

Sposób pomiaru grubości i kinetyki narastania warstewek produktów korozji na powierzchni metalu, zwłaszcza w rurociągach transportujących medium korozyjne.

Przedmiotem wynalazku jest sposób pomiaru grubości i kinetyki narastania warstewek produktów korozji na powierzchni metalu, zwłaszcza w rurociągach transportujących medium korozyjne zawierające elektrolity o różnym składzie. W takim układzie metal – elektrolit (na przykład stal w wodnym roztworze soli NaCl) dochodzi do korozji elektrochemicznej.

Powszechnie stosowaną metodą do badań elektrochemicznych powłok antykorozyjnych jest spektroskopia impedancyjna (EIS - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Umożliwia ona charakteryzowanie układów elektrochemicznych nawet przy dużym stopniu skomplikowania (C. Gabrielli, *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*, Schlumberger Instrumentation Group, Farnborough, 1980). Podstawy teoretyczne omówił i wybrane modele układów elektrochemicznych przedstawił J. Kubiszta („*Elektrochemiczne metody skanin-gowe i ich zastosowanie w inżynierii korozyjnej*”, Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2013).

Możliwość rozdzielenia reakcji elektrodowej od procesów dyfuzyjnych i wpływu elektrolitu jest główną zaletą techniki impedancyjnej stosowanej do ogniw korozyjnych w korozji elektrochemicznej. Możliwe jest badanie oddzielnych elementów układu elektrochemicznego, takich jak: reakcji przeniesienia ładunku, dyfuzji, oporu elektrolitu, oporu warstwy pasywnej, pojemności warstwy podwójnej lub też geometrycznej pojemności próbki. Możliwe jest również zbadanie np. kinetyki reakcji elektrodowych (przy pomiarze układu w różnych temperaturach), powierzchni próbki (porowatości, powierzchni właściwej), przewodności (znając stałą naczyń), itd. (B. Boukamp, Ext Abstr. *First International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Bombannes-Maubuisson, 1989). Problemami z interpretacją wyników zajmował się A. Królikowski (*Jak unikać błędów przy pomiarach impedancji elektrochemicznej*, Seminarium Naukowe "Metody elektrochemiczne w badaniach korozyjnych", Politechnika Wrocławska, ZETiK, Karpacz, 1991).

W badaniu EIS, po naruszeniu równowagi układu elektrochemicznego przez zmiennoprądowy sygnał o znanym potencjale i częstotliwości, odpowiedź układu następuje w formie prądowej o amplitudzie pomniejszonej o opór próbki i przesuniętej fazie względem sygnału wzbudzającego. Na podstawie przesunięcia fazowego między tymi sygnałami oraz modułu impedancji Z (rzeczywista i urojona część impedancji, które przy znanym module i kącie wyliczane są ze wzoru geometrycznego liczb urojonych). Ponieważ różne procesy, jak proces przeniesienia ładunku, przejście jonu przez warstwę pasywną na elektrodzie, dyfuzja w elektrolicie, dyfuzja w porach, w warstwie solnej przy korozji, itd., mają różną stałą czasową (wynikającą z różnego czasu przebiegu i powrotu do równowagi po jej naruszeniu), odpowiedź układu będzie zależna od częstotliwości sygnału. W ten sposób można rozdzielić większość procesów w stopniu wystarczającym do ich identyfikacji i analizy. Obowiązującym jest założenie, że stan próbki (procesy mogące zachodzić pod wpływem zaburzenia sygnałem elektrycznym) nie ulega dającej się zauważyć zmianie w czasie pomiaru. Pomiar przy danej częstotliwości trwa tyle, ile jeden okres – np. dla 1 Hz trwa sekundę, a dla 1 kHz 0,001 s.

Według L. Niedzickiego („Spektroskopia impedancyjna”) po przyłożeniu zmiennoprądowego sygnału napięciowego o małej amplitudzie celem możliwie małego zaburzenia próbki:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

gdzie: $E(t)$ – potencjał w czasie t [V]; t – czas [s]; E_0 – amplituda sygnału [V]; ω – częstotliwość kołowa ($\omega = 2\pi f$, f – częstotliwość) [Hz];

odpowiedzią układu na taki sygnał będzie odpowiedź prądowa:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

gdzie: $I(t)$ – natężenie prądu w czasie t [A]; t – czas [s]; I_0 – amplituda sygnału [A]; ω – częstotliwość kołowa ($\omega = 2\pi f$, f – częstotliwość) [Hz]; φ – kąt przesunięcia fazowego.

