odpowiedzi prądowej układu w środowisku natlenionym i odtlenionym oraz różnice pomiędzy środowiskami o różnym natlenieniu można stwierdzić, iż charakterystyczne piki występujące w drugiej i trzeciej harmonicznej związane są z obecnością tlenu w środowisku. Od obecności tlenu uzależnione jest również występowanie tlenkowych i wodorotlenkowych warstw pasywnych na powierzchni stalowej elektrody. Głęboka polaryzacja katodowa w środowisku odtlenionym usuwa zarówno tlen jak i warstwy pasywne, co powoduje zanik charakterystycznych pików obserwowanych na spektrogramach STFT.

W środowisku natlenionym warstewka pasywna szybko się odbudowuje i pik jest widoczny również przy polaryzacji próbki od potencjałów odpowiadających głębokiej polaryzacji katodowej w kierunku anodowym.



Rys. 62 Zależność trzeciej harmonicznej w środowisku natlenionym od potencjału. Pierwszy cykl polaryzacji

Na Rys. 63 przedstawiono składową stałoprądową spektrogramu STFT zaprezentowanego na Rys. 59. Wykres pochodnej prądu stałego pozwala na lepszą lokalizację potencjału, przy którym następuje zmiana procesu determinującego szybkość reakcji elektrochemicznej zachodzącej na elektrodzie. Przy potencjale bliskim -650 mV względem Ag|AgCl|3\% NaCl pochodna prądu stałego zeruje się, co świadczy o możliwym wystąpieniu lokalnego minimum. Faktycznie, jest to potencjał równowagowy reakcji roztworzenia elektrody stalowej. Występowanie minimum lokalnego jest spowodowane równym co do wartości natężeniem prądu anodowego i katodowego przy potencjale równowagowym. Sumaryczne natężenie tych prądów wynosi zero. W zakresie potencjałów od około -660 mV do -1020 mV pochodna oscyluje w okolicach zera. Zerowa wartość pochodnej świadczy o tym, iż prąd w tym zakresie potencjałów nie ulega zmianie i jest w przybliżeniu stały. Od potencjału -1020 mV wartość pochodnej prądu staje się ujemna i malejąca. Potwierdza to wzrost wartości prądu stałego. Malejąca lub rosnąca wartość pochodnej świadczy, iż szybkość zmian prądu w funkcji potencjału rośnie. Reakcja przyspiesza wraz z obniżaniem potencjału. Jest to proces rozkładu wody z wydzieleniem wodoru. Maksimum pików występujących w drugiej harmonicznej przypada na zakres potencjałów, w którym pochodna prądu stałego ma wartość zbliżoną do zera. Maksimum to występuje przy potencjale, który może być utożsamiany z maksymalną szybkością redukcji związków tworzących warstewkę pasywną. Jest to obszar, przy którym mamy pewność, iż rozkład wody z wydzieleniem wodoru występuje z małą szybkością. Rozkład wody jest reakcją redukcji, dla której zakres potencjałów od -660 mV do -1020 mV odpowiada nadpotencjałowi anodowemu. Pik drugiej harmonicznej jest punktem charakterystycznym, który może posłużyć za punkt orientacyjny przy ustalaniu potencjału ochronnego dla materiałów wrażliwych na występowanie wodoru w środowisku pracy.



Rys. 63 Wykres komponenty stałoprądowej (a), jej pochodnej (b) oraz drugiej harmonicznej odpowiedzi prądowej elektrody (c) w środowisku natlenionym o pH 7

Wnioski

Eksperymenty przeprowadzono na układzie modelowym składającym się z diody oraz kondensatora, a także na elektrodzie wykonanej z typowego materiału konstrukcyjnego – stali gatunku S235JR, w środowisku symulującym wodę morską.

Metodą doświadczalną dobrano optymalne parametry eksperymentu, polegającego na obserwacji zmian drugiej i wyższych harmonicznych odpowiedzi prądowej celki elektrochemicznej, na sygnał pobudzenia o charakterze napięciowym. Sygnał pobudzenia składał się z sumy sygnału liniowo zmiennego oraz sinusoidalnego. Na podstawie analizy sygnału odpowiedzi układu modelowego przyjęto, iż optymalnym oknem czasowym jest okno Hanninga. Z wytypowanych częstotliwości pobudzenia sinusoidalnego częstotliwość 1Hz daje najlepszy stosunek energii drugiej i wyższych harmonicznych, do energii pierwszej harmonicznej. Szybkość zmian sygnału liniowego wynosiła 1 mV/s i była podyktowana zarówno danymi literaturowymi jak i ograniczeniem sprzętowym. Dla częstotliwości pobudzenia sinusoidalnego równego 1 Hz dobrano szerokość okna wynoszącą 256 próbek. Wątki wybór okna zapewnił satysfakcjonujący kompromis pomiędzy rozdzielczością potencjałową, a czasową.

Nie zaobserwowano oczekiwanego spadku prądu drugiej harmonicznej wraz z obniżaniem potencjału próbki. Nie ma zatem przesłanek do wysunięcia wniosków na temat szybkości reakcji anodowej w warunkach polaryzacji katodowej, wykorzystując analizę drugiej i wyższych harmonicznych prądu płynącego przez celkę.

W czasie badań zauważono charakterystyczny pik widoczny w przebiegu drugiej oraz trzeciej harmonicznej, obserwowany przy potencjale około -800 mV względem elektrody odniesienia Ag|AgCl|3% NaCl. Na podstawie badań literaturowych ustalono, iż pik związany jest z redukcją warstewki pasywnej żelaza. Wstępne badania charakterystyki pików w środowiskach o zróżnicowanym pH pozytywnie zweryfikowały tę hipotezę. Wraz ze zmianą pH na wyższe i wzrostem natlenienia w wodzie, wartość maksimum pików rosła. Kontynuując rozważania postanowiono przeprowadzić eksperyment w dwóch skrajnych środowiskach – całkowicie natlenionym i odtlenionym.

Doświadczenie przeprowadzone w środowisku natlenionym i odtlenionym wykonano w sposób cykliczny. Nawet w środowisku odtlenionym, wodorotlenki i tlenki żelaza nie były całkowicie usunięte. Dopiero redukcja próbki przy potencjale -1150 mV pozwoliła na eliminację pików związanego z występowaniem warstwy pasywnej na powierzchni próbki. Zjawisko to było widoczne już w pierwszym cyklu polaryzacji. Obserwacje te zostały potwierdzone poprzez porównanie pików drugiej i trzeciej harmonicznej w środowisku o naturalnym natlenieniu oraz w środowisku nasyconym tlenem. W środowisku nasyconym tlenem wysokość i moc pików obserwowanego na wykresie drugiej harmonicznej, przy potencjale zbliżonym do -800 mV, jest kilkakrotnie wyższa. Analogiczne obserwacje dotyczą podwójnego pików obserwowanego na wykresie trzeciej harmonicznej. W środowisku natlenionym wysokość pików i ich moc jest słabo zależna od cyklu.

Wnioskiem o potencjalnym zastosowaniu praktycznym jest fakt, iż minimum obserwowane w przebiegu drugiej harmonicznej przy potencjałach od -950 do -975 mV jest łatwiej obserwowalne niż widoczny i charakterystyczny wzrost prądu stałego, przy niższych potencjałach. Wzrost składowej stałej wraz z obniżaniem potencjału związany jest z rozkładem wody z wydzieleniem wodoru. Obserwacja monotoniczności i drugiej harmonicznej pozwoliłaby na upewnienie się, iż konstrukcja stalowa nie jest zagrożona nadmierną ochroną katodową. Potencjał, przy którym występuje pik w wykresie drugiej i trzeciej harmonicznej jest zjawiskiem charakterystycznym – w przebiegu składowej stałej nie występują takie elementy. Potencjał, przy którym następuje zmiana znaku pochodnej prądu stałego obserwowanego w spektrogramie STFT odpowiada potencjałowi zmiany monotoniczności drugiej harmonicznej. Niektóre materiały są wyjątkowo podatne na kruchość wodorową. Są to w szczególności stale o podwyższonej wytrzymałości, z których wykonuje się newralgiczne elementy np. złącza czy rury ze szwem.

Jednoznaczna identyfikacja procesu zachodzącego przy potencjale około -800 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl wymagałaby zastosowania technik takich jak

rentgenografia strukturalna w sprzężeniu ze stosowaną elektrochemiczną aparaturą pomiarową. Jako że poczynione obserwacje są ubocznym efektem weryfikacji hipotezy o możliwości zastosowania analizy harmonicznego prądu polaryzacji katodowej do oceny skuteczności ochrony katodowej, nie przeprowadzono dalszych badań.

OMÓWIENIE DOROBKU NAUKOWEGO W KONTEKŚCIE OCHRONY KATODOWEJ

W następujących rozdziałach chciałbym przedstawić swój dorobek. W czasie studium doktoranckiego wykonywałem różne badania i prace związane z tematyką ochrony katodowej. Dzięki pracy w zespołach przygotowujących publikacje naukowe oraz będąc głównym autorem niektórych prac miałem okazję zdobyć cenne doświadczenia, rozszerzyć umiejętności techniczne oraz edytorskie. Publikacje, których jestem współautorem były drukowane w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej - ISI Master Journal List. Poniżej zaprezentowano streszczenie prac wydanych w oryginale w języku angielskim. Streszczenia uzupełniono o niepublikowane wyniki pomiarów i obliczenia. Wszystkie omówione publikacje zostały zamieszczone w załącznikach do manuskryptu.

Formacja osadów katodowych na stali w wodach morza Bałtyckiego

Publikacja pod tytułem "Study of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in Baltic sea water" została wydana w czasopiśmie *Anti-corrosion Methods and Materials* w 2013 roku [59]. Pięcioletni współczynnik Impact Factor czasopisma wynosi 0,497, czasopismo znajduje się w czwartym kwartylu dziedziny „metallurgy & metallurgical engineering”.

Kluczowym czynnikiem wpływającym na wielkość zapotrzebowania na prąd ochrony katodowej jest stan powierzchni chronionej konstrukcji. Gęstość prądu ochronnego niezbędnego do spolaryzowania konstrukcji zależy od ilości tlenu na powierzchni elektrody. Ilość depolaryzatora na powierzchni elektrody jest funkcją jego stężenia oraz szybkości dyfuzji w elektrolicie. Powłoki ochronne czy porowate nieprzewodzące, warstwy na powierzchni elektrody w znaczący sposób spowalniają szybkość dyfuzji depolaryzatora do aktywnej metalicznej elektrody. Jednym z efektów ubocznych ochrony katodowej jest powstawanie osadów na powierzchni chronionych struktur. Rozwój tych struktur ma korzystny wpływ na wielkość zapotrzebowania na prąd ochronny i powoduje jego zmniejszenie. Uwzględnienie tego zjawiska w projektach umożliwia optymalny dobór ilości materiału anodowego lub mocy stacji ochrony katodowej. Takie podejście pozwala na obniżenie kosztów instalacji ochrony katodowej oraz jej eksploatacji, jak również pozwala dokładniej prognozować żywotność anod galwanicznych.

Powstające osady katodowe to przeważnie polimorficzny węgiel wapnia CaCO_3 - kalcyt i aragonit oraz wodorotlenek magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - brucyt [60]. Powstające w reakcji katodowej jony hydroksylowe sprzyjają wytrącaniu się wodorotlenku magnezu oraz przesunięciu równowagi reakcji dysocjacji wodorowęglanów w kierunku powstawania anionów węglanowych. Wytrącanie węglanów wapnia zachodzi przy pH wyższym niż 7,5 [61]. Powstawanie osadów katodowych jest dobrze poznanym zjawiskiem, jednak brakuje szczegółowych danych dla Bałtyku, które byłyby użyteczne dla projektantów systemów ochrony katodowej. Morze Bałtyckie jest stosunkowo mało zasolonym morzem, około 1%, w stosunku do oceanów charakteryzujących się zasoleniem około

3,5%. Różnica w zasoleniu jest znaczna. Ma to również wpływ na inne parametry wody np. jej natlenienie.

Eksperymenty przeprowadzono w wodzie bałtyckiej oraz w 1% roztworze wodnym NaCl. Elektrody wykonane ze stali konstrukcyjnej S235JR o powierzchni $19,6 \text{ mm}^2$, wypolerowano papierem ściernym o gradacji od 200 do 2000. Ekspozycja trwała przez 25 dni. Potencjał elektrody był utrzymywany przez potencjostat GAMRY 600 w zakresie potencjałów ochronnych według PN EN 12473 [16] i wynosił 150 mV względem elektrody cynkowej. W czasie doświadczenia mierzony był zarówno prąd jak i potencjał elektrody w celu wyznaczenia rezystancji badanego obwodu. Stan powierzchni próbek był monitorowany z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych AFM (ang. Atomic Force Microscopy). Badania przeprowadzono w trzech trybach – w trybie dwuwymiarowego obrazowania powierzchni, profilu wysokościowego oraz pomiaru rozptyłu prądu. Powierzchnia próbki po eksperymencie została również zobrazowana przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (ang. Scanning Electron Microscopy). Skład pierwiastkowy powstałych osadów został następnie ustalony metodą spektroskopii z dyspersją energii EDX (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Potwierdzono, iż próbki eksponowane w wodzie bałtyckiej charakteryzowały się spadkiem zapotrzebowania na prąd ochrony katodowej w czasie ekspozycji. Gęstość prądu ochronnego zmalała z $0,8 \text{ A/m}^2$ do $0,05 \text{ A/m}^2$ dla próbek eksponowanych w wodzie bałtyckiej. W obliczeniach inżynierskich, zapotrzebowanie prądowe dla gołej stali w środowisku stojącej wody morskiej przyjmuje się na poziomie około $0,1 \text{ A/m}^2$. Powstałe osady pozwalają na dwukrotne zredukowanie zapotrzebowania na prąd ochronny. Końcowa rezystancja obwodu wynosiła ok. $1,6 \text{ M}\Omega$. W 1% roztworze NaCl gęstość prądu ochronnego zmalała pierwszego dnia z $0,8 \text{ A/m}^2$ do około $0,3\text{-}0,45 \text{ A/m}^2$ i utrzymywała się w tym przedziale przez pozostały czas trwania eksperymentu. Rezystancja obwodu w czasie trwania ekspozycji nieznacznie wzrosła, tylko do ok. $200 \text{ k}\Omega$. W roztworze NaCl nie powstały widoczne warstwy osadów, które miałyby charakter ochronny.

Badania próbki techniką AFM przed ekspozycją ujawniły widoczne rysy, powstałe po polerowaniu. Maksymalna różnica pomiędzy szczytami a dolinami w profilu powierzchni wynosiła tylko 70 nm. Już po 4 godzinach ekspozycji w wodzie bałtyckiej na powierzchni próbki powstały pierwsze osady katodowe o wysokości dochodzącej do 700 nm. Po 25 dniach widoczne były osady o charakterystycznym kształcie 'kalafiora', który jest przypisywany aragonitowi – CaCO_3 . Mierzone różnice wysokości osiągnęły ponad $1,8 \text{ }\mu\text{m}$ [62]. W trybie pomiaru rozptyłu prądu natężenie prądu spadło z maksymalnie 100 pA przed ekspozycją do 6 pA. Obrazowanie techniką SEM daje zgodne wyniki z mikroskopią AFM. Pod mikroskopem AFM dobrze widoczne są struktury aragonitu. Próbka wykazała tzw. efekt ładowania się - świecenia się, który jest charakterystyczny dla próbek słabo lub nieprzewodzących. Świecenie jest spowodowane przez gromadzące się na powierzchni elektrony. Badanie składu pierwiastkowego wykazało, iż osady składają się w większości z pierwiastków takich jak węgiel, wapń i tlen. Niestety nie było

możliwości przeprowadzenia badań techniką dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD (ang. X-ray Diffraction) w celu jednoznacznej identyfikacji struktury krystalograficznej osadów.

Wykazano, iż w wodzie bałtyckiej możliwe jest powstawanie osadów katodowych o charakterze ochronnym. Względem konstrukcji niepokrytej osadami, zapotrzebowanie na prąd ochronny było zmniejszone od sześciu do dziewięciu razy. Zjawisko zostało opisane w sposób ilościowy i może być wykorzystane w obliczeniach inżynierskich dla stalowych konstrukcji typu offshore. Nieuwzględnienie tworzenia się osadów katodowych w projekcie może znacząco zwiększyć koszt materiału anodowego lub konstrukcji stacji ochrony katodowej o nadmiernej mocy.

Agresywność wody morskiej w wodach Zatoki Gdańskiej

Publikacja o tytule „Influence of water salinity on corrosion risk—the case of the southern Baltic Sea coast” ukazała się w czasopiśmie Environmental Monitoring and Assessment w 2014 roku [63]. Pięcioletni współczynnik Impact Factor czasopisma wynosi 1,918, czasopismo znajduje się w drugim kwartylu z dziedziny „environmental sciences”.

Obszar Zatoki Gdańskiej odgrywa wyjątkowo ważną rolę w Polskiej gospodarce morskiej. Znajdujący się na południu zatoki Gdańsk posiada tysiącletnią historię, ściśle związaną z morzem. Z kolei Gdynia, położona na północ od Gdańska, w okresie międzywojennym była jedynym portem handlowym i wojennym II Rzeczypospolitej Polskiej [64,65]. W roku 2007 szacowano, iż sektor przemysłu morskiego to około 6400 firm. Ilość samych przedsiębiorstw konstrukcyjnych i remontowych oszacowano na przynajmniej 4000, zatrudniających ponad 41000 pracowników. Ewidentnie posiadają potencjał na dalszy, szybki rozwój [66]. Sopot znajdujący się pomiędzy Gdynią i Gdańskiem nie posiada rozwiniętej infrastruktury przemysłowej, ale za to stanowi ważny ośrodek turystyczny i sanatoryjny.

Na terenie Gdańska i Gdyni znajduje się wiele ośrodków o kluczowym znaczeniu dla Polskiej gospodarki morskiej. Wybrane ważniejsze przedsiębiorstwa to przykładowo:

- Stocznia Gdańsk S.A. – firma stoczniowa.
- Remontowa Holding S.A. – firma stoczniowa.
- Crist S.A. – firma stoczniowa.
- Nauta S.A. – firma stoczniowa.
- Naftoport Sp. Z o. o. – firma przeładunkowa ropy naftowej.
- DCT Gdańsk S.A. - głębokowodny terminal kontenerowy.
- Port Gdańsk – port w Gdańsku.
- Siarkopol Gdańsk S.A. – firma przeładunkowa siarki.
- BCT Bałtycki Terminal Kontenerowy Gdynia – terminal kontenerowy w Gdyni.
- Port Gdynia S.A. – port w Gdyni.

- Stocznia Marynarki Wojennej S.A. – stocznia w Gdyni.
- Port wojenny Gdynia – baza polskiej Floty wraz z Centrum Operacji Morskich, Dowództwo Komponentu Morskiego.

Wszystkie wymienione firmy posiadają infrastrukturę pracującą w środowisku morskim, przemysłowym i w zanurzeniu. Są to środowiska o najwyższej klasie korozyjności. Takie przedsiębiorstwa powinny posiadać odpowiednie procedury zarządzania korozją. Aby skutecznie zaplanować eksploatację konstrukcji, przyjąć odpowiednie projektowe naddatki korozyjne należy przede wszystkim posiadać wiedzę na temat lokalnej agresywności środowiska. Znajomość średnich szybkości korozji w danym obszarze umożliwia również weryfikację danych projektowych np. ustalenie czy mierzone zmiany grubości korodujących elementów są wyższe niż przewidywane.

Na agresywność korozyjną wody wpływa wiele współzależnych czynników. W opisywanej publikacji założono przeprowadzenie badania szybkości korozji stali konstrukcyjnej w wodzie morskiej oraz wykonanie pomiarów kilku wybranych parametrów fizykochemicznych wody. Wybrano 27 punktów pomiarowych w obrębie Zatoki Gdańskiej na odcinku Gdańsk Sobieszewo – Gdynia Nabrzeże Francuskie.

Zmierzono następujące parametry wody morskiej:

- Temperatura [$^{\circ}\text{C}$].
- Odczyn pH.
- Stężenie tlenu [mg/dm^3].
- Rezystywność wody [Ωm] / konduktywność [$\mu\text{S}/\text{m}$].
- Zawartość stałych związków rozpuszczonych TDS (ang. Total Dissolved Solids) [ppm].
- Zasolenie [‰].

Temperatura wody wpływa nie tylko na szybkość reakcji elektrochemicznych, ale również na parametry fizykochemiczne wody, takie jak zasolenie oraz rozpuszczalność tlenu. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta konduktywność elektrolitów. Im temperatura elektrolitu jest wyższa tym jony mają wyższą ruchliwość, czego efektem jest wzrost przewodnictwa roztworu. Temperaturowy współczynnik zmiany przewodnictwa elektrolitów przeważnie mieści się w zakresie 1-3 $\%/^{\circ}\text{C}$ [67]. Ponadto ze wzrostem temperatury rośnie rozpuszczalność soli. W konsekwencji przewodnictwa i rozpuszczalności soli przyspiesza szybkość korozji. W środowisku wodnym korozja przeważnie przebiega z kontrolą dyfuzyjną. Czynnikiem limitującym szybkość korozji jest ilość rozpuszczonego tlenu i jego szybkość dyfuzji do powierzchni elektrody. Wraz ze wzrostem temperatury maleje rozpuszczalność tlenu w wodzie, korzystnie wpływając na obniżenie szybkości korozji. Dodatkowo na rozpuszczalność tlenu w wodzie wpływa również zasolenie, ciśnienie atmosferyczne oraz aktywności biologiczna [68].

Zawartość tlenu odgrywa kluczową rolę, gdyż limituje szybkość reakcji katodowej. Obszary zwilżane wodą i pokryte filmem wodnym np. w strefie falowania, czy w strefie oddziaływania prądów morskich wykazują znacznie większą szybkość korozji ze względu na ułatwiony transport tlenu do powierzchni elektrody.

Wysoka rezystywność wody wpływa korzystnie na szybkość korozji. W dwóch ogniwach korozyjnych o takiej samej sile elektromotorycznej wyższy prąd korozyjny popłynie w tym, znajdującym się w środowisku o niższej rezystywności. Ta charakterystyka środowiska ma szczególnie duże znaczenie w przypadku występowania stężeniowych makro ogniw korozyjnych. Rezystywność otoczenia wpływa również na charakter zaatakowania korozyjnego – niskie rezystywności środowiska promują korozję zlokalizowaną, a wysokie ogólną.

Aktywność jonów hydroniowych w zakresie zbliżonym do neutralnego nie ma dużego wpływu na szybkość korozji. Obniżenie pH może skutkować przyspieszeniem korozji lub ewentualną kruchością wodorową stopów stali o podwyższonej wytrzymałości. Indeks pH jest ważny z punktu widzenia środowiskowego i stanowi cenną informację na temat ilości rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla [69].

Zawartość stałych związków rozpuszczonych w wodzie pozwala na jej klasyfikację na: wodę słodką ($TDS \leq 1500$), braciczną ($1500 < TDS \leq 5000$) i słoną ($TDS > 5000$) [70]. Zasolenie jest ściśle związane z przewodnictwem elektrolitu. W roztworach to jony są nośnikami ładunku elektrycznego. Ponadto niektóre jony, w szczególności Cl^- , destabilizują warstewki pasywne chroniące metale przed korozją.

Analizę wybranych parametrów wykonano w maju 2013 roku. Do badań wykorzystano miernik firmy Hanna Instruments - Hanna HI 9828 meter. Miernik wyposażono w szklaną sondę do pomiaru pH o rozdzielczości 0,01 pH. Oznaczenie zawartości rozpuszczonego tlenu wykonano przy pomocy sondy ze srebrną katodą i cynkową anodą. Rozdzielczość pomiarów zawartości rozpuszczonego tlenu wynosiła 0,01 mg/l. Do określenia poziomu zasolenia, rezystywności oraz zawartości stałych związków rozpuszczonych wykorzystano sondę ze stali nierdzewnej AISI 316 o rozdzielczości odpowiednio 0,01 PSU (ang. Practical Salinity Unit), 1 $\mu S/cm$ i 1 mg/l. Sondę zanurzono na głębokości 0,5m około 5m od linii brzegowej lub konstrukcji, na której były one wykonywane. Pomiaru rozpoczynano po 5 minutach od umieszczenia sondy w wodzie, wykonywano 10 odczytów sondy w odstępach czasu równych 30s. Do prezentacji i obróbki wyników przyjęto średnią arytmetyczną z otrzymanych wyników.

Przygotowano kupony stalowe ze stali S235JR o wymiarach 100x50x2 mm. Kupony zostały zgrubnie wypiąskowane do stanu powierzchni Sa 1 według normy PN EN ISO 8501-1 [71]. Na każdą pobraną próbkę wody przygotowano trzy kupony, każdy kupon był eksponowany w osobnym zbiorniku. Analiza trwała dwa miesiące w temperaturze pokojowej, w niemieszanej wodzie morskiej pobranej we wszystkich 27 wybranych punktach pomiarowych.

Po ekspozycji próbki zostały oczyszczone w 10 % roztworze kwasu solnego z dodatkiem 9 g/l urotropiny – inhibitora korozji. Następnie po oczyszczeniu i osuszeniu zważono je wadze analitycznej o rozdzielczości 0,0001 g. Szybkość korozji została przeliczona na jednostkę mm/rok.

Wyniki przedstawiono w formie tabelarycznej. Przygotowano mapy z wyznaczonymi izoliniami dla mierzonych parametrów. Do obliczenia położenia izolinii wykorzystano metodę Sheparda. Współrzędne na mapach przedstawiono w systemie NAD83.

Analizując otrzymane wyniki pomiarowe ustalono, że zasolenie jest najmniejsze w okolicy Wyspy Sobieszewskiej, przy ujściu przekopu Wisły, co wyjaśnia fakt, iż jest ona nośnikiem wody słodkiej. Zmierzone zasolenie wody morskiej w pobliżu mniejszych cieków wodnych również było niższe. Im dalej od brzegu tym wyliczony gradient zasolenia jest mniejszy. Im dalej w kierunku północnym tym zasolenie było wyższe – najwyższe zasolenie odnotowano w okolicach Gdyni. Analogicznie, zawartość rozpuszczonych związków stałych i rezystywność wody jest największa w Gdyni. Najmniejsza rezystywność oraz największa zawartość związków stałych odnotowano w północnej części mapy w okolicach Gdyni. Pomiarów tych trzech parametrów – zasolenia, rezystywności i TDS wykonywano tą samą sondą. Zgodnie z danymi przedstawionymi w Tabeli 10 TDS, rezystywność i zasolenie wykazują jednostkową korelację. Jest to efekt przeliczenia tego samego sygnału z sondy na wartości różnych parametrów wody.

Tab. 10 Tabela współczynników korelacji Pearsona dla TDS, rezystywności i zasolenia

	Przewodnictwo	Rezystywność	TDS
Przewodnictwo	1,00		
Rezystywność	1,00	1,00	
TDS	1,00	1,00	1,00

Zmierzone pH wahało się w granicach 8-9 i są to wartości zgodne z danymi literaturowymi. Jedynie dwa punkty pomiarowe wykazały odchylenia od tych wartości. Odczyn pH w okolicy Gdyni Orłowa był najwyższy i miał wartość 9,78. Przyczyną podwyższonej wartości pH może być ujście rzeki Kaczej do Zatoki Gdańskiej oraz osłonięty charakter zatoczki. Zanieczyszczona rzeka Kacza może stymulować aktywność biologiczną i wzrost pH. Odczyn pH wody o charakterze zbliżonym do neutralnego został zmierzony w Martwej Wiśle, indeks pH miał wartość 7,88.

Najniższą wartość natlenienia zmierzono w okolicy ujścia Wisły do Bałtyku – od 6,74 do 8,63 mg/l. Doniesienia o zanieczyszczeniu rzeki mogą potwierdzić te obserwacje. Wzmoczone życie bakteriologiczne może wpływać na większą konsumpcję tlenu i spadek jego zawartości w wodzie. W innych punktach pomiarowych zawartość tlenu była zgodna z literaturą i przyjmowała wartości w przedziale około 9-11 mg/l. Można stwierdzić, że woda w większości punktów pomiarowych była dobrze natleniona, blisko granicy rozpuszczalności tlenu w wodzie

morskiej wynoszącej 12,3 mg/l o temperaturze 5 °C, przewodnictwu wody równym 12000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i ciśnieniu atmosferycznym 1020 hPa [72].

Wyznaczone szybkości korozji zawierały się w przedziale od 0,035 do 0,11 mm/rok. Są to typowe wartości szybkości korozji w wodzie morskiej [73]. Najwyższą szybkość korozji wyznaczono dla próbek wody pobranych w ujścia Wisły. Sugeruje to, iż na szybkość korozji wpływ mogły mieć inne parametry niż te uwzględnione w pomiarach. Wyznaczona średnia szybkość korozji wyniosła 0,585 mm/rok, a mediana 0,550 mm/rok. Odchylenie standardowe szybkości korozji miało wartość 0,017 mm/rok. Zgodnie z Eurocode 3 [74], bez uwzględnienia niekorzystnych zmiennych warunków atmosferycznych, wyznaczona średnia szybkość korozji sugeruje stosowanie najwyższych naddatków korozyjnych odpowiadających konstrukcji w strefie oprysku wodą. Świadczy to o wysokiej agresywności środowiska. Dobrą praktyką inżynierską byłoby stosowanie dodatkowych zabezpieczeń korozyjnych, poza naddatkiem materiałowym, np. ochrony katodowej czy powłok malarskich.

Wyznaczone zostały współczynniki korelacji Pearsona szybkości korozji z innymi zmierzonymi parametrami wody (Tab. 11). Można zauważyć, iż szybkość korozji praktycznie nie jest skorelowana z pH. Szybkość korozji stali w zakresie pH bliskich neutralnym, a z takimi mamy do czynienia w całym badanym akwenie, jest słabo zależna od pH. W przypadku środowisk kwaśnych i bardzo silnie zasadowych szybkość korozji stali charakteryzuje się silną zależnością od pH. Współczynnik korelacji szybkości korozji z zasoleniem, rezystywnością i TDS odpowiada korelacji średniej. Korelowanie natlenienia z szybkością korozji nie jest miarodajne, gdyż kupony korozyjne były eksponowane w laboratorium. Nie mniej jednak pomiar natlenienia wody daje cenne informacje, gdyż umożliwia przewidywanie przyspieszenia lub zwolnienia korozji w wybranych punktach pomiarowych.

Tab. 11 Tabela korelacji szybkości korozji ze zmierzonymi parametrami fizykochemicznymi wody

	Natlenienie	Przewodnictwo	Rezystywność	TDS	Zasolenie	pH
Szybkość korozji	-0,21	0,55	0,57	0,55	-0,55	0,04

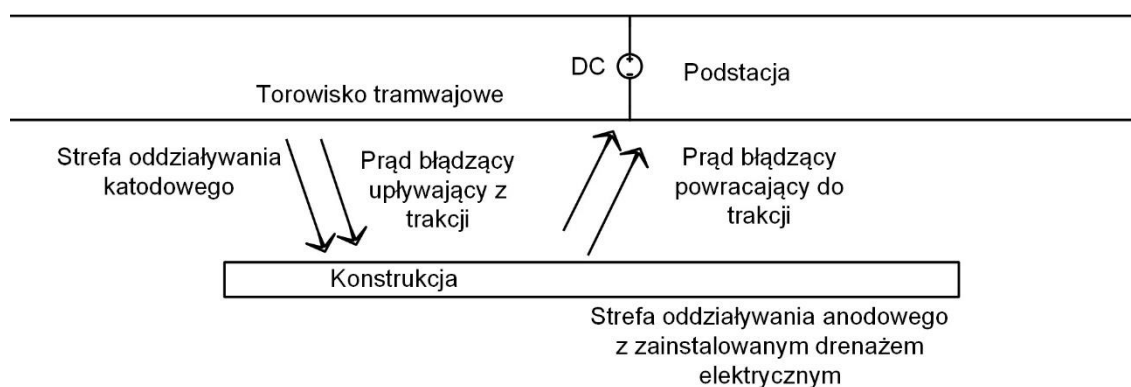
Uzyskane wyniki pozwoliły wyznaczyć średnie szybkości korozji dla próbek wody pobranych w różnych miejscach w obrębie Zatoki Gdańskiej. Zmierzono również wybrane parametry wody morskiej. Wyznaczone średnie szybkości korozji wskazują na wysokie zagrożenie korozyjne, sugerując stosowanie najwyższych naddatków korozyjnych dla konstrukcji stalowych. Rozrzut wyników pomiarowych uzasadnia celowość prowadzenia lokalnego monitoringu szybkości korozji. Największy rozwój infrastruktury morskiej w Polsce przypadł na lata 1950 – 1970. Stalowe elementy instalowane, bez zabezpieczeń antykorozyjnych, a jedynie z uwzględnieniem naddatków powinny być pod stałym nadzorem. Szeroko pojęty przemysł

związany z morzem będzie silnie rozwijany w najbliższych latach. W związku z tym o zabezpieczeniach przeciwkorozyjnych warto pomyśleć już teraz, na etapie projektowania [75,76].

Zagrożenie korozyjne w wyniku oddziaływań prądów błędnych opisane na przykładzie Mostu Siennickiego w Gdańsku

Publikacja pod tytułem „Protection of bridges against stray current corrosion” została opublikowana w czasopiśmie The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering w 2015 roku [77]. Pięcioletni współczynnik Impact Factor czasopisma wynosi 0,703, czasopismo znajduje się w trzecim kwartylu dziedziny „engineering, civil”.

Występowanie zjawiska prądów błędnych spowodowane jest niezerową rezystancją pomiędzy konstrukcją, a innymi obwodami elektrycznymi. Prąd błędny to prąd, który płynie inną ścieżką niż ta, która jest dla niego zaprojektowana. Historycznie najczęściej problemów technicznych wynikało z interferencji tramwajowych oraz kolejowych sieci trakcyjnych [78,79], monopolarnych linii elektroenergetycznych prądu stałego HVDC (ang. High Voltage Direct Current) z jednym kablem i elektrodą morską [80,81] oraz oddziaływania stacji ochrony katodowej na inne pobliskie konstrukcje [82,83,84]. W wyniku niezerowej rezystancji pomiędzy elektrolitem a obwodem następuje przepływ części prądu poprzez elektrolit, analogicznie do działania dzielnika prądowego. Prąd wpływając do obcej konstrukcji powoduje jej lokalną polaryzację katodową. Miejsce takiego oddziaływania nazywane jest strefą katodową. Efektem oddziaływań prądów błędnych może być nadmierna polaryzacja katodowa, której konsekwencją może być np. odspajanie powłoki czy kruchość wodorowa. W pobliżu ujemnego bieguna obwodu elektrycznego, który jest źródłem interferencji, prąd ma tendencję do upływu z zagrożonej konstrukcji i powrotu do swojego pierwotnego obwodu. W takim miejscu występują niekorzystne oddziaływania anodowe powodujące lokalne zwiększenie szybkości korozji. Analogiczne zagrożenie dotyczy konstrukcji będącej źródłem prądów błędnych. W obszarze upływu prądu zachodzi polaryzacja anodowa, a w obszarze powrotu prądu do obwodu pierwotnego, polaryzacja katodowa Rys. 64.



Rys. 64 Schemat oddziaływania prądów błędnych na pobliską konstrukcję podziemną

Główną przyczyną upływu prądu z sieci trakcyjnej do elektrolitu są połączenia elektryczne o wysokiej rezystancji pomiędzy kolejnymi elementami torowiska. Ograniczenie występowania zagrożenia ze strony prądów błądzących polega głównie na działaniach zaradczych, np. regularnych kontrolach jakości ciągłości elektrycznej torowiska: łączników szynowych, spawania szyn itp. Zapobieganie upływu prądu z innego typu instalacji elektrycznych jest analogiczne. Odbywa się również poprzez zapewnienie ich prawidłowej ciągłości elektrycznej oraz dobrej izolacji elektrycznej od elektrolitu [85].

Most Siennicki został wybudowany w 1912 roku i był on konstrukcją zwodzoną. Łączył centrum Gdańska z dzielnicą Stogi zastępując istniejącą przeprawę promową przez Martwą Wisłę. W 1927 roku uruchomiono linię tramwajową na plażę na Stogach, która do dnia dzisiejszego cieszy się dużą popularnością, szczególnie w okresie letnim, wśród turystów i mieszkańców Gdańska. W czasie Drugiej Wojny Światowej most został uszkodzony [86]. W 1947 most został naprawiony i odbudowany w formie mostu stałego. W 1987 trasa tramwajowa została zamknięta na okres 3 lat, a przęsła mostu zostały wymienione na nowe [87].

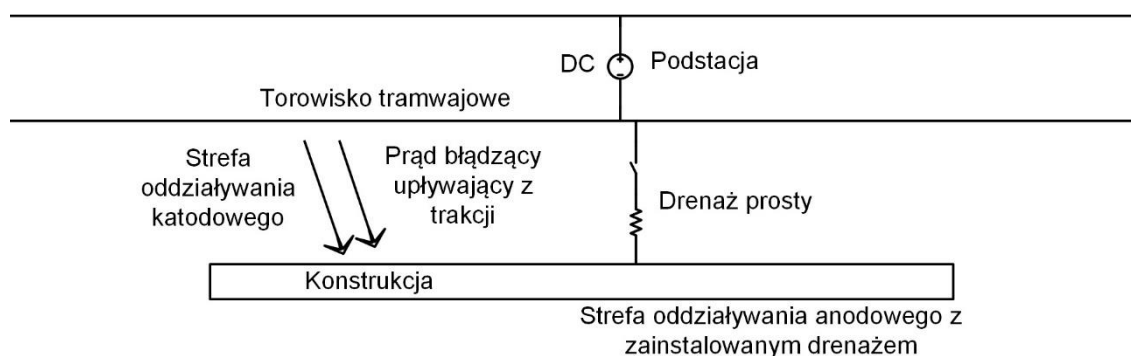
W 1990 przeprowadzono częściowy remont mostu i trakcji tramwajowej, który obejmował tylko część nadwodną mostu. Konstrukcję spawaną mostu wykonano ze stali 1.0562. Most składał się z jednego przęsła wspieranego słupami oraz dwoma przyczółkami mostowymi. Uszkodzone elementy konstrukcji zostały uzupełnione świeżym zbrojonym betonem. Tory tramwajowe zostały ułożone w stalowych kanałach i utwierdzone śrubami do stalowej płyty mostu. W związku z tym tory nie mogły być odizolowane elektrycznie od elementów konstrukcji mostu. Jest to niezgodne z wymaganiami normy PN-EN 50162:2006 „Ochrona przed korozją powodowaną przez prądy błądzące z układów prądu stałego”. Aby uniknąć zagrożenia korozją spowodowaną prądami błądzącymi należy odseparować obwód powrotny zasilania tramwajowej sieci trakcyjnej od pobliskich konstrukcji takich jak rurociągi, przewody, tunele, mosty i inne. Połączenie elektryczne pomiędzy trakcją tramwajową a inną konstrukcją umożliwia przepływ prądu z trakcji poprzez konstrukcję, granicę faz konstrukcja - elektrolit do elektrolitu. W wyniku przepływu prądu przez granicę faz konstrukcja – elektrolit zachodzi jej polaryzacja anodowa i przyspieszone roztwarzanie. Połączenie trakcji tramwajowej z metalowymi elementami mostu jest ewidentnym błędem konstrukcyjnym. Błąd ten jest źródłem poważnego zagrożenia uszkodzenia zbrojenia mostu i jego innych elementów konstrukcyjnych. Ubocznym efektem korozji zbrojenia może być odpadanie betonowej otuliny. Taka sytuacja miała miejsce w przypadku Mostu Siennickiego. Administracja – Zarząd Dróg i Zieleni w Gdańsku podjął decyzję o przedsięwzięciu odpowiednich kroków w celu ograniczenia korozji spowodowanej prądami błądzącymi. W roku 2014 Most Siennicki przeszedł gruntowny remont, w którym odseparowano elektrycznie tory tramwajowe od mostu ograniczając ryzyko przyspieszonej korozji.