Tak więc impedancja wyraża się wzorem:

$$Z = E(t) / I(t) = Z_0 \cos(\omega t) / \cos(\omega t + \varphi)$$

gdzie: Z – impedancja; Z_0 – moduł impedancji; φ – kąt przesunięcia fazowego.

Do prezentacji wyników impedancyjnych (sygnału wyjściowego, czyli odpowiedzi prądowej) najczęściej używa się wykresów Nyquista lub Bode'ego. Wykres Nyquista to krzywa w układzie $Re(Z)$ – $-Im(Z)$, zaś wykres Bode'ego to dwie krzywe w układzie $\log(f)$ - $\log(Z)$ (jedna krzywa) i druga krzywa (na tym samym wykresie) $\log(f)$ - $\log(\varphi)$. Odwrócenie osi części urojonej wynika z konwencji przedstawiania wyników elektrochemicznych w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych.

Wykres Nyquista łatwo interpretować jeśli chodzi o naturę procesów, natomiast z wykresu Bode'ego łatwo ustalić ilość elementów i zakres częstotliwości przy których zachodzą.

Zależność między układem Nyquista i Bode'ego to:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(Z) &= |Z| \cdot \cos\varphi \\ -\operatorname{Im}(Z) &= -|Z| \cdot \sin\varphi \end{aligned}$$

Krzywe z reguły nie przedstawiają charakterystyki liniowej, w związku z tym w pomiarach impedancji elektrochemicznej stosuje się różne metody analizy przebiegów nieliniowych (np. linearyzację odcinkową) i ogranicza rozwiązania do obszarów, w których układ może być traktowany jako liniowy. Z eksperymentalnego punktu widzenia pomiar impedancji elektrochemicznej wzdłuż kolejnych punktów krzywej polaryzacji pozwala na pełną charakterystykę granicy faz elektroda - roztwór elektrolitu oraz na porównanie otrzymanych wyników z założonym modelem.

Dla ograniczenia czasu pomiaru, przyrząd pomiarowy (FRA – *Frequency Response Analyzer*, analizator odpowiedzi częstotliwościowej) wybiera na skali częstotliwości pojedyncze punkty i ze zmierzonych odpowiedzi prądowych przy tych częstotliwościach tworzy widmo impedancyjne. Większość procesów elektrochemicznych, bądź fizycznych, daje się interpretować w spektroskopii impedancyjnej jako elementy elektryczne obwodów o odpowiednich stałych czasowych. Przykładowo, warstwa podwójna na elektrodzie składająca się z powierzchni elektrody o jednym ładunku i powierzchni tworzonej przez pokrywające ją jony przeciwnego ładunku może być przybliżona jako kondensator. Stąd, widma impedancyjne reprezentuje się jako tak zwane obwo-
dy zastępcze, poprzez przyporządkowanie każdemu procesowi elektrochemicznemu odpowiedniego elementu typu RLC (lub mu zbliżonego) o odpowiednim parametrze charakteryzującym i tworząc z takich elementów obwód elektryczny. Czyli np. warstwie podwójnej - kondensatora, a warstwie pasywnej - opornika. Procesy ściśle powiązane ze sobą łączy się równolegle, natomiast niezależne od siebie łączy się szeregowo.

Problemem przy interpretacji widm impedancyjnych jest dopasowanie (na przykład metodą nieliniową najmniejszych kwadratów) odpowiedniego układu zastępczego, gdyż to samo widmo impedancyjne może być reprezentowane przez co najmniej kilka układów zastępczych. Ważne jest więc, aby poznać uprzednio na tyle dobrze układ elektrochemiczny, by móc przewidzieć zachodzące wewnątrz procesy, a także ich kolejność i umiejscowienie. W praktyce rzadko udaje się dopasować je dokładnie, jednak przy użyciu odpowiednich algorytmów optymalizuje się układ zastępczy. Poglądowy układ elektrochemiczny przedstawiony jest na rysunku w Fig. 1, a elektryczny obwód zastępczy w Fig. 2. Obwód zastępczy składa się z pojemności warstwy podwójnej C_{dl} oraz równolegle z nią połączonej impedancji faradajowskiej Z_F i dodatkowo w szeregowym połączeniu z Z_F i C_{dl} znajduje się opór R_s , reprezentujący rezystancję elektrolitu między końcówką elektrody odniesienia a elektrodą pracującą. Parametr Z_F zawiera w sobie najistotniejsze informacje dotyczące reakcji elektrochemicznych zachodzących w badanym układzie

elektrochemicznym (w szczególności na granicy faz elektroda - roztwór elektrolitu).