Aby zabezpieczyć most przed korozją zanim zaplanowano remont, zdecydowano się na zastosowanie ochrony katodowej z zewnętrznym źródłem prądu. Błędna konstrukcja mostu

uniemożliwiła zastosowanie klasycznych technik ochrony przed prądami błędzącymi – drenaży elektrycznych. Stosuje się je w warunkach występowania zagrożenia korozyjnego ze strony prądów błędzących. Idea drenażu polega na zapewnieniu łatwej ścieżki powrotnej prądu od zagrożonej oddziaływaniem konstrukcji do instalacji będącej źródłem prądów błędzących. Drenaż elektryczny jest pasywną ochroną przed negatywnym oddziaływaniem prądów błędzących. Prąd upływający z konstrukcji i wracający do swojego właściwego obwodu powinien przepłynąć poprzez drenaż, a nie poprzez granicę faz metal - elektrolit. Stosuje się trzy typy drenaży elektrycznych:

- Drenaż prosty.
- Drenaż polaryzowany.
- Drenaż wzmocniony.

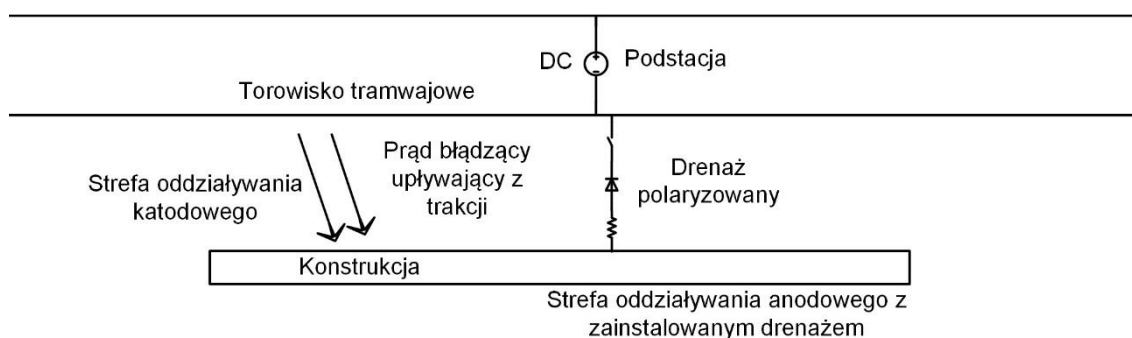
Drenaż prosty polega na zwarceniu konstrukcji z obwodem będącym źródłem oddziaływań (Rys. 65). Drenaż taki może być jedynie stosowany w przypadku, gdy odwód będący źródłem prądów błędzących ma zawsze potencjał bardziej ujemny niż konstrukcja, na którą oddziałuje. W przeciwnym przypadku prąd mógłby wpływać do konstrukcji poprzez drenaż i upływać z niej w innym miejscu, powodując korozję. Innym niepożądanym efektem ubocznym jest możliwe zwiększenie zasięgu oddziaływania prądów błędzących na inne konstrukcje znajdujące się w pobliżu konstrukcji zwartej poprzez drenaż np. z torowiskiem. W takim przypadku chroniona konstrukcja ‘rozprowadza’ prądy błędzące w swojej okolicy. Jest to ewidentnie szkodliwe działanie. Drenaże takie znajdują zastosowanie, gdy interferencja pochodzi np. od stacji ochrony katodowej – ma stałą, niezmienną w czasie biegunowość. Drenaże proste nie są stosowane dla trakcji tramwajowych i kolejowych, gdyż mogą one zmieniać swoją biegunowość względem konstrukcji posadowionych w gruncie [88].



Rys. 65 Schemat ideowy działania drenażu prostego. Drenaż oznaczony jest symbolem rezystora i umożliwia przepływ prądu niskoomowym połączeniem pomiędzy torowiskiem a zagrożoną konstrukcją

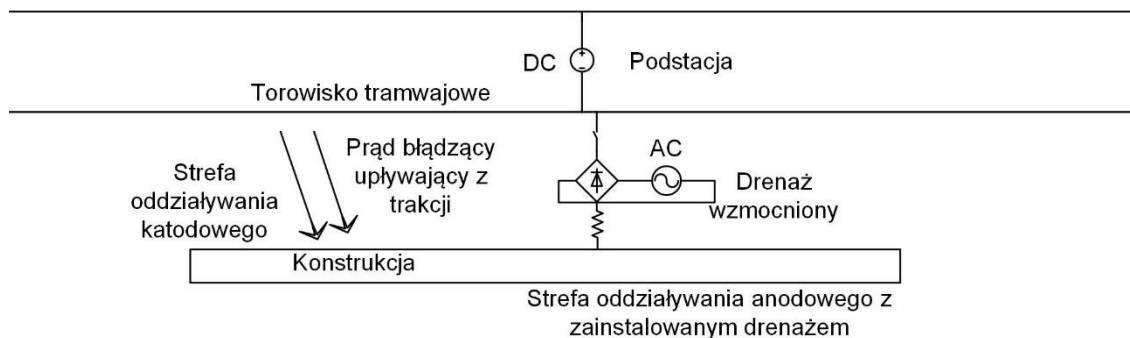
Gdy źródło interferencji zmienia swoją biegunowość względem zagrożonej konstrukcji konieczne jest ograniczenie kierunku przepływu prądu tylko w jedną stronę. Prąd powinien móc płynąć poprzez drenaż tylko od zagrożonej konstrukcji do obwodu, który jest źródłem prądów

błądzących. W takim przypadku stosuje się drenaże polaryzowane - Rys. 66. W ich obwód włączona jest szeregowo dioda. Anoda diody powinna być przyłączona do konstrukcji a katoda do obwodu będącego źródłem interferencji. W ten sposób uniemożliwiony jest przepływ prądu poprzez drenaż do zagrożonej konstrukcji. Wadą takiego rozwiązania jest samo złącze PN. Żeby złącze przewodziło prąd niezbędne jest występowanie minimalnego napięcia przewodzenia. Wynosi ono odpowiednio ok. 0,6 - 0,7 V dla diody krzemowej i 0,3 - 0,35 V dla diody germanowej [89].



Rys. 66 Schemat ideowy działania drenażu polaryzowanego. W obwód włączona jest dioda, uniemożliwiająca przepływ prądu od torowiska do zagrożonej konstrukcji poprzez niskoomowy drenaż elektryczny

Gdy, ze względu na zbyt wysokie napięcie przewodzenia diody, drenaż polaryzowany nie zapewnia ochrony konstrukcji przed oddziaływaniem prądów błędnych, należy zastosować drenaż wzmocniony. Stacja drenażu wzmocnionego podłączona jest wtedy do zewnętrznego źródła zasilania, a sam drenaż jest układem prostowniczym. Jest on podłączony tak, iż ujemny biegun wyjścia mostka prostowniczego podłączony jest do konstrukcji, a dodatni do obwodu będącego źródłem interferencji (Rys. 67). Taki układ można w uproszczeniu potraktować, jako stację ochrony katodowej, z tą różnicą, iż za pole anodowe wykorzystywany jest obwód będący źródłem interferencji np. torowisko. Stacja drenażu wzmocnionego składa się ze źródła prądu stałego, filtrów ograniczających zakłócenia prądu wyjściowego, zabezpieczenia nadprądowego, przepięciowego i porażeniowego oraz przyłączy pomiarowych: potencjałowego, napięciowego i prądowego. Wadą takiego rozwiązania jest przyspieszenie zużycia korozyjnego konstrukcji będącej źródłem oddziaływania [90].



Rys. 67 Schemat ideowy działania drenażu wzmocnionego. Drenaż wzmocniony wymusza przepływ prądu od konstrukcji do torowiska

W ochronie przed prądami błędzającymi stosowane są również tzw. elektrody uziemiające. Mają one za zadanie oprowadzić prąd elektryczny z zagrożonej konstrukcji. Muszą charakteryzować się niską rezystancją względem elektrolitu. Mogą być stosowane, gdy konstrukcja chroniona jest powłoką ochronną o wysokiej jakości oraz stopień oddziaływania prądów błędzających jest niski [91].

Gdyby most nie był złączony galwanicznie z trakcją tramwajową najprawdopodobniej zastosowanie drenaży lub elektrod uziemiających pozwoliłoby na ograniczenie ryzyka korozji spowodowanej prądami błędzającymi. Wedle normy PN EN 50162: 2006 żelbetonowa konstrukcja bez ochrony katodowej narażona na oddziaływanie prądów błędzających to taka, która wykazuje dodatnie odchylenia potencjału większe niż 200 mV ze składową IR [92]. Limit wahań potencjału ze składową IR konstrukcji stalowych jest funkcją rezystywności gruntu, Maksymalne wahania potencjału mogą wynosić 20 mV bez składowej IR. Zwarcie torów tramwajowych ze stalowymi elementami zbrojenia mostu, powoduje powstanie nisko omowego połączenia elektrolitu – wody lub gruntu, z mostem i torowiskiem. Efektem tego jest zwiększony upływ prądu z torowiska do elektrolitu, poprzez metalowe elementy konstrukcyjne mostu. Polaryzacja anodowa zbrojenia jest niepożądana z dwóch względów. Zjawiska korozyjne powodują ubytek w zbrojeniu i zmniejszają jego przekrój poprzeczny, a zatem obniżają wytrzymałość prętów zbrojeniowych. Produkty korozji mają większą objętość niż stal i mogą powodować odspajanie się otuliny od zbrojenia oraz jej kruszenie, odsłaniając zbrojenie.

Szafę ze stacją ochrony katodowej umieszczono po prawej stronie przyczółku mostu, patrząc od strony Miasta Gdańsk. W szafie stacji ochrony katodowej znajdowały się przyłącza pomiarowe: potencjałowe oraz prądowe. Pomiar potencjału mógł być wykonany względem elektrody siarczano-miedzianej lub elektrod cynkowych. W wybranych lokalizacjach na stałe zostało umieszczonych dwanaście pomiarowych elektrod cynkowych – cztery na każdym przyczółku oraz po dwie elektrody na każdą z dwóch podpór mostu. Dane pomiarowe z cynkowych elektrod kontrolnych były wysyłane poprzez linię telefoniczną. Siarczano miedziana elektroda sterująca, zapewniająca sygnał odniesienia dla stacji ochrony katodowej została umiejscowiona w przyczółku mostu po stronie Miasta Gdańsk. Stacja ochrony katodowej była

zasilana z instalacji oświetleniowej mostu. Maksymalne napięcie wyjściowe stacji wynosiło 40 V, a maksymalny prąd wyjściowy 30 A. Dobór parametrów stacji ochrony został poprzedzony próbą polaryzacją. Łoże anodowe wraz ze słupkiem pomiarowym wkopano również po gdańskiej stronie mostu, w odległości około 50 m. Łoże anodowe składało się z czterech anod o wymiarach $\phi 50 \times 2000$ mm wykonanych z żeliwa wysokokrzemowego, umieszczonych w zasypce węglowej. Rezystancja łoża anodowego względem ziemi została wyznaczona metodą trójelektrodową, jej wartość wyniosła 2,5 Ω .

Po włączeniu systemu ochrony katodowej natężenie prądu ochronnego wyniosło 16 A. Efektywność działania systemu sprawdzono poprzez zastosowanie techniki kuponowej. Wyznaczone szybkości korozji miały wartość odpowiednio 0,139 mm/rok i 0,039 mm/rok przed oraz po instalacji systemu ochrony katodowej SOK. Metoda kuponowa zapewnia wiarygodne wyniki pomiarów, gdyż wyznaczana jest z ubytków masy w znaczącym i wiarygodnym okresie czasu - jednego roku. Jej głównym ograniczeniem jest to, iż nie można się nią posłużyć do wyznaczania chwilowego optymalnego punktu pracy stacji ochrony katodowej.

Zmierzono potencjały względem jednej z cynkowych elektrod odniesienia zlokalizowanych na gdańskim przyczółku. Trzydziestominutowy okres pomiaru potencjału był dobrany tak, aby interferencja ze strony ruchu tramwajowego powtarzała się przynajmniej kilkakrotnie. Pomiary wykonano przy włączonej i wyłączonej stacji ochrony katodowej. Zmierzono, iż średnie przesunięcie potencjału przy włączonym SOK wyniosło -80mV. Zgodnie z Rys. 5 przesunięciu potencjału o -80 mV odpowiada zmniejszeniu szybkości korozji do 0,2 szybkości korozji przy potencjale korozyjnym. Stosując technikę kuponową uzyskano dużą zgodność – obniżono szybkość korozji do 0,28 wartości początkowej. Przesunięcie potencjału w kierunku potencjałów bardziej ujemnych zobrazowano również na wykresie potencjałów - wektor różnicy potencjałów w gruncie dla włączonego i wyłączonego SOK. Obydwa zarejestrowane widma wykazują prostoliniową charakterystyką wskazując dobrą korelację oraz są względem siebie przesunięte o 80 mV. Obniżenie potencjału wskazuje na zmniejszenie szybkości korozji i jest potwierdzone przez pomiary szybkości korozji metodą kuponową.

Przeprowadzone zostały również pomiary przestrzennego rozkładu średnich potencjałów mostu. Pomiary ponownie trwały 30 minut i były mierzone względem 12 cynkowych elektrod pomiarowych. Na wykresach przedstawiono uśrednione pomiary. W układzie macierzy dwuwymiarowej oznaczono lokalizację elektrod cynkowych oraz przypisano im wartość uśrednionego potencjału. Wykresy wykonano korzystając z programu komputerowego Golden Software Surfer 8 [93]. Do wykreślenia teoretycznych rozkładów potencjału mostu wykorzystano algorytm Inverse Distance to a Power.

Wyniki przestrzennego rozkładu potencjału mostu jednoznacznie wskazują na większe zagrożenie korozyjne na prawym przyczółku Mostu Siennickiego - od strony Gdańska Przeróbki. Potencjały dla pomiarów przy włączonym jak i wyłączonym SOK są wyższe przy prawym

przyczółku mostu. System ochrony katodowej obniża średnie potencjały mostu o około 80 mV przy lewym przyczółku. Efekt ochronny przy prawym przyczółku jest zdecydowanie bardziej widoczny i wynosi około -200 mV. Jest to efekt położenia podstacji tramwajowej na prawym brzegu mostu, od strony dzielnicy Gdańsk Przeróbka. Aby zamknąć obwód elektryczny prąd wypływający z układu most – tory tramwajowe płyną w kierunku podstacji. Bardziej narażone na korozję są elementy mostu położone przy prawym przyczółku. Potwierdzają to wykresy rozkładu potencjału. Włączenie systemu ochrony katodowej powoduje również zmniejszenie różnic pomiędzy potencjałami mierzonymi na 12 cynkowych elektrodach odniesienia. Oczywiście obniżenie potencjału konstrukcji jest tym większe im odległość od łoża anodowego jest mniejsza. Mierzony potencjał konstrukcji przy włączonym SOK jest najniższy przy elektrodach zlokalizowanych najbliżej anod. Stwierdzono, iż położenie anod byłoby bardziej korzystne po drugiej stronie mostu.

Wyznaczony efekt ochronny, znajdujący się w przedziale -80 do -200 mV jest zadowalający. Potwierdza to zastosowana metoda kuponowa. Dla niemalże całej konstrukcji spełnione jest kryterium normy PN-EN 14505 „Ochrona katodowa konstrukcji złożonych”: przesunięcie potencjału konstrukcji o 100 mV w kierunku potencjałów bardziej ujemnych, bez składowej IR. Most Siennicki stanowi przykład, jak prosty błąd projektowy może zaważyć o czasie eksploatacji bardzo drogiej budowli. Koszty związane z ewentualnymi naprawami oraz przestojami komunikacyjnymi mogą być niezwykle kosztowne. Zastosowanie ochrony katodowej pozwoliło zabezpieczyć most do czasu przebudowy, w wyniku której usunięto połączenie torów tramwajowych z metalowymi elementami mostu. Prawidłowa edukacja projektantów z ochrony przeciwkorozyjnej pozwoliłaby uniknąć zagrożenia, nie tylko w przypadku Mostu Siennickiego, ale również potencjalnego zagrożenia innych konstrukcji.

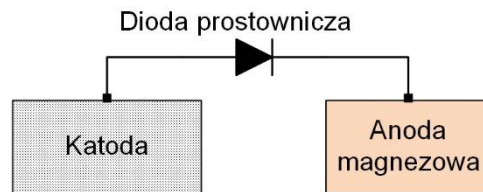
Sterowanie tranzystorowe anodami magnezowymi

Publikacje pod tytułem “Method of sacrificial anode transistor-driving in cathodic protection” oraz “Method of sacrificial anode dual transistor-driving in stray current field” ukazały się kolejno w 2014 i 2015 roku w czasopiśmie Corrosion Science [94,95]. W artykułach podejmowana jest tematyka sterowania anod galwanicznych z wykorzystaniem tranzystorów germanowych, dlatego zostały one zaprezentowane i omówione razem. Pięcioletni współczynnik Impact Factor czasopisma wynosi 4,831, czasopismo znajduje się w pierwszym kwartylu dziedziny „materials science, multidisciplinary” oraz „metallurgy & metallurgical engineering”.

Ochrona katodowa z wykorzystaniem anod galwanicznych jest najprostszą metodą ochrony elektrochemicznej. Przyłączając cynkową anodę galwaniczną do konstrukcji wykonanej z mniej aktywnego metalu tworzy się ogniwo korozyjne. W ten sposób zostanie osiągnięty efekt ochronny, trudny do ilościowego oszacowania, ale bez ryzyka wystąpienia niepożądanych efektów ubocznych. Takie podejście jest wprawdzie nie do końca prawidłowe, ale bezpieczne

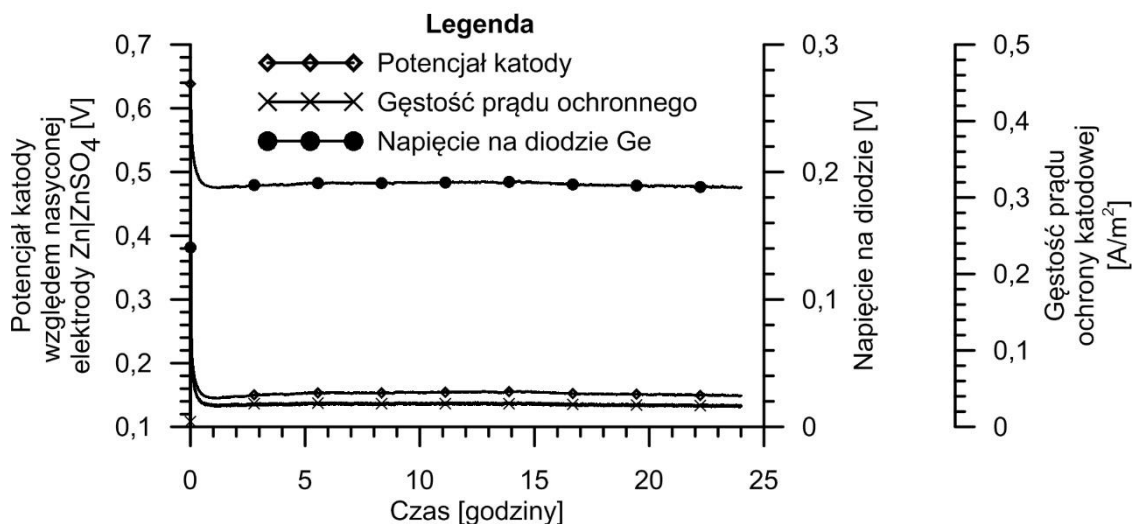
z punktu widzenia ubocznych, niekorzystnych efektów ochrony katodowej. Stosując anody galwaniczne należy przestrzegać procedur obliczeniowych w celu wyznaczenia minimalnego natężenia prądu ochrony katodowej i prawidłowej masy anod. Powinien on skutecznie spolaryzować konstrukcję do potencjału ochronnego oraz czas pracy anody powinien być zadowalająco długi. Jedyne ryzyko związane ze stosowaniem anod cynkowych to zastosowanie ich do ochrony stali o podwyższonej wytrzymałości. Dodatkową zaletą protektorów jest ich samoregulacja. Przykładowo, jeśli w wyniku sztormu, zmiany środowiska czy szybkości płynięcia jednostki pływającej wzrośnie zapotrzebowanie na prąd ochronny i wzrośnie potencjał chronionej konstrukcji, to układ anodowy odpowie na te zmiany samoczynnie zwiększając prąd ochronny.

Anody magnezowe znajdują głównie zastosowanie w ochronie konstrukcji w gruntach. Instalacje pracujące w środowisku wodnym zabezpieczane anodami magnezowymi to przeważnie konstrukcje słodkowodne lub jednostki pływające tylko okresowo w wodzie słonej. Takie ograniczenie zastosowania anod magnezowych jest konsekwencją ich bardzo niskiego potencjału elektrochemicznego. Dzięki wyższemu SEM ogniwa anody magnezowe mogą być stosowane w gruntach, jako alternatywa dla systemów ochrony katodowej z zewnętrznym źródłem prądu. Mogą być one również zastosowane do lokalnej ochrony i uzupełnienia systemu z zewnętrznym źródłem prądu w tzw. hybrydowej ochronie katodowej. Dla dużych instalacji koszt jednego ampera dostarczonego prądu ochronnego jest przeważnie wyższy dla ochrony z zastosowaniem anod galwanicznych [96]. Im lepsze zastosowane powłoki ochronne, tym niezbędne natężenie prądu ochrony jest niższe, a zastosowanie anod galwanicznych staje się bardziej atrakcyjne ekonomicznie. Ich główną zaletą są niższe koszty instalacji i eksploatacji. Do ochrony lokalnej wykorzystanie protektorów jest zdecydowanie bardziej opłacalne. Głównym ograniczeniem zastosowania magnezu w środowisku wody morskiej jest możliwa nadmierna polaryzacja konstrukcji. W konsekwencji możliwe jest wydzielanie się wodoru i związane z nim ryzyko kruchości wodorowej oraz odpajania powłok. W celu ograniczenia napięcia wyjściowego anody stosuje się diodę, która ogranicza potencjał, do którego może zostać spolaryzowana konstrukcja. Atrakcyjną alternatywą dla diody jest zastosowanie tranzystora – pozwala on na pasywne sterowanie prądem wyjściowym z anody, wykorzystując odpowiednią elektrodę sterującą. Zastosowanie układu sterującego pozwala na zwiększenie użyteczności anod magnezowych do środowisk innych niż grunty, przykładowo na jednostkach pływających czy gruntach o bardzo zmiennej rezystywności np. w wyniku podnoszenia się poziomu wód gruntowych lub podtopień.



Rys. 68 Anoda galwaniczna z diodą szeregowo włączoną w układ. Spadek napięcia na diodzie podwyższa potencjał, do którego może zostać spolaryzowane ogniwo o wartość spadku napięcia występującego na diodzie

Przeprowadzono ekspozycje z wykorzystaniem szeregowo połączonej diody germanowej z bocznikiem pomiarowym $0,51 \Omega$ (Rys. 68). Wykorzystano dwie anody: cynkową i magnezową. Ekspozycje trwały około 24 godziny w środowisku 3% wodnego roztworu NaCl w temperaturze pokojowej. Spadek napięcia na diodzie jest funkcją prądu płynącego przez diodę, która jest jej wartością charakterystyczną. Wykresy potencjału katody, gęstości prądu ochrony katodowej i spadku napięcia na diodzie w czasie przedstawiono na Rys. 69 oraz 70. Różnica w gęstościach prądu ochronnego z anodą cynkową i magnezową wynikają z ich odmiennych potencjałów korozyjnych, a zatem SEM utworzonego ogniwa. W efekcie obserwuje się różne spadki napięć na diodzie germanowej. W stosunku do układu anody cynkowej bez diody, w układzie z diodą udało się podwyższyć potencjał katody, wykorzystując diodę germanową. Dioda może być stosowana w celu ograniczenia ryzyka kruchości wodorowej np. stali o podwyższonej wytrzymałości. W przypadku anody magnezowej zmniejszono gęstość prądu ochrony katodowej oraz efekt nadmiernej polaryzacji katodowej.

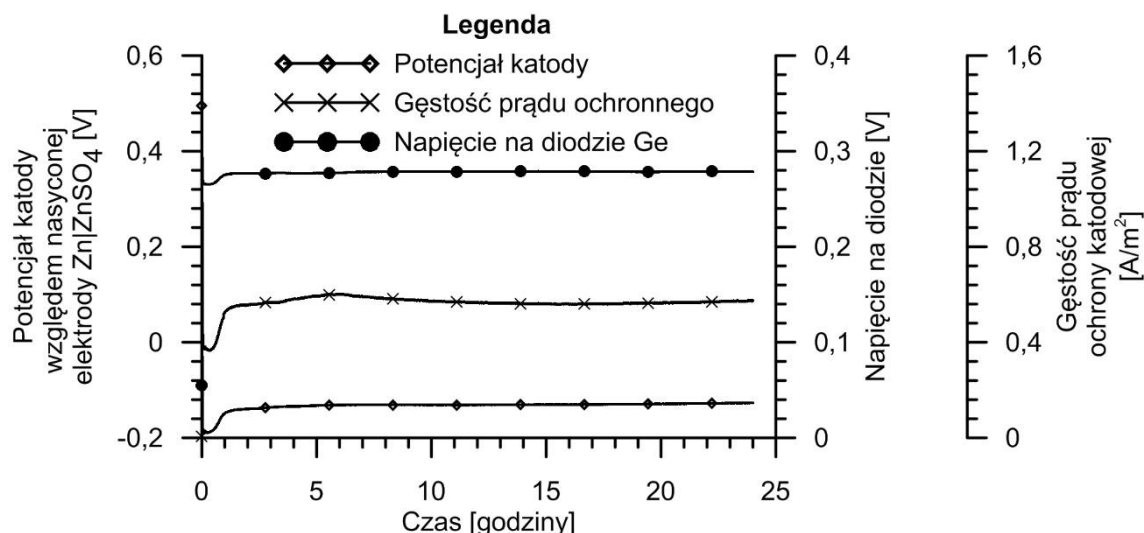


Rys. 69 Wykresy potencjału katody, gęstości prądu ochrony katodowej i spadku napięcia na diodzie w funkcji czasu dla układu anody cynkowej z diodą germanową szeregowo włączoną w obwód

Aby sterować anodą, a nie tylko powodować rozproszenie energii na diodzie, należy zastosować tranzystor. Układ sterowania z wykorzystaniem jednego tranzystora oparto

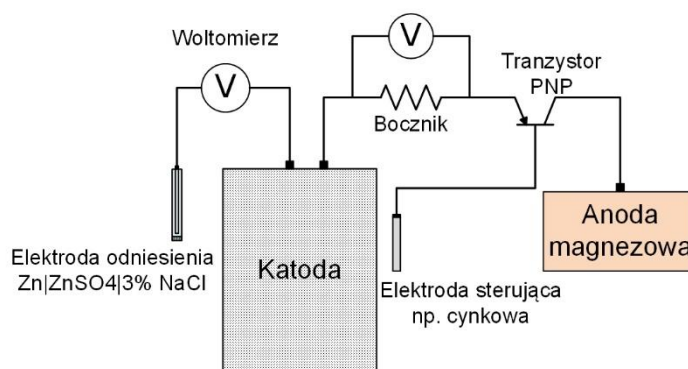
o germanowy tranzystor PNP AD162. Taki wybór podyktowany był mniejszym spadkiem napięcia na złączu niż w przypadku tranzystora krzemowego. Niestety tranzystory germanowe są obecnie trudniej dostępne na rynku niż krzemowe. Podłączenie elektrod do tranzystora przeprowadzono zgodnie z Rys. 71, w następujący sposób:

- Do bazy tranzystora podłączono cynkową elektrodę sterującą.
- Do emitera tranzystora podłączono katodę – chronioną konstrukcję.
- Do kolektora podłączono anodę wykonaną ze stopu magnezu.



Rys. 70 Wykresy zmian potencjału katody, gęstości prądu ochrony katodowej i spadku napięcia na diodzie w funkcji czasu dla układu anody magnezowej z diodą germanową szeregowo włączoną w obwód

Jeśli napięcie baza – emiter jest dodatnie, to tranzystor pozwala na przepływ prądu od emitera do kolektora. Napięcie baza – emiter jest dodatnie, gdy potencjał konstrukcji jest wyższy od potencjału elektrody sterującej. Z tej przyczyny do sterowania układem wykorzystuje się elektrodę sterującą o niskim potencjale np. cynk lub aluminium. Przepływający prąd przez tranzystor powoduje polaryzację katody w kierunku potencjałów bardziej ujemnych. Tym samym zmniejsza się napięcie baza – emiter, a natężenie prądu płynącego przez tranzystor również maleje. Im potencjał katody jest bliższy potencjałowi elektrody sterującej tym napięcie baza - emiter jest mniejsze i natężenie prądu emiter - kolektor również spada. Jeśli w wyniku oddziaływań prądów błądzących lub zmieniającego się natlenienia środowiska, zapotrzebowanie na prąd ochronny wzrośnie to tranzystor umożliwi przepływ większego natężenia prądu, aby ponownie spolaryzować konstrukcję. W porównaniu do układu z szeregowo wstawioną diodą, obwód z tranzystorem umożliwia osiągnięcie pożądanego potencjału układu poprzez zastosowanie elektrody sterującej.



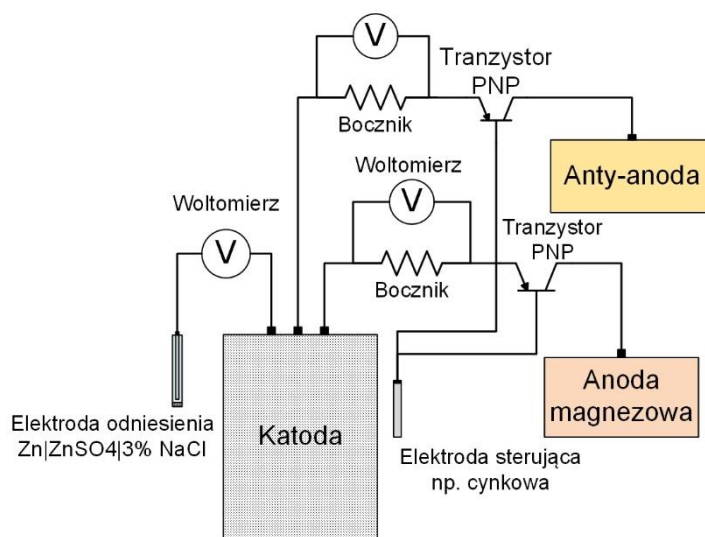
Rys. 71 Układ pomiarowy do testowania magnezowych anod galwanicznych sterowanych germanowym tranzystorem PNP

Zgodnie z normą PN EN 12954 „Ochrona katodowa konstrukcji metalowych w gruntach i wodach. Zasady ogólne i zastosowania dotyczące rurociągów” potencjał chronionej stali powinien znajdować się w przedziale -0,8 do -1,1 V względem elektrody Ag|AgCl|woda morska. Potencjał krytyczny jest zbliżony do potencjału cynku i aluminium w wodzie morskiej. Zatem na elektrodę sterującą w wodzie morskiej idealnie nadaje się elektroda cynkowa. Zastosowanie innych elektrod sterujących jest możliwe. Warunkiem użyteczności elektrody sterującej jest jej niższy potencjał niż potencjał stali w danym środowisku. W przeciwnym razie tranzystor nie będzie przewodził prądu. Ten fakt ma również inne konsekwencje. W razie oddziaływań w postaci prądów błędnych o charakterze katodowym, nadmiernie obniżających potencjał konstrukcji, tranzystor będzie zatkany, uniemożliwiając przepływ prądu z anody magnezowej do konstrukcji. Taki układ uniemożliwia dodatkową polaryzację z anody magnezowej, gdy konstrukcja jest już katodowo spolaryzowana przez oddziaływanie zewnętrzne, a jej potencjał jest poniżej potencjału elektrody sterującej, a w dalszym ciągu powyżej potencjału korozyjnego anody magnezowej. Zmniejszony jest nie tylko efekt nadmiernej polaryzacji, ale również nadmiernego zużycia anody.

Układ sterowania tranzystorowego można usprawnić stosując dodatkowo bipolarny tranzystor germanowy typu NPN (Rys. 71). W takim układzie występują dwa tranzystory PNP i NPN, z elektrycznie zwartymi bazami, podłączonymi do elektrody sterującej. Ich emitory są również zwarte i połączone z katodą. Do kolektora PNP zwarta jest anoda magnezowa. Kolektor tranzystora NPN jest połączony z tak zwaną anty-anodą. Układ zachowuje się w bardzo podobny sposób, jak ten sterowany tylko jednym tranzystorem PNP. Jeśli konstrukcja ma wysoki potencjał to tranzystor PNP będzie otwarty i będzie przewodził prąd ochrony katodowej. Jeśli potencjał konstrukcji będzie niższy niż potencjał elektrody sterującej, to tranzystor PNP nie będzie przewodził prądu. Gdy potencjał konstrukcji będzie obniżony poniżej potencjału elektrody sterującej, np. na skutek oddziaływania prądu błędącego o charakterze katodowym, możliwe stanie się przewodzenie prądu przez tranzystor NPN. Do takiego tranzystora powinna być wówczas podłączona elektroda, na której możliwa będzie konsumpcja nadmiernego ładunku ujemnego, przepływającego z ujemnie spolaryzowanej katody. Taki układ ma za zadanie szybsze odprowadzenie nagromadzonego na powierzchni katody ładunku ujemnego.

Przeprowadzono dwa eksperymenty laboratoryjne. Obydwa polegały na zbadaniu pracy sterowanej anody magnezowej. W pierwszym doświadczeniu anoda sterowana była tranzystorem PNP, którego uproszczony schemat pomiarowy przedstawiony został na Rys. 71. W drugim eksperymencie zbadano układ sterowania składający się z dwóch tranzystorów: PNP-NPN, którego uproszczony schemat przedstawiono na Rys. 72. Dodatkowo zbadano zachowanie obydwu układów narażonych na oddziaływanie prądów błędnych. Układ z jednym tranzystorem sterującym zbadano w dwóch wariantach – zastosowano dwie elektrody sterujące – Zn|3% NaCl oraz nasyconą elektrodę Zn|ZnSO₄|3% NaCl. Dla układu sterowanego dwoma tranzystorami zastosowano jeden wariant elektrody sterującej, to jest: elektrodę Zn|3% NaCl.

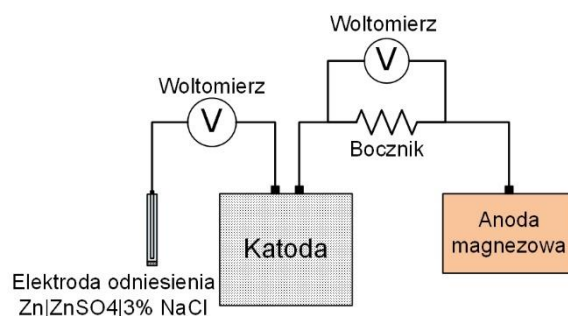
W obydwu eksperymentach przygotowano anody galwaniczne, wycięte z bloku magnezu, w kształcie sześciangu o wymiarach 2,54x2,54x2,54 cm i polu powierzchni 16,4 cm². Układ pomiarowy został złożony wzorując się na zaleceniach normy NACE Standard TM0190: “Impressed Current Laboratory Testing of Aluminium Alloy Anodes” [97]. Do pomiarów prądu wykorzystano boczniaki pomiarowe o wartości 0,51 Ω. Do pomiarów napięć wykorzystano rejestratory cyfrowe mRA produkcji firmy L-instruments [98]. Aby przeprowadzić badanie wymagające większej ilości kanałów pomiarowych, wykorzystywano 16 kanałową kartę pomiarową NI PCI-6052E produkcji firmy National Instruments [45].



Rys. 72 Układ pomiarowy do testowania magnezowych anod galwanicznych sterowanych germanowymi tranzystorami PNP i NPN

Eksperymenty przeprowadzono w 3% roztworze wodnym NaCl, o zbliżonej konduktywności do wody morskiej. Ze względu na jej wartość, roztwór ten często wykorzystywany jest w eksperymentach laboratoryjnych i określany jako uproszczona, sztuczna woda morska [99,100,101]. Zarówno prawdziwa woda morska jak i sztuczna mają bardziej złożony skład chemiczny [102,103]. Eksperymenty przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Katoda była wykonana z siatki ze stali S235JR, o całkowitej powierzchni 0,075m². Dla obydwu eksperymentów wykonano ekspozycje referencyjne – anod magnezowych połączonych

bezpośrednio z katodą, w celu porównania pracy układu sterowanego z układem go pozbawionym. Uproszczony układ pomiarowy dla anod pozbawionych sterowania przedstawiono na Rys. 73.



Rys. 73 Układ referencyjny charakteryzujący się bezpośrednim połączeniem anody z katodą

W czasie ekspozycji próbek referencyjnych bez sterowania potwierdzono, iż katoda była nadmiernie spolaryzowana. Po stabilizacji układu, potencjał katody zawierał się w przedziale od $-0,1$ do $-0,2$ V względem nasyconej elektrody $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|3\% \text{ NaCl}$. Natężenie prądu ochrony było bardzo wysokie i wynosiło początkowo $3,58 \text{ A/m}^2$ do $2,79 \text{ A/m}^2$. Według norm i praktyki inżynierskiej do polaryzacji konstrukcji do potencjału ochronnego w stojącej wodzie morskiej wystarczy natężenie prądu o wartości $0,10 \text{ A/m}^2$ [16,35]. Nadmierna polaryzacja powoduje przyspieszone zużycie anody i stratę jej energii elektrochemicznej na reakcję rozkładu wody z wydzieleniem wodoru. W czasie eksperymentu dobrze widoczne były pęcherzyki gazowe powstające na powierzchni stalowej siatki. Badanie wizualne wskazało, że anoda już po 72 godzinach ekspozycji była silnie zużyta.

Zastosowanie tranzystora PNP pozwoliło na znaczne ograniczenie zapotrzebowania na prąd ochrony katodowej. Początkowa gęstość prądu ochronnego miała wartość około 1 A/m^2 . Średnia gęstość prądu ochrony katodowej wynosiła około $0,074$ lub $0,060 \text{ A/m}^2$ dla układów sterowanych kolejno elektrodami $\text{Zn}|3\% \text{ NaCl}$ i $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|3\% \text{ NaCl}$. Po stabilizacji układu uśrednione potencjały katod miały odpowiednio wartości $-0,83 \text{ V}$ i $-0,84 \text{ V}$ względem elektrody $\text{Ag}|\text{AgCl}|3\% \text{ NaCl}$. Potencjały katod utrzymywane były na bardzo stabilnym poziomie. Po stabilizacji potencjału – po upływie około 16 godzin odchylenie standardowe potencjałów katod przez resztę eksperymentu wynosiło odpowiednio $0,0019 \text{ V}$ oraz $0,0015 \text{ V}$. Katoda dla obydwu elektrod sterujących układem tranzystorowym spełniała potencjałowe kryterium ochronne, zarówno polskiej normy PN EN 12473 jak i norweskiej DNV RP B-401. Dla układu sterowanego germanowymi tranzystorami PNP i NPN z cynkową elektrodą sterującą również uzyskano pozytywne wyniki. Zastosowanie drugiego tranzystora nie zmieniło parametrów pracy anody magnezowej. Wyznaczona sprawność anody magnezowej bez sterowania wynosiła 63%, a przy sterowaniu tranzystorowym nawet 89%, przy tygodniowym czasie ekspozycji. Kryterium ochrony katodowej według norm PN EN 12473 i DNV RP B-401 było spełnione. Potencjał katody po ustabilizowaniu się nie przekroczył wartości $-0,83 \text{ V}$ względem elektrody $\text{Ag}|\text{AgCl}|3\% \text{ NaCl}$.

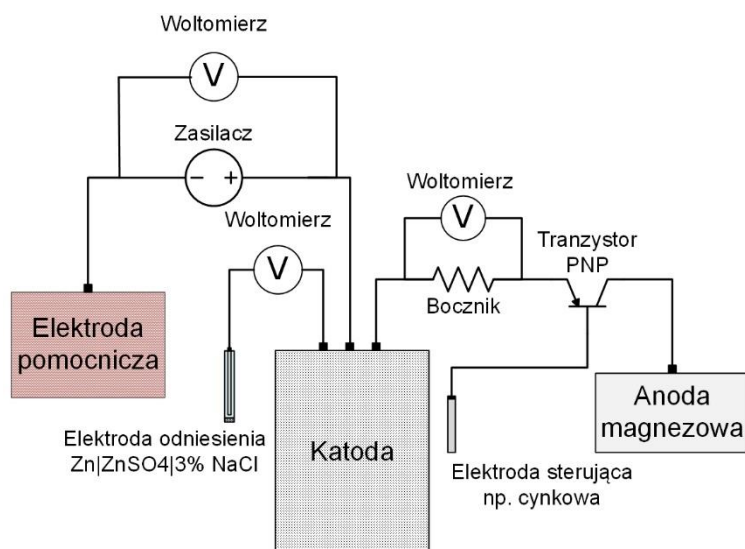
Wykonano obliczenia różnicy masy anod przed i po eksperymencie. Ładunek elektryczny, który przepłynął przez układ w czasie trwania pomiarów był nawet 60 krotnie mniejszy dla układu sterowanego tranzystorem, względem układu niesterowanego. Ograniczenie prądu przekłada się na możliwy maksymalny czas pracy anody. Prognozowana zwiększona żywotność anody jest pochodną mniejszego natężenia prądu ochronnego dostarczanego przez anodę. Pojemność prądowa anody PPA - równanie (33), wyliczana jest na podstawie prawa Faradaya.

$$PPA = 0,278 * \frac{n * F}{M} \left[\frac{A * h}{kg} \right] \quad (33)$$

Wyznaczone pojemności prądowe materiału anodowego w układach sterowanych są większe niż w układach niesterowanych. Skuteczność anody także jest większa. Zastosowanie sterowania tranzystorowego pozwoliło na zwiększenie skuteczności prądowej anody magnezowej z około 65% do 79%. Może to wynikać ze zmniejszonej samo-korozji anody. Anoda wolniej roztwarzana wolniej rozwija swoją powierzchnię. Skuteczność prądową anody EA wyznacza się ze stosunku teoretycznego ubytku masy anody, do rzeczywistego ubytku masy. Rzeczywisty ubytek masy jest obliczany na podstawie mierzonego natężenia prądu ochronnego i czasu, zgodnie z równaniem (34).

$$EA = \frac{kC}{\Delta m} = \frac{k(\Delta I \Delta t)}{\Delta m} \quad (34)$$

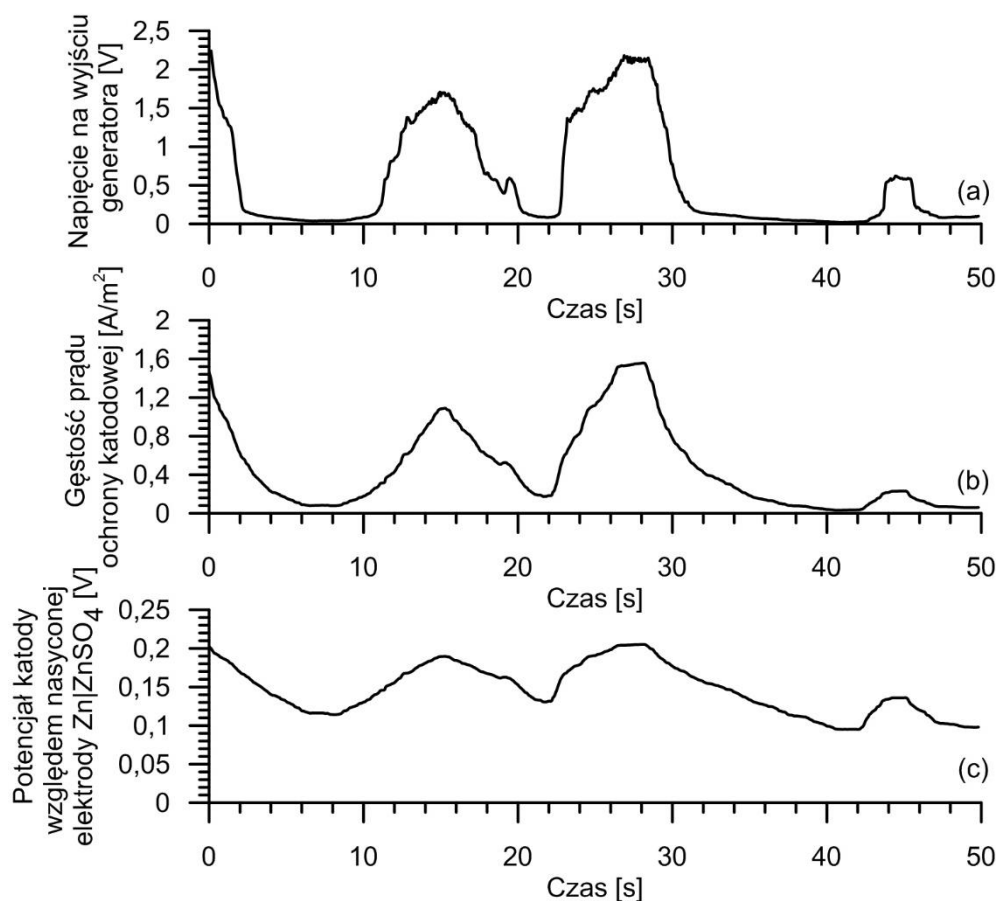
Dla czystego magnezu teoretyczna pojemność prądowa ma w przybliżeniu wartość 2200 Ah/kg. Rzeczywista pojemność prądowa anod magnezowych jest mniejsza, ze względu na ich niską wydajność prądową. W literaturze występują duże rozbieżności w podawanych rzeczywistych wartościach wydajności prądowej. Mieści się ona w zakresie od 20 do 60% [104,105]. Wydajność anod magnezowych jest bardzo zróżnicowana i zależy od wielu czynników, na przykład mikrostruktury, obciążenia prądowego, czy warunków środowiskowych [106]. Anody aluminiowe i cynkowe charakteryzują się mniejszymi rozbieżnościami w wydajności prądowej. Anody aluminiowe mają pojemność prądową w przybliżeniu wynoszącą 2000 Ah/kg, a anody cynkowe 800 Ah/kg. Charakteryzują się one wyższymi wydajnościami wynoszącymi około 95-98% dla anod aluminiowych [107,108] i 95-99% dla anod cynkowych [109].



Rys. 74 Układ pomiarowy wykorzystany do symulacji oddziaływania prądów błędnych na przykładzie układu sterowanego jednym germanowym tranzystorem bipolarnym typu PNP

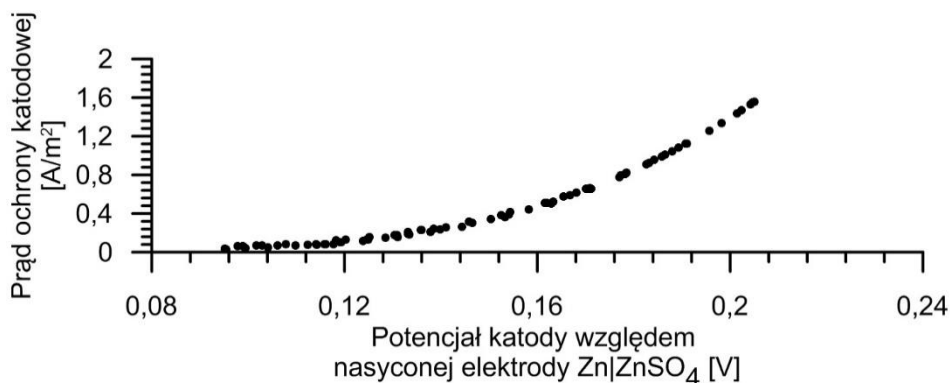
W celu sprawdzenia działania sterowania tranzystorowego w warunkach zbliżonych do rzeczywistych przeprowadzono doświadczenie, w którym symulowane było oddziaływanie prądów błędnych na chronioną konstrukcję. Przetestowano obydwa układy sterujące, z jednym tranzystorem sterującym typu PNP oraz dwoma tranzystorami typu PNP i NPN. Zakłócenia wygenerowano dołączając do układu zasilacz laboratoryjny. Układ pomiarowy przedstawiono na Rys. 74. Zmierzono prąd płynący przez tranzystory, potencjał katody oraz napięcie na wyjściu zasilacza.

Zgodnie z przewidywaniami, gdy w układzie sterowanym pojedynczym tranzystorem PNP występują oddziaływania o charakterze anodowym, tranzystor umożliwia przepływ większego natężenia prądu ochronny katodowej. Potencjał katody rośnie na skutek oddziaływania prądów błędnych. Wzrost prądu ochronnego jest spowodowany większą wartością napięcia baza-emiter, innymi słowy, katoda – elektroda sterująca. Przykładowe rejestracje potencjału konstrukcji, napięcia na generatorze oraz prądu ochrony katodowej przedstawiono na Rys. 75. Wykres korelacji prąd ochronny – napięcie na generatorze zobrazowano na Rys. 76.



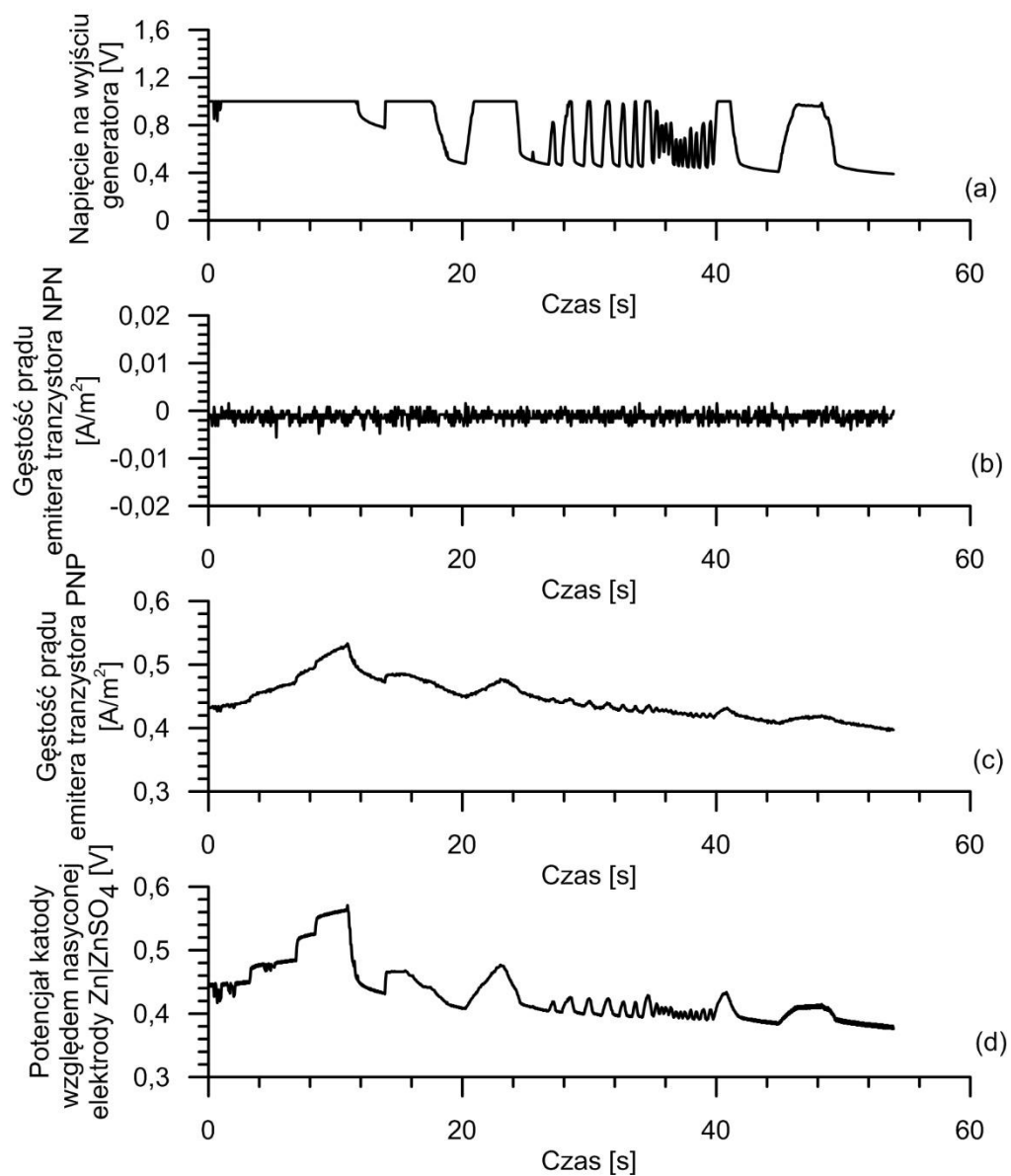
Rys. 75 Przebieg napięcia na generatorze (a), gęstości prądu ochrony katodowej (b) oraz potencjału konstrukcji (c) dla układu sterowanego tranzystorem PNP przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędnych o charakterze anodowym

Współczynnik korelacji Pearsona pomiędzy napięciem na wyjściu generatora, będącego źródłem prądów błędnych, a gęstością prądu ochrony katodowej miał wartość 0,949 - Rys. 76. Obydwie wielkości są dobrze skorelowane. Można wnioskować, iż zmiany gęstości prądu ochrony katodowej były ściśle związane z oddziaływaniem prądów błędnych na chronioną konstrukcję. Gęstość prądu ochrony katodowej rosła wraz ze wzrostem potencjału konstrukcji, przeciwdziałając jeszcze większym zmianom jej potencjału.

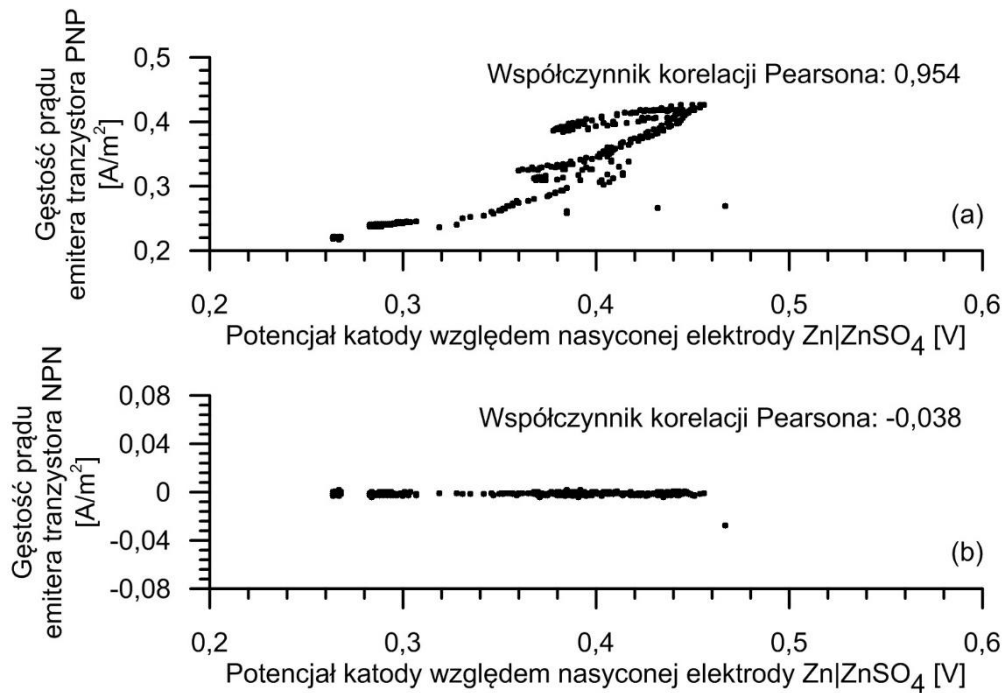


Rys. 76 Wykres korelacji prąd ochronny – napięcie na generatorze dla układu sterowanego tranzystorem, PNP, przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędnych o charakterze anodowym

Zbadano również charakterystykę układu sterowanego dwoma tranzystorami. Ze względu na podwójne sterowanie, konieczne było zastosowanie oddziaływań prądów błędnych o charakterze zarówno anodowym jak i katodowym. Zmierzono gęstość prądu płynącego przez emiterzy tranzystorów PNP i NPN, napięcie na wyjściu zasilacza oraz potencjał katody (Rys. 77). Jeśli na katodę oddziaływały prądy błędne o charakterze anodowym, tranzystor PNP przewodził prąd ochrony katodowej a tranzystor NPN był zatkany. Jeżeli na katodę oddziaływały prądy błędne o charakterze katodowym, tranzystor PNP był zatkany, a tranzystor NPN przewodził prąd, odprowadzając nadmiarowy ujemny ładunek elektryczny do anty-anody (Rys. 79).



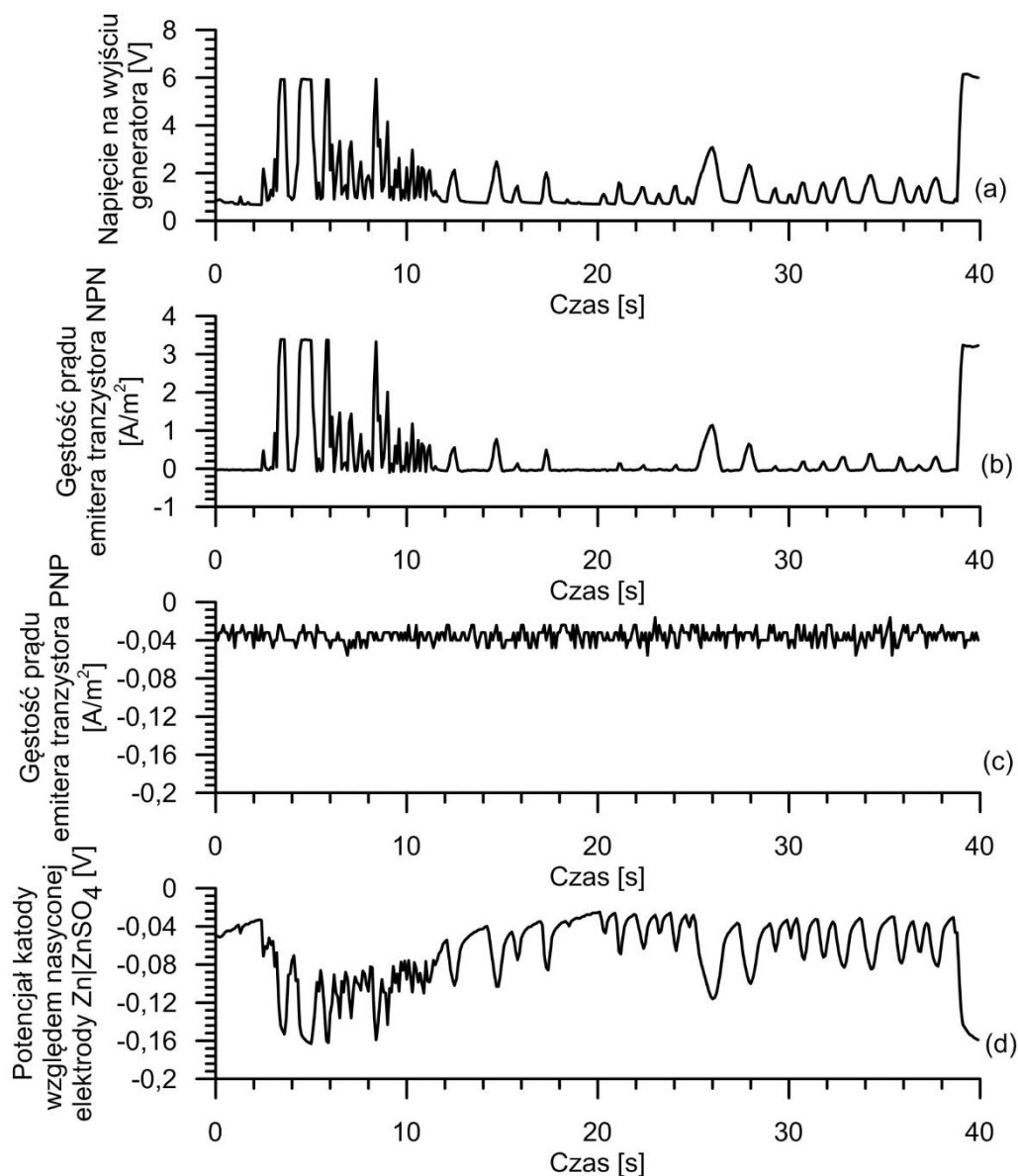
Rys. 77 Wykresy napięcia na generatorze (a), gęstości prądu emitera tranzystora NPN (b), gęstości prądu emitera tranzystora PNP (c) oraz potencjału konstrukcji (c) w funkcji czasu dla układu sterowanego tranzystorem PNP, przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędnych o charakterze anodowym



Rys. 78 Wykres korelacji prąd ochronny – napięcie na generatorze dla układu sterowanego dwoma tranzystorami: PNP (a) i NPN (b), przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędnych o charakterze anodowym

Wyznaczone współczynniki korelacji pomiędzy potencjałem katody a gęstościami prądów płynącymi przez emitery tranzystorów wskazują na fakt, iż sterowanie tranzystorowe reaguje prawidłowo, zgodnie z przewidywaniami, na zmiany potencjału konstrukcji. Współczynnik korelacji gęstości prądu emitera tranzystora PNP i potencjału konstrukcji dla oddziaływań anodowych jest bliski jedności (Rys. 78), a dla oddziaływań katodowych bliski zera (Rys. 80). Jest to potwierdzeniem opisanego wyżej działania tranzystora PNP. Analogicznie współczynnik korelacji gęstości prądu emitera tranzystora NPN i potencjału konstrukcji dla oddziaływań anodowych jest bliski zera (Rys. 78), a dla oddziaływań katodowych jest bliski jedności (Rys. 80).

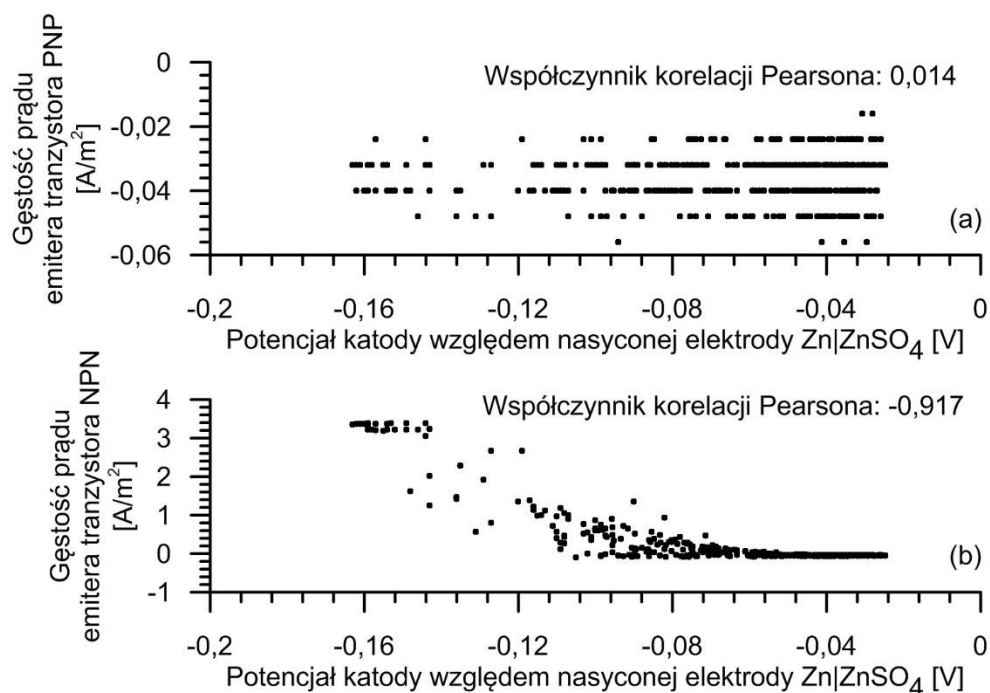
Wartości wyznaczonych współczynników korelacji pozwalają stwierdzić, iż dołączenie tranzystora NPN do układu sterowanego pojedynczym tranzystorem PNP nie ma negatywnych efektów na działanie tranzystora PNP. Obydwa tranzystory działają niezależnie od siebie.



Rys. 79 Wykresy napięcia na generatorze (a), gęstości prądu emitera tranzystora NPN (b), gęstości prądu emitera tranzystora PNP (c) oraz potencjału konstrukcji (d) w funkcji czasu dla układu sterowanego tranzystorem PNP przy symulowanym oddziaływaniu prądów błądzących o charakterze katodowym

Obydwa zbadane tranzystorowe systemy sterowania anodą magnezową okazały się skuteczne. Sterowanie tranzystorowe mogłoby pozwolić na szersze zastosowanie anod magnezowych oraz eliminację ich niektórych wad, np. bardzo poważnej samo-korozji. Anody magnezowe mają wiele zalet, między innymi: niską masę, bardzo wysoka teoretyczną pojemność prądową, czy dla niektórych zastosowań niski potencjał elektrochemiczny. Potencjał katody był utrzymywany w przedziale potencjałów ochronnych według normy PN EN 12473. Ograniczono nadmierne natężenie prądu ochrony katodowej z anody magnezowej w dobrze przewodzącym środowisku wodnego roztworu 3% NaCl, symulującego wodę morską. Sterowana tranzystorowo anoda charakteryzowała się zwiększoną wydajnością prądową. W tych samych warunkach,

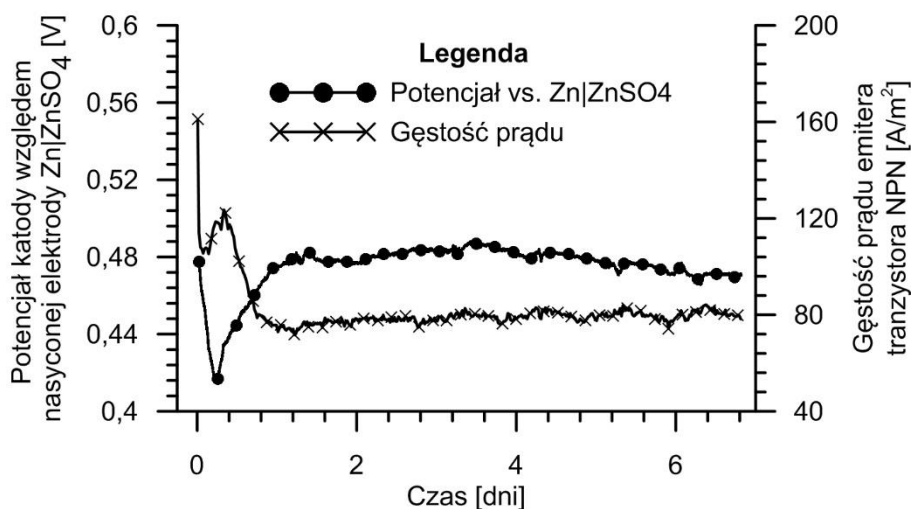
w porównaniu z układem niesterowanym, czas pracy anody magnezowej został zwiększony o rząd wielkości. Układ z pojedynczym tranzystorem sterującym dąży do utrzymania potencjału konstrukcji blisko wartości potencjału elektrody sterującej. Układ ten umożliwi elektryczne odseparowanie anody od konstrukcji, gdy jej potencjał jest niższy od potencjału elektrody sterującej. Układ sterowany dwoma tranzystorami również dąży do utrzymania wartości potencjału katody, zbliżonego do potencjału elektrody sterującej. Zastosowanie dwóch tranzystorów umożliwi elektryczne odseparowanie zarówno anody jak i anty-anody w sposób automatyczny, w zależności od typu niepożądanego oddziaływania zewnętrznego.



Rys. 80 Wykres korelacji prąd ochronny – napięcie na generatorze dla układu sterowanego dwoma tranzystorami: PNP (a) i NPN (b), przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędzących o charakterze katodowym

W artykule przedstawiono system ochrony katodowej przewidziany dla stali konstrukcyjnej. System sterowania jest uniwersalny. Z powodzeniem nadaje się do zabezpieczania innych materiałów konstrukcyjnych. Do ochrony stali nierdzewnej 316L zaproponowano układ sterujący anodą magnezową. Zastosowano anodę magnezową, katodę ze stali nierdzewnej 316L oraz elektrodę sterującą ze stali konstrukcyjnej. Układ pomiarowy przygotowano analogicznie do układu zaprezentowanego na Rys. 71. Wybrano 3% wodny roztwór NaCl jako elektrolit, eksperyment wykonano w temperaturze pokojowej. Elektrody ze stali konstrukcyjnej bywają stosowane jako anody, do ochrony stali nierdzewnej w środowisku wody morskiej. Stal nierdzewna o współczynniku $PREN < 40$ spolaryzowana do potencjału stali konstrukcyjnej spełnia potencjałowe kryteria ochronne normy PN EN 12473. Mimo to stal konstrukcyjna nie jest idealną elektrodą odniesienia, gdyż wraz z pokrywaniem się jej powierzchni produktami korozji zmienia się również jej potencjał. Celem przytoczonego przykładu miało być

przedstawienie możliwości sterowania anodą magnezową przy pomocy germanowego tranzystora PNP, a nie dobór najbardziej optymalnych elektrod sterujących. Wyniki eksperymentu, w postaci wykresu przedstawiono na Rys. 81.



Rys. 81 Wykres potencjału i gęstości prądu ochrony katodowej w czasie. Układ sterowany tranzystorem PNP, gdzie zastosowano katodę z austenitycznej stali nierdzewnej 316L, anodę magnezową oraz stalową elektrodę sterującą

Po osiągnięciu potencjału ochronnego potencjał katody był utrzymywany z zakresie potencjałów ochronnych według normy PN-EN 12473, poniżej 550 mV względem elektrody cynkowej. Gęstość prądu ochronnego wynosiła około 80 mA/m² i była zgodna z danymi literaturowymi. Według NORSOK M-503 średnia gęstość prądu ochrony katodowej dla stali nierdzewnej waha się w granicach 80-100 mA/m², w zależności od lokalizacji geograficznej chronionej konstrukcji [110]. Potencjał elektrody sterującej wraz z pokryciem się produktami korozji stał się bardziej szlachetny, wciąż jednak na tyle ujemny, by kryterium ochronne dla stali 316L było spełnione. Najniższy odnotowany potencjał katody wyniósł 0,42 V, a ustabilizował się po 6 dniach ekspozycji i osiągnął wartość około 0,47 V względem elektrody Zn|ZnSO₄|3% NaCl. Skutecznie ograniczono nadmierny prąd ochrony katodowej. Układysterowano tak, aby potencjał katody dążył do potencjału stalowej elektrody sterującej. Udowodniono, iż układ sterujący jest uniwersalny, a potencjałem katody można sterować poprzez dobór elektrody sterującej o pożądanym potencjale.

PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono i omówiono kryteria ochrony katodowej w kontekście norm krajowych i zagranicznych. Szczególny nacisk położono na sformułowanie kryteriów ochrony katodowej, w oparciu o szybkość korozji, która jest parametrem kinetycznym, w odróżnieniu od wcześniej stosowanych kryteriów potencjałowych – termodynamicznych. Zwrócono uwagę na fakt, iż stosowanie kryteriów kinetycznych jest kłopotliwe w praktyce. Jest to dobrze widoczne na przykładzie kryteriów kinetycznych zdefiniowanych w normach, których nie podano metod weryfikacji ich spełnienia. Niektóre dokumenty normatywne, które od dawna nie były aktualizowane, nadal bazują wyłącznie na kryteriach potencjałowych.

W kolejnym rozdziale manuskryptu przedstawiono wyniki badań polegających na analizie harmonicznym odpowiedzi prądowej elektrody na napięciowy sygnał pobudzenia będący sumą sygnału sinusoidalnego i prostoliniowego. Wytypowano optymalne parametry metodyki wyznaczania spektrogramów STFT oraz sygnału pobudzenia. Ustalono, iż analiza harmoniczna nie dostarcza informacji o szybkości korozji elektrody stalowej, w warunkach polaryzacji katodowej. Zauważono występowanie charakterystycznego pików w przebiegu drugiej i trzeciej harmonicznym odpowiedzi prądowej, przy potencjale wynoszącym około -800 mV względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Porównując parametry pików w środowiskach o różnym odczynie pH oraz natlenieniu stwierdzono, iż pik związany jest z redukcją związków tworzących warstwę pasywną na powierzchni stali.

W ostatniej części rozprawy zaprezentowano dorobek naukowy autora podejmujący tematykę ochrony katodowej. Opublikowane prace dotyczyły powstawania osadów katodowych w warunkach polaryzacji katodowej w bałtyckiej wodzie morskiej, szybkości korozji stali w rejonie Zatoki Gdańskiej oraz oddziaływania prądów błędzących na Most Siennicki w Gdańsku oraz jego ochrony katodowej. Dwie kolejne publikacje podejmowały również tematykę ochrony elektrochemicznej, dotyczyły sterowania anodami magnezowymi przy pomocy tranzystorów germanowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Marcus, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practise*, Wyd. 3, Nowy Jork 2012.
- [2] D. Talbot, J. Talbot, *Corrosion Science and Technology*, Boca Raton 1998.
- [3] M. Pourbaix, *Wykłady z korozji elektrochemicznej*, Warszawa 1978.
- [4] J. C. Angus, Bei Lu, M. J. Zappia, *Potential-pH diagrams for complex systems*, Journal of Applied Electrochemistry, 17 (1987) 1-21.
- [5] J. Newman, K. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*, Hoboken 2004.
- [6] M. Barbalat, D. Caronb, L. Lanarde, M. Meyer, S. Fontainec, F. Castillond, J. Vittonatoe, Ph. Refait, *Estimation of residual corrosion rates of steel under cathodic protection in soils via voltammetry*, Corrosion Science, 73 (2013) 222–229.
- [7] M. Barbalat, L. Lanarde, D. Caron, M. Meyer, J. Vittonato, F. Castillon, S. Fontaine, Ph. Refait, *Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection*, Corrosion Science, 55 (2012) 246-253.
- [8] PN EN 12954, *Ochrona katodowa konstrukcji metalowych w gruntach i wodach. Zasady ogólne i zastosowania dotyczące rurociągów*, 2004.
- [9] PN E 05030-10, *Ochrona przed korozją. Elektrochemiczna ochrona katodowa i anodowa. Terminologia*, 2004.
- [10] R. J. Kuhn, *Cathodic Protection of Underground Pipe lines from Soil Corrosion*, American Petroleum Institute Proceedings, 14 (1933).
- [11] PN EN 13636, *Ochrona katodowa metalowych zbiorników podziemnych i związanych z nimi rurociągów*, 2006.
- [12] PN EN 14505, *Ochrona katodowa konstrukcji złożonych*, 2005.
- [13] PN EN 12499, *Ochrona katodowa powierzchni wewnętrznych konstrukcji metalowych*, 2006.
- [14] PN EN 12696, *Ochrona katodowa stali w betonie*, 2004.
- [15] PN EN 15112, *Ochrona katodowa zewnętrznych powierzchni orurowań odwiertów*, 2007.
- [16] PN EN 12473, *Ogólne zasady ochrony katodowej w wodzie morskiej*, 2005.
- [17] C. Xu, L. Xiaogang, D. Cuiwei, L. Ping, *Crevice corrosion behavior of the steel x70 under cathodic polarization*, Acta Metallurgica Sinica, 40 (2008) 1431-1438.

- [18] E. L. Koehler, *The Mechanism of Cathodic Disbondment of Protective Organic Coatings—Aqueous Displacement at Elevated pH*, Corrosion Science 40 (1984) 5-8.
- [19] T. Kamimura, H. Kishikawa, *Mechanism of Cathodic Disbonding of Three-Layer Polyethylene-Coated Steel Pipe*, Corrosion Science 54 (1998) 979-987.
- [20] D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, *Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels*, Corrosion Science 12 (2006) 4378–4385.
- [21] R. A. Oriani, *Hydrogen Embrittlement of Steels*, Annual Review of Materials Research, 8 (1978) 327-357.
- [22] D. Figueroa, M.J. Robinson, *The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels*, Corrosion Science 50 (2008) 1066-1079.
- [23] A. H. Tuthill, *Guideline for the use of copper alloys in seawater*, Materials Performance, 26 (1987) 11-22.
- [24] C. A. Powell, H. T. Michels, *Copper-Nickel Alloys for Seawater Corrosion Resistance and Anti-Fouling - A State of the Art Review*, Corrosion 2000.
- [25] D. J. Crisp, A. P. Austin, *The action of copper in antifouling paints*, Annals of Applied Biology, 48 (1960) 787–799.
- [26] J. Sandberg, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, M. Virta, *Release and chemical speciation of copper from anti-fouling paints with different active copper compounds in artificial seawater*, Materials and Corrosion, 58 (2007) 165-172.
- [27] H. W. Richardson, *Antifouling pigments, Other Applications and Frontiers* w H. W. Richardson, *Handbook of Copper Compounds and Applications*, Sumter 1997.
- [28] K. V. Thomasa, S. Brooks, *The environmental fate and effects of antifouling paint biocides*, The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research, 26 (2010) 73-88.
- [29] M. Schultz, *Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering*, Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research, 23 (2007) 331-341.
- [30] M. P. Schultz, J. A. Bendick, E. R. Holm, W. M. Hertel, *Economic impact of biofouling on a naval surface ship*, Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research, 27 (2011) 87-98.
- [31] H. Davy, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, tom 144, 1824.
- [32] PN EN 16222, *Ochrona katodowa kadłubów statków*, 2013.
- [33] BEASY Software and Services, zacytowano 21.03.2015, <http://www.beasy.com>.

- [34] COMSOL Corrosion Module, zacytowano 21.03.2015, <http://www.comsol.com/corrosion-module>.
- [35] DNV-RP-B401, *Cathodic Protection Design*, 2010.
- [36] NACE SP0176-2007, *Corrosion Control of Submerged Areas of Permanently Installed Steel Offshore Structures Associated with Petroleum Production*, 2007.
- [37] H. Hildebrand, W. Fischer, W. Prinz, W. Schwenk, *Probleme der IR-freien Potentialmessung in Gegenwart von Ausgleichsströmen*, *Werkstoffe und Korrosion*, 39 (1988) 18-22.
- [38] W. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, Burlington 1997.
- [39] L. Meszaros, J. Devay, *Study of the rate of corrosion of metals by faradaic distortion method I*, *Acta Chimica Acedemy Science of Hungary*, 100 (1979) 183-202.
- [40] L. Meszaros, J. Devay, *Study of the rate of corrosion of metals by faradaic distortion method II*, *Acta Chimica Acedemy Science of Hungary*, 104 (1079) 311-316.
- [41] L. Meszaros, J. Devay, *Study of the rate of corrosion of metals by faradaic distortion method III*, *Chimica Acedemy Science of Hungary*, 105 (1980) 1-17.
- [42] K. Darowicki, A. Zieliński, *Joint time–frequency analysis of electrochemical noise*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 504 (2001) 201-207.
- [43] K. Darowicki, K. Zakowski, *A new time-frequency method of detection of stray currents interference on metal structures*, *Corrosion Science* 54 (2004) 1061-1070.
- [44] K. Zakowski, *Detection and time/frequency analysis of electric fields in the ground*, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 54 (2007) 294-300.
- [45] National Instruments NI PCI-6052E, zacytowano 29.03.2015, <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/pl/nid/2601>.
- [46] K. Darowicki, *Frequency dispersion of harmonic components of the current of an electrode process*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 394 (1995) 81-86.
- [47] D. Loveday, R. Rodgers, *Comparison of Corrosion Rate Measurement of Copper, Zinc, and C1018 Steel Using Electrochemical Frequency Modulation and Traditional Methods*, *Journal of ASTM International*, 6 (2009) 1-11.
- [48] Ch. N. Yarnitzky, *Performance test of voltammetric analyzers with a diode based dummy cell*, *Electroanalysis*, 6 (1994) 463-468.

- [49] P. Schmuki, S. Virtanen, H. S. Isaacs, *Cathodic reduction of passive films on iron in borate and Phosphate buffer pH 8.4: Different mechanisms revealed by in situ techniques* w D. R. Baer, C. R. Clayton, G. D. Davis, G. P. Halada, *State-of-the-art Application of Surface and Interface Analysis to Environmental Material Interactions*, Pennington 2001.
- [50] B. Håkansson, N.G. Vannerberg, G. Bech-Nielsen, *Cathodic polarization of variously corroded iron electrodes in acid perchlorate solutions*, *Electrochimica Acta*, 28 (1983) 451-463.
- [51] S. Joiret, M. Keddou, X.R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. Rangeo, H. Takenouti, *Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH*, *Corrosion and Corrosion Monitoring*, 24 (2002) 7-15.
- [52] J. I. Drever, *The Geochemistry of Natural Waters. Third Edition*, New Jersey 1997.
- [53] A. Saliot, L. Mejanelle, P. Scribe, J. Fillaux, C. Pepe, A. Jabaud, J. Dagaut, *Particulate Organic Carbon, Sterols, Fatty Acids and Pigments in the Amazon River System*, *Biogeochemistry*, 53 (2001) 79-103.
- [54] Washington State Department of Ecology, *A Citizen's Guide to Understanding and Monitoring Lakes and Streams. Chapter 2 – Lakes: pH in Lakes*, 1991.
- [55] Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture, Soil Survey Division Staff, *Soil survey manual*, 1993.
- [56] Integrated Publishing, *Chemistry Volume 1*, zacytowano: 11.04.2015, <http://nuclearpowertraining.tpub.com/h1015v1>.
- [57] C. De Waard, D. E. Milliams, *Carbonic Acid Corrosion of Steel*, *Corrosion*, 31 (1975) 177-181.
- [58] R. V. Skold, T. E. Larson, *Measurement of the Instantaneous Corrosion Rate By Means of Polarization Data*, *Corrosion* 13 (1957) 69-72.
- [59] K. Zakowski, M. Szocinski, M. Narozny, *Study of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in Baltic sea water*, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 60 (2013) 95-99.
- [60] M. Zamanzade, T. Shahrabi, A. Yazdian, *Improvement of corrosion protection properties of calcareous deposits on carbon steel by pulse cathodic protection in artificial sea water*, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 54 (2007) 74-81.
- [61] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques - 3 - deposit of CaCO₃ in presence of Mg(II)*, *Electrochimica*, 48 (2003) 1645-1654.

- [62] A. Morizot, A. Neville, J. Taylor, *An assessment of the formation of electrodeposited scales using scanning electron and atomic force microscopy*, Journal of Crystal Growth, 237 (2002) 2160-2165.
- [63] K. Zakowski, M. Narozny, M. Szocinski, K. Darowicki, *Influence of water salinity on corrosion risk—the case of the southern Baltic Sea coast*, Environmental Monitoring and Assessment, 186 (2014) 4871–4879.
- [64] Departament Rozwoju Gospodarczego, *Inicjatywy gospodarcze*, Urząd Marszałkowski Województwa Pomorskiego, zacytowano: 25.05.2015, http://drg.pomorskie.eu/inicjatywy-gospodarcze_
- [65] Polskie Forum Przemysłów Morskich, zacytowano: 25.05.2015, <http://www.pomorskieptpp.pl/>.
- [66] *Invest in Pomerania. Tradycyjne Sektory Pomorskiej Gospodarki. Sektor Morski*, zacytowano: 25.05.2015, http://www.investinpomerania.pl/article/18653_Sektor_morski.htm.
- [67] Z. Moroń, *Pomiary przewodności elektrycznej cieczy przy małych częstotliwościach*, Wrocław 2003.
- [68] B. Debelius, A. Gomez-Parra, J. M. Forja, *Oxygen solubility in evaporated seawater as a function of temperature and salinity*, Hydrobiologia, 632 (2009) 157–165.
- [69] V. M. C. Rerolle, *Seawater-pH measurements for ocean-acidification observations*, Trends in Analytical Chemistry, 40 (2012) 146–157.
- [70] S. F. E. Boerlage, *Measuring salinity and TDS of seawater and brine for process and environmental monitoring—which one, when?*, Desalination and Water Treatment, 42 (2012) 222–230.
- [71] PN-EN ISO 8501-1, *Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów -- Wzrokowa ocena czystości powierzchni - Część 1*, 2008.
- [72] F. D. Wilde, *Techniques of Water-Resources Investigations Reports* w U.S. Department of the Interior, *Chapter A6: Field measurements, Book 9: Handbooks for Water-Resources Investigations*, 2007.
- [73] C. P. Gardiner, R. E. Melchers, *Corrosion analysis of bulk carriers, part I: operational parameters influencing corrosion rates*, Marine Structures, 16 (2003) 547–566.
- [74] EN 1993, *Design of steel structures*, 2005.
- [75] *Strategia Zintegrowanych Inwestycji Terytorialnych Obszaru Metropolitalnego Zatokii Gdańskiej na lata 2014–2020*, Gdańsk 2014, zacytowano: 29.05.2015, http://www.metropoliagdansk.pl/upload/files/8_07_14-Strategia%20ZIT%281%29.pdf

- [76] *Szczegółowy Opis Osi Priorytetowych Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Pomorskiego Na Lata 2014-2020*, Gdańsk 2015, zacytowano: 29.05.2015,
https://www.funduszeuropejskie.gov.pl/media/14591/szoop_4_02_2016.pdf
- [77] K. Zakowski, M. Narozny, K. Darowicki, *Protection of bridges against stray current corrosion*, *The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering*, 10 (2015) 11-16.
- [78] K. Zakowski, K. Darowicki, *Methods of evaluation of the corrosion hazard caused by stray currents to metal structures containing aggressive media*, *Polish Journal of Environmental Studies*, 9 (2000) 237–241.
- [79] K. Zakowski, W. Sokolski, *24-hour characteristic of interaction on pipelines of stray currents leaking from tram tractions*, *Corrosion Science* 41(1999) 2099–2111.
- [80] P. Nicholson, *High Voltage Direct Current Interference With Underground Underwater Pipelines*, *Corrosion* 2010.
- [81] R. McHenry, *Effects Of Ground Voltage Or Stray Current On Infrastructure Caused By High Voltage Direct Current (HVDC) Transmission Lines*, zacytowano: 26.07.2015,
<http://www.blockricl.com/MoDOT%20HVDC%20.pdf>.
- [82] R. Bonds, *Stray Current Effects on Ductile Iron Pipe*, zacytowano: 26.07.2015,
<http://www.dipra.org/app/uploads/Corrosion-Control-Stray-Current.pdf>.
- [83] P. Lambert, *Analysis of Stray Current Induced by Cathodic Protection on Steel- Framed Masonry Structures*, *The Open Corrosion Journal*, 4 (2011) 34-39.
- [84] W. Shipley, D. Darwin, C. Locke Jr., *Stray Current Corrosion due to Utility Cathodic Protection*, Lawrence 1997, zacytowano: 31.07.2015
https://kuscholarworks.ku.edu/bitstream/handle/1808/20462/darwin_stray.pdf?sequence=1
- [85] L. Shreir, *Mechanism of D.C. Stray Current Corrosion w Corrosion: Corrosion Control*, Newnes-Butterworths 1976.
- [86] A. Masłowski, zacytowano: 01.08.2015,
<http://rzygacz.webd.pl/index.php?id=12,72,0,0,1,0>.
- [87] Ł. Bartnik, M. Czapnik, *Historia komunikacji tramwajowej w Gdańsku*, zacytowano: 02.08.2016, http://tramwaje.gdanskie.info/data/historia/hist_tram.pdf.
- [88] Office of Rail Regulation, *Design Standards Stray Current Management, Tramway Technical Guidance Note 3*, zacytowano: 02.08.2016,
http://orr.gov.uk/__data/assets/pdf_file/0012/5070/TTGN3.pdf.

- [89] T. Barlo, A. Zdunek, *Stray Current Corrosion in Electrified Rail Systems – Final Report*, zacytowano: 02.08.2016, http://www.iti.northwestern.edu/publications/barlo_zdunek/Barlo_and_Zdunek-1995-Stray%20Current%20Corrosion%20in%20Electrified%20Rail%20Systems.pdf.
- [90] P. Stochaj, *Prądy błędzące jako źródło zagrożenia korozyjnego gazociągów stalowych*, *Nafta-Gaz*, 9 (2013) 683-689.
- [91] D. Zipse, *The Hazardous Multigrounded Neutral Distribution System And Dangerous Stray Currents*, Petroleum and Chemical Industry Conference 2003.
- [92] PN-EN-50162, *Ochrona przed korozją powodowaną przez prądy błędzące z układów prądu stałego*, 2006.
- [93] Surfer 12, zacytowano: 27.08.2016, <http://www.goldensoftware.com/products/surfer>
- [94] M. Narozny, K. Zakowski, K. Darowicki, *Method of sacrificial anode transistor-driving in cathodic protection*, *Corrosion Science*, 88 (2014) 275–279.
- [95] M. Narozny, K. Zakowski, K. Darowicki, *Method of sacrificial anode dual transistor-driving in stray current field*, *Corrosion Science*, 98 (2015) 605-609.
- [96] M. Parker, E. Peattie, *PipeLine Corrosion and Cathodic protection*, Houston 1999.
- [97] NACE TM0190-2012, *Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes*, 2012.
- [98] L. Instruments, *mRA Dwukanałowy rejestrator pomiarowy*, zacytowano: 14.08.2016, http://www.linstruments.com.pl/produkty/mra-dwukanalowy-rejestrator-pomiarowy_
- [99] K. Rahmounia, M. Keddama, A. Srhiri, H. Takenouti, *Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions*, *Corrosion Science*, 47 (2005) 3249–3266.
- [100] E. Sherif, R. Erasmus, J. Cominsa, *Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309 (2007) 470–477.
- [101] L. Soler, A. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, *Hydrogen generation by aluminum corrosion in seawater promoted by suspensions of aluminum hydroxide*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 8511–8518.
- [102] T. Parsons, Y. Maita, C. M. Lalli, *A Manual of Chemical & Biological Methods for Seawater Analysis*, Oxford 2013.
- [103] ASTM D1141-98, *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*, 2013.

- [104] U.S. Army Corps of Engineers, *Cathodic Protection Anode Selection*, Washington 2001, zacytowano: 16.08.2016, https://www.wbdg.org/ccb/ARMYCOE/PWTB/pwtb_420_49_37.pdf.
- [105] A. Yan, L. Feng, Z. Wang, *Influence of yttrium addition on properties of Mg-based sacrificial anode*, *Journal of Rare Earths*, 28 (2010) 393–395.
- [106] J. Genescà, J. Juárez, *Development and testing of galvanic anodes for cathodic protection*, *Contributions to Science*, 1 (2000) 331-343.
- [107] L. Umoru, O. Ige, *Effects of Tin on Aluminum – Zinc – Magnesium Alloy as Sacrificial Anode in Sewater*, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 7 (2007) 105-113.
- [108] G. Tsinker, *Handbook of Port and Harbor Engineering: Geotechnical and Structural Aspects*, Dordrecht 2014.
- [109] J. Zhang, C. Sun, Z. Yu, J. Cheng, W. Li, J. Duan, *The Performance of Zinc Sacrificial Anode in Simulating Marine Fouling Environment*, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 5712-5721.
- [110] NORSOK M-503, *Cathodic protection. Rev. 3*, 2007.

INDEKS TABEL

Tab. 1	Niezbędne informacje i zależności do wykreślenia diagramu Pourbaix	10
Tab. 2	Zestawienie wybranych norm międzynarodowych, krajowych, branżowych z zakresu ochrony katodowej	18
Tab. 3	Wybrane funkcje okna oraz ich wzory	37
Tab. 4	Zestawienie rozdzielczości czasowej oraz częstotliwościowej dla różnych długości funkcji okienkującej. Analizowany układ modelowy zgodny z Rys. 17	54
Tab. 5	Zestawienie współczynników napięciowych diody wyznaczonych na podstawie pomiaru prądu stałego i kolejnych harmonicznych spektrogramu STFT odpowiedzi prądowej układu modelowego (Rys. 17)	55
Tab. 6	Skład chemiczny stali S235JR według normy EN 10027-1 oraz jej wytrzymałość na rozciąganie	56
Tab. 7	Przykładowe zestawienie energii sygnałów stosunku harmonicznych odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_n/f_1) dla różnych częstotliwości składowej sinusoidalnej sygnału pobudzenia. W tabeli zestawiono również maksymalną wartość stosunków (f_n/f_1)	68
Tab. 8	Zestawienie wysokości pików występujących na wykresie drugiej harmonicznej prądu płynącego przez celkę, przy potencjale około -800 mV względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl	76
Tab. 9	Zestawienie parametrów lokalnych maksimum próbki w środowisku dodatkowo natlenianym i bez natleniania. Odczyn pH obydwu roztworów był równy 7	83
Tab. 10	Tabela współczynników korelacji Pearsona dla TDS, rezystywności i zasolenia	94
Tab. 11	Tabela korelacji szybkości korozji ze zmierzonymi parametrami fizykochemicznymi wody	95

INDEKS RYSUNKÓW

Rys. 1 Diagram Pourbaix wyznaczony dla danych z Tab. 1, do obliczeń przyjęto aktywność form jonowych żelaza wynoszącą 10^{-6} [mol/dm ³]	11
Rys. 2 Wykres potencjał-logarytm prądu dla wybranego układu - żelaza zanurzonego w kwasie. Liniami przerywanymi zaznaczono wypadkowy potencjał elektrochemiczny oraz logarytm prądu	13
Rys. 3 Uproszczony schemat ochrony katodowej z wykorzystaniem cynkowej anody galwanicznej. Liniami przerywanymi oznaczono wypadkowe prądy i potencjały elektrod (cynkowej i stalowej) dla dwóch różnych stężeń tlenu – szybkości reakcji depolaryzacji tlenowej. Prąd ochrony katodowej jest równy różnicy prądu roztwarzania cynku i utleniania żelaza	15
Rys. 4 Uproszczony schemat ochrony katodowej z zewnętrznym źródłem prądu	16
Rys. 5 Przykładowa ekstrapolacja krzywej anodowej w kierunku potencjałów katodowych. Zaznaczono szybkości korozji przy potencjale korozyjnym oraz przy potencjale odpowiadającym szybkości korozji 0,01 mm/rok	17
Rys. 6 Potencjały krytyczne, ochronne (kolor niebieski) oraz orientacyjne potencjały korozyjne (kolor czerwony) dla różnych materiałów według normy PN EN 12954. Potencjały są podane względem nasyconej elektrody Cu nas. CuSO ₄	21
Rys. 7 Zestawienie potencjałów ochronnych według normy PN EN 12473 dla różnych materiałów konstrukcyjnych	25
Rys. 8 Wykres zależności potencjału elektrody Cu nas. CuSO ₄ względem referencyjnej elektrody Ag AgCl 1% NaCl w funkcji stężenia rozpuszczonego CuSO ₄ w 1% roztworze wodnym NaCl	32
Rys. 9 Przykładowa prostokątna funkcja okna, reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej	39
Rys. 10 Przykładowa trójkątna funkcja okna reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej	39
Rys. 11 Przykładowa funkcja okna Hanninga, reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej	40
Rys. 12 Przykładowa funkcja okna Hamminga, reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej (b)	40
Rys. 13 Przykładowa funkcja okna Blackmanna, reprezentacja w dziedzinie czasu (a) i częstotliwości (b). Widmo amplitudowe znormalizowane w skali decybelowej (b)	41
Rys. 14 Sygnały wejściowe: sygnał o długości 2 okresów funkcji sinus oraz 1,75 okresu funkcji sinus zakończony skokiem (a). Funkcja okienkująca Hanninga, o szerokości dwóch okresów sygnałów wejściowych (b). Sygnały wejściowe po okienkowaniu (c). Znormalizowana transformata Fouriera w skali dB sygnałów wejściowych (d). Znormalizowana amplitudowa transformata Fouriera sygnałów wejściowych (e). Na wykresach (d) i (e) dla sygnału o długości 2 okresów funkcji sinus zastosowano okno	

- prostokątne. W przypadku sygnału o długości 1,75 okresu funkcji sinus zastosowano okna prostokątne i Hanninga 42
- Rys. 15 Ideowy Rysunek siatki spektrogramu STFT. Szerokość funkcji okna dla rysunku po lewej stronie (a) jest dwukrotnie większa niż dla rysunku po prawej stronie (b). Dobrze widoczna jest odwrotnie proporcjonalna zależność pomiędzy rozdzielczością czasową a częstotliwościową 44
- Rys. 16 Schemat układu pomiarowego do analizy czasowo-częstotliwościowej prądu płynącego w celce elektrochemicznej lub przez układ modelowy 45
- Rys. 17 Układ modelowy. Dioda krzemowa połączona z kondensatorem ceramicznym o pojemności 9 μF . Na rysunku zaznaczono podłączenie zacisków potencjostatu EP-20 46
- Rys. 18 Charakterystyka prądowo-napięciowa diody, w układzie liniowym (a) i półlogarytmicznym (b), wyznaczona metodą potencjodynamiczną. Linia ciągła wykreśla krzywą najlepszego dopasowania wyznaczoną metodą najmniejszych kwadratów. Współczynnik determinacji wynosi 0,999 46
- Rys. 19 Przykładowy sygnał pobudzenia w funkcji czasu. Prędkość przemiatania 1 mV/s, amplituda funkcji sinusoidalnej 60 mV, częstotliwość 100 Hz 47
- Rys. 20 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano prostokątną funkcję okna o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT 48
- Rys. 21 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano trójkątną funkcję okna o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT 49
- Rys. 22 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hanninga o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT 49
- Rys. 23 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hamminga o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT 50
- Rys. 24 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Blackmanna o szerokości 256 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT 50
- Rys. 25 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hanninga o szerokości 32 próbek, oraz

względna skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT	52
Rys. 26 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hanninga o szerokości 128 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT	53
Rys. 27 Spektrogram STFT odpowiedzi prądowej diody na pobudzenie typu przedstawionego na Rys. 19. Zastosowano funkcję okna Hanninga o szerokości 28384 próbek, oraz względną skalę decybelową. Sygnałem odniesienia jest maksymalna wartość spektrogramu STFT	54
Rys. 28. Zależność logarytmu prądu członu stałoprądowego, pierwszej i drugiej harmonicznej od napięcia. Linia ciągła wykreśla krzywą najlepszego dopasowania wyznaczoną metodą najmniejszych kwadratów. Harmoniczne uzyskane ze spektrogramu z funkcją okienkującą Hanninga o szerokości 256.	55
Rys. 29 Elektroda pracująca wykonana ze stali S235JR inkludowanej w żywicy epoksydowej. Powierzchnia pracująca elektrody równa 1 cm ²	57
Rys. 30 Widma modułu impedancji dla różnych potencjałów polaryzacji elektrody ze stali S235JR o powierzchni 1 cm ²	58
Rys. 31 Kąt przesunięcia fazowego dla różnych potencjałów polaryzacji elektrody ze stali S235JR o powierzchni 1 cm ²	59
Rys. 32 Widma Nyquista dla różnych potencjałów polaryzacji elektrody ze stali S235JR o powierzchni 1 cm ²	60
Rys. 33 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1 Hz i amplitudzie 60 mV	62
Rys. 34 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f ₂), trzeciej (f ₃) i czwartej (f ₄) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f ₁) w funkcji potencjału względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1 Hz i amplitudzie 60 mV.	62
Rys. 35 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 15 Hz i amplitudzie 60 mV	63
Rys. 36 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f ₂), trzeciej (f ₃) i czwartej (f ₄) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f ₁) w funkcji potencjału względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 15 Hz i amplitudzie 60 mV	63
Rys. 37 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 30 Hz i amplitudzie 60 mV	64

- Rys. 38 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 30 Hz i amplitudzie 60 mV 64
- Rys. 39 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 60 Hz i amplitudzie 60 mV 65
- Rys. 40 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 60 Hz i amplitudzie 60 mV 65
- Rys. 41 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 180 Hz i amplitudzie 60 mV 66
- Rys. 42 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 180 Hz i amplitudzie 60 mV 66
- Rys. 43 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 300 Hz i amplitudzie 60 mV 67
- Rys. 44 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2), trzeciej (f_3) i czwartej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 300 Hz i amplitudzie 60 mV 67
- Rys. 45 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_2) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału, względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl, dla sinusoidalnego sygnału pobudzenia o różnych częstotliwościach: 1, 15, 30, 60, 180 i 300 Hz i amplitudzie 60 mV 69
- Rys. 46 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_3) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału, względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl, dla sinusoidalnego sygnału pobudzenia o różnych częstotliwościach: 1, 15, 30, 60, 180 i 300 Hz i amplitudzie 60 mV 70
- Rys. 47 Przykładowe zestawienie stosunku drugiej (f_4) harmonicznej odpowiedzi sygnału prądowego do sygnału pierwszej harmonicznej (f_1) w funkcji potencjału, względem elektrody Ag|AgCl|3% NaCl, dla sinusoidalnego sygnału pobudzenia o różnych częstotliwościach: 1, 15, 30, 60, 180 i 300 Hz i amplitudzie 60 mV 70
- Rys. 48 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1 Hz

i amplitudzie 60 mV. Zakres badanych potencjałów od -450 do -1200 względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl	71
Rys. 49 Schematyczna zależność szybkości korozji atmosferycznej stali w funkcji odczynu pH środowiska [56,57,58]	73
Rys. 50 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR, w środowisku o pH 3. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1Hz i amplitudzie 60 mV	74
Rys. 51 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR, w środowisku o pH 5. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1Hz i amplitudzie 60 mV	74
Rys. 52 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR, w środowisku o pH 7. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1Hz i amplitudzie 60 mV	75
Rys. 53 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR, w środowisku o pH 9. Składowa sinusoidalna sygnału pobudzenia o częstotliwości 1Hz i amplitudzie 60 mV	76
Rys. 54 Wykres składowej liniowo zmiennej sygnału pobudzenia w eksperymencie o charakterze cyklicznym	77
Rys. 55 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko odtlenione. Zakres badanych potencjałów od -500 do -1150 mV względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl. Cykl pierwszy	78
Rys. 56 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko odtlenione. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl. Cykl drugi	79
Rys. 57 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko odtlenione, próbka zredukowana przez 10 minut przy potencjale -1150 mV względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl. Cykl pierwszy	80
Rys. 58 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko odtlenione. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl. Cykl drugi	81
Rys. 59 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko natlenione. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl. Cykl pierwszy	82
Rys. 60 Przykładowy spektrogram STFT odpowiedzi prądowej elektrody ze stali konstrukcyjnej S235JR. Środowisko natlenione. Zakres badanych potencjałów od -1150 do -500 mV względem elektrody Ag AgCl 3% NaCl. Cykl drugi	82
Rys. 61 Zależność drugiej harmonicznej od potencjału w środowisku natlenionym. Pierwszy cykl polaryzacji	84

Rys. 62 Zależność trzeciej harmonicznej w środowisku natlenionym od potencjału. Pierwszy cykl polaryzacji	85
Rys. 63 Wykres komponenty stałoprądowej (a), jej pochodnej (b) oraz drugiej harmonicznej odpowiedzi prądowej elektrody (c) w środowisku natlenionym o pH 7	86
Rys. 64 Schemat oddziaływania prądów błędzących na pobliską konstrukcję podziemną	96
Rys. 65 Schemat ideowy działania drenażu prostego. Drenaż oznaczony jest symbolem rezystora i umożliwia przepływ prądu niskoomowym połączeniem pomiędzy torowiskiem a zagrożoną konstrukcją	98
Rys. 66 Schemat ideowy działania drenażu polaryzowanego. W obwód włączona jest dioda, uniemożliwiająca przepływ prądu od torowiska do zagrożonej konstrukcji poprzez niskoomowy drenaż elektryczny	99
Rys. 67 Schemat ideowy działania drenażu wzmocnionego. Drenaż wzmocniony wymusza przepływ prądu od konstrukcji do torowiska	100
Rys. 68 Anoda galwaniczna z diodą szeregowo włączoną w układ. Spadek napięcia na diodzie podwyższa potencjał, do którego może zostać spolaryzowane ogniwo o wartość spadku napięcia występującego na diodzie	104
Rys. 69 Wykresy potencjału katody, gęstości prądu ochrony katodowej i spadku napięcia na diodzie w funkcji czasu dla układu anody cynkowej z diodą germanową szeregowo włączoną w obwód	104
Rys. 70 Wykresy zmian potencjału katody, gęstości prądu ochrony katodowej i spadku napięcia na diodzie w funkcji czasu dla układu anody magnezowej z diodą germanową szeregowo włączoną w obwód	105
Rys. 71 Układ pomiarowy do testowania magnezowych anod galwanicznych sterowanych germanowym tranzystorem PNP	106
Rys. 72 Układ pomiarowy do testowania magnezowych anod galwanicznych sterowanych germanowymi tranzystorami PNP i NPN	107
Rys. 73 Układ referencyjny charakteryzujący się bezpośrednim połączeniem anody z katodą	108
Rys. 74 Układ pomiarowy wykorzystany do symulacji oddziaływania prądów błędzących na przykładzie układu sterowanego jednym germanowym tranzystorem bipolarnym typu PNP	110
Rys. 75 Przebieg napięcia na generatorze (a), gęstości prądu ochrony katodowej (b) oraz potencjału konstrukcji (c) dla układu sterowanego tranzystorem PNP przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędzących o charakterze anodowym	111
Rys. 76 Wykres korelacji prąd ochronny – napięcie na generatorze dla układu sterowanego tranzystorem, PNP, przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędzących o charakterze anodowym	112
Rys. 77 Wykresy napięcia na generatorze (a), gęstości prądu emitera tranzystora NPN (b), gęstości prądu emitera tranzystora PNP (c) oraz potencjału konstrukcji (c) w funkcji czasu dla układu sterowanego tranzystorem PNP, przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędzących o charakterze anodowym	113

- Rys. 78 Wykres korelacji prąd ochronny – napięcie na generatorze dla układu sterowanego dwoma tranzystorami: PNP (a) i NPN (b), przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędnych o charakterze anodowym 114
- Rys. 79 Wykresy napięcia na generatorze (a), gęstości prądu emitera tranzystora NPN (b), gęstości prądu emitera tranzystora PNP (c) oraz potencjału konstrukcji (d) w funkcji czasu dla układu sterowanego tranzystorem PNP przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędnych o charakterze katodowym 115
- Rys. 80 Wykres korelacji prąd ochronny – napięcie na generatorze dla układu sterowanego dwoma tranzystorami: PNP (a) i NPN (b), przy symulowanym oddziaływaniu prądów błędnych o charakterze katodowym 116
- Rys. 81 Wykres potencjału i gęstości prądu ochrony katodowej w czasie. Układ sterowany tranzystorem PNP, gdzie zastosowano katodę z austenitycznej stali nierdzewnej 316L, anodę magnezową oraz stalową elektrodę sterującą 117

INDEKS RÓWNAŃ

Równanie (1)	$M \rightarrow M^{n+} + n\bar{e}$	9
Równanie (2)	$Ox^{m+} + n\bar{e} \rightarrow Red^{(m-n)+}$	9
Równanie (3)	$E = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$	9
Równanie (4)	$\Delta G = -nFE$	9
Równanie (5)	$E = \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln[Q]$	9
Równanie (6)	$n_1S_1 + n_2S_2 \rightarrow n_3S_3 + n_4S_4$	10
Równanie (7)	$Q = \frac{(a_{S_3})^{n_3} (a_{S_4})^{n_4}}{(a_{S_1})^{n_1} (a_{S_2})^{n_2}}$	10
Równanie (8)	$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 6H_2O$	10
Równanie (9)	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{H_3O^+}}{a_{Mn^{2+}}} \right) = 1,28 - 0,1182pH - 0,0295 \log(a_{Mn^{2+}})$	10
Równanie (10)	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}$	13
Równanie (11)	$H^+ + \bar{e} \rightarrow H_{ads}$	13
Równanie (12)	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$	13
Równanie (13)	$H_2O + \bar{e} \rightarrow OH^- + H_{ads}$	14
Równanie (14)	$i = i \left\{ \exp \left[\frac{nF(1-\alpha)}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{nF(\alpha-1)}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\}$	14

Równanie (15) $PREN = \% Cr + 3,3 \% Mo + 16 \% N$ 26

Równanie (16) $f(x + y) = f(x) + f(y)$ 33

Równanie (17) $f(ax) = af(x)$ 33

Równanie (18) $i = i_{kor} \exp\left(\frac{E - E_{eq}}{b_a}\right) - i_{katodowy} + C_{DL} \left(\frac{\delta E}{\delta t}\right)$ 34

Równanie (19) $i_{katodowy} = -nFD \left(\frac{C_0}{\delta_x}\right)$ 34

Równanie (20) $E(t) = E_s + \Delta E \cos(\omega t) = E_s + (E - E_s) \cos(\omega t)$ 34

Równanie (21) $i_{anodowy}(E(t)) = i_{kor} \exp(b(E_s + \Delta E \cos(\omega t)))$
 $= i_{kor} \exp(b(E_s + (E - E_s) \cos(\omega t)))$ 34

Równanie (22) $i(E) = i(E_s) + \frac{di(E_s)}{1! dE} \Delta E + \frac{d^2 i(E_s)}{2! dE^2} \Delta E^2 + \frac{d^3 i(E_s)}{3! dE^3} \Delta E^3 + \frac{d^4 i(E_s)}{4! dE^4} \Delta E^4 + (\dots)$ 35

Równanie (23) $i(E) = i_{kor} \exp(bE_s) + \frac{i_{kor} \exp(bE_s)}{1!} b \Delta E \cos \omega t$
 $+ \frac{i_{kor} \exp(bE_s)}{2!} b^2 \Delta E^2 \cos^2 \omega t + \frac{i_{kor} \exp(bE_s)}{3!} b^3 \Delta E^3 \cos^3 \omega t$ 35
 $+ \frac{i_{kor} \exp(bE_s)}{4!} b^4 \Delta E^4 \cos^4 \omega t + (\dots)$

Równanie (24) $i(E) = i_{kor} \exp(bE_s) \left[\frac{1}{1} + \frac{1}{1} (\cos \omega t) b \Delta E + \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2\omega t \right) b^2 \Delta E^2 \right.$
 $+ \frac{1}{3!} \left(\frac{3}{4} \cos \omega t + \frac{1}{4} \cos 3\omega t \right) b^3 \Delta E^3$
 $+ \frac{1}{4!} \left(\frac{1}{8} \cos 4\omega t + \frac{4}{8} \cos 2\omega t + \frac{3}{8} \right) b^4 \Delta E^4$ 35
 $+ \frac{1}{5!} \left(\frac{1}{16} \cos 3\omega t + \frac{1}{16} \cos 5\omega t \right.$
 $\left. + \frac{4}{16} \cos \omega t + \frac{4}{16} \cos 3\omega t + \frac{3}{8} \cos \omega t \right) b^5 \Delta E^5 \left. \right]$

$$\text{Równanie (25)} \quad i(E) = i_{kor} \exp(bE_s) \left[\begin{array}{l} \left(1 + \frac{1}{4} b^2 \Delta E^2 + \frac{1}{64} b^4 \Delta E^4 + (\dots) \right) \\ + \cos \omega t \left(b \Delta E + \frac{1}{8} b^3 \Delta E^3 + \frac{1}{192} b^5 \Delta E^5 + (\dots) \right) \\ + \cos 2\omega t \left(\frac{1}{4} b^2 \Delta E^2 + \frac{1}{96} b^4 \Delta E^4 + (\dots) \right) \\ + \cos 3\omega t \left(\frac{1}{24} b^3 \Delta E^3 + \frac{1}{384} b^5 \Delta E^5 + (\dots) \right) \\ + \cos 4\omega t \left(\frac{1}{192} b^4 \Delta E^4 + (\dots) \right) \\ + \cos 5\omega t \left(\frac{1}{1920} b^5 \Delta E^5 + (\dots) \right) \\ + (\dots) \end{array} \right] \quad 36$$

$$\text{Równanie (26)} \quad STFT(f(t))(\tau, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) g(t - \tau) e^{-j\omega t} dt \quad 37$$

$$\text{Równanie (27)} \quad STFT(f[n])(m, \omega) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f[n] g[n - m] e^{-j\omega n} \quad 37$$

$$\text{Równanie (28)} \quad \text{spektrogram}(f[n])(m, \omega) = |STFT(f[n])(m, \omega)|^2 \quad 37$$

$$\text{Równanie (29)} \quad (f * g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) g(t - \tau) dt \quad 38$$

$$\text{Równanie (30)} \quad F((f * g)(t)) = F(f(t)) F(g(t)) \quad 38$$

$$\text{Równanie (31)} \quad \Delta_{\omega} \Delta_t \geq \frac{1}{2} \quad 43$$

$$\text{Równanie (32)} \quad i_c(t) = C \left(\frac{\delta E}{\delta t} \right) = C \frac{\delta(\sin(2\pi ft) + Vt)}{\delta t} \quad 51$$

$$\text{Równanie (33)} \quad PPA = 0,278 * \frac{n * F}{M} \left[\frac{A * h}{kg} \right] \quad 109$$

$$\text{Równanie (34)} \quad EA = \frac{kC}{\Delta m} = \frac{k(\Delta I \Delta t)}{\Delta m} \quad 109$$

ZAŁĄCZNIKI

Załącznik 1 K. Zakowski, M. Szocinski, M. Narozny, *Study of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in Baltic sea water*, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 60 (2013) 95-99.

Załącznik 2 K. Zakowski, M. Narozny, M. Szocinski, K. Darowicki, *Protection of Bridges Against Stray Current Corrosion*, *The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering*, 10 (2015) 11-16.

Załącznik 3 K. Zakowski, M. Narozny, M. Szocinski, K. Darowicki, *Influence of water salinity on corrosion risk—the case of the southern Baltic Sea coast*, *Environmental Monitoring and Assessment*, 186 (2014) 4871–4879.

Załącznik 4 M. Narozny, K. Zakowski, K. Darowicki, *Method of sacrificial anode transistor-driving in cathodic protection system*, *Corrosion Science*, 88 (2014) 275–279.

Załącznik 5 M. Narozny, K. Zakowski, K. Darowicki, *Method of sacrificial anode dual transistor-driving in stray current field*, *Corrosion Science*, 98 (2015) 605–609.