Między prądem faradajowskim j_F , a prądem ładowania warstwy podwójnej j_C zachodzi zależność:

$$j = j_F + j_C.$$

Znane rozwiązania techniczne dotyczą głównie aspektu korozji przy ochronie katodowej zbiorników, ewentualnie rurociągów, zabezpieczonych zewnętrznie warstwami antykorozyjnymi.

Z opisu patentowego US 5674375 A znany jest sposób wykrywania ryzyka korozji konstrukcji stalowej osadzonej w gruncie, w którym przeprowadza się spektroskopię impedancyjną i ocenia wykres Nyquista.

W opisie EP 0465347 A1 ujawniono metodę oceny odporności na korozję konstrukcji metalowej pokrytej warstwą ochronną poprzez pomiar impedancji AC powłoki malarskiej w 3% roztworze NaCl. Mierzona impedancja uwzględnia wszystkie parametry elektryczne układu elektrolitycznego, takie jak rezystancja elektrolitu, pojemność warstwy farby, impedancję faradajowską i zdolność do podwójnej warstwy.

W opisie WO 02103330 A1 ujawniony został sposób stosowany do wykrywania korozji w stali zabezpieczonej katodowo, w szczególności w zbrojeniach betonowych, lub do stwierdzenia, czy korozja jest pasywna czy nie, bez konieczności przerywania zabezpieczenia.

Sposób realizowany jest w kilku następujących po sobie etapach:

- a) pomiędzy ustrój stalowy i przeciwelektrodę, umieszczoną na zewnętrznej powierzchni gruntu lub betonu, włączany jest prąd przemienny o częstotliwości od 0,01 do 100 Hz.
- b) za pomocą znanego urządzenia mierzy się różnicę faz między tym prądem a różnicą potencjałów mierzoną między stalą a elektrodą odniesienia umieszczoną blisko przeciwelektrody.
- c) zmierzony kąt jest porównywany z ustawioną wcześniej wartością tak, że gdy zmierzony kąt jest mniejszy od ustawionego, wiadomo, że zabezpieczenie jest skuteczne.

Prąd przemienny jest modulowany na ograniczonym prądzie stałym. Korzystnie różnica faz między napięciem a prądem przemiennym jest wykonywana przez pobranie napięcia przemiennego i przyłożonego do oscylografu katodowego, mierzącego figurę Lissajous narysowaną na ekranie.

W opisie EP2333518B1 ujawniony jest sposób badania ochrony przed korozją i stanu korozji podziemnych lub częściowo podziemnych metalowych obiektów badawczych, w szczególności oceny ryzyka korozji powłoki na zbiornikach ciśnieniowych lub przewodach ciśnieniowych z wykorzystaniem parametrów prądu przemiennego. Obiekty te są zaopatrzone w powłoki ochronne, których celem jest chemiczna i elektryczna izolacja metalowego przedmiotu od otaczającej gleby. Znane powłoki antykorozyjne to powłoki bitumiczne i powłoki z tworzyw sztucznych, wykonane głównie z żywicy epoksydowej.

W przypadku zbiorników ciśnieniowych zaklasyfikowanych jako zdecydowanie zagrożone

późniejszą korozją obowiązkowe jest wykonanie systemu trwałej katodowej ochrony antykorozyjnej. Powłoką antykorozyjną o późniejszej „wadliwej integralności” jest powłoka antykorozyjna z co najmniej jedną wadą, przeciekiem, pęknięciem i tym podobnym, w wyniku czego ochrona przed korozją badanego obiektu nie będzie już dalej zagwarantowana.

Dla zapewnienia bardziej wiarygodnych kryteriów oceny ryzyka korozji takich obiektów, niż tylko podejrzenia, według ujawnionego rozwiązania realizowane są co najmniej następujące etapy, które są korzystnie wykonywane bez dalszych etapów pośrednich, a najlepiej bezpośrednio jeden po drugim:

- a) napięcie przemiennie $\underline{U}(\omega)$ o zmiennej częstotliwości przykłada się do odcinka pomiarowego utworzonego przez badany przedmiot i glebę otaczającą badany przedmiot;
- b) określa się prąd $\underline{I}(\omega)$ stosowany na odcinku pomiarowym;
- c) określa się i rejestruje zespoloną rezystancję odcinka pomiarowego, to znaczy impedancję $\underline{Z}(\omega)$ w funkcji częstotliwości przyłożonego napięcia przemiennego $\underline{U}(\omega)$: $\underline{Z}(\omega) = \underline{U}(\omega) / \underline{I}(\omega)$;
- d) jako pierwsze kryterium testowe, określa się rezystancję szeregową \underline{R}_U powłoki antykorozyjnej badanego obiektu na podstawie zarejestrowanych wartości impedancji $\underline{Z}(\omega)$, przy czym przekroczenie w dół wartości granicznej $\underline{R}_U \min$ wskazuje na potencjalnie wadliwą powłokę antykorozyjną i potencjalne ryzyko korozji badanego obiektu.
- e) porównuje się charakterystykę impedancyjną $\underline{Z}(\omega)$ z predefiniowaną charakterystyką impedancyjną idealnego obiektu testowego z idealną powłoką antykorozyjną, przy czym przynajmniej jedno odchylenie graficzne (anomalia) charakterystyki impedancyjnej $\underline{Z}(\omega)$ od standardowych charakterystyk impedancji jako drugie kryterium testowe wskazuje na potencjalnie wadliwą powłokę antykorozyjną i potencjalne ryzyko korozji badanego obiektu;
- f) ocenia się powłokę antykorozyjną i potencjalne ryzyko korozji badanego obiektu zgodnie z następującymi wymaganiami:
 - f1) jeśli pierwsze kryterium testu ($\underline{R}_U > \underline{R}_U \min$) i drugie kryterium badania (brak anomalii w odpowiedzi) są spełnione, powłoka antykorozyjna badanego obiektu jest klasyfikowany jako niewadliwa, a badany obiekt jako nie zagrożony korozją;
 - f2) jeżeli pierwsze kryterium testu ($\underline{R}_U > \underline{R}_U \min$) jest spełnione, ale nie jest drugie kryterium badania (istniejąca anomalia miejsca reakcji) spełnione, powłoka antykorozyjna jest klasyfikowana jako potencjalnie wadliwa, a badany obiekt jako narażony na korozję w ograniczonym stopniu;
 - f3) jeżeli pierwsze kryterium testu ($\underline{R}_U \leq \underline{R}_U \min$) nie jest spełnione, ale jest spełnione drugie kryterium badania (brak anomalii miejsca reakcji), wówczas powłoka antykorozyjna jest klasyfikowana jako pozbawiona wad w ograniczonym stopniu, a badany obiekt jako narażony

na korozję w ograniczonym stopniu;

f4) jeśli oba kryteria: kryterium testu ($\underline{R}_U \leq \underline{R}_U \text{ min}$) i kryterium badania (istniejąca anomalia w odpowiedzi $\underline{Z}(\omega)$) nie są spełnione, wówczas powłoka antykorozyjna jest klasyfikowana jako wadliwa, a badany obiekt jako zagrożony korozją.

Przy znanych pomiarach napięcia stałego można określić tylko sumę rezystancji obwiedni \underline{R}_U i rezystancji gruntu \underline{R}_E . Do pomiaru według ujawnionego rozwiązania stosuje się sygnały napięcia przemiennego, a wszystkie parametry układu zastępczego można określić oddzielnie. W tym celu, zgodnie z rozwiązaniem, na odcinek pomiarowy utworzony z badanego obiektu i gruntu jako uziemienia otaczającego badany obiekt przykłada się sygnały napięcia przemiennego $\underline{U}(\omega)$ o zmiennej częstotliwości. Częstotliwość napięcia przemiennego jest korzystnie zmieniana od wyższych częstotliwości do najniższej częstotliwości. Amplituda i faza prądu zasilającego określane są dla każdej wartości częstotliwości. Z tych wartości można wyznaczyć wartości pojemności pojemnika \underline{C}_U , oporu powłoki \underline{R}_U i rezystancji gruntu \underline{R}_E przy użyciu algorytmu dopasowywania krzywej.

Spadek poniżej typowej minimalnej wartości $\underline{R}_U \text{ min.}$, która jest z góry określona dla danego badanego obiektu z powłoką antykorozyjną, jest natychmiast oceniany według wynalazku jako wada integralności powłoki antykorozyjnej. Wyznaczenie i ocena rezystancji szeregowej omowej powłoki antykorozyjnej pozwala w prosty sposób wyciągnąć miarodajny wniosek o ryzyku korozji badanego obiektu. W celu określenia \underline{R}_U i korzystnie dodatkowo \underline{C}_U i/lub \underline{R}_E , rozwiązanie zapewnia odpowiedź częstotliwościową impedancji $\underline{Z}(\omega)$ (profil impedancji) ścieżki pomiarowej, która ma być określona. Dla każdej wartości częstotliwości napięcia przemiennego $\underline{U}(\omega)$ określa się amplitudę i fazę prądu zasilającego $\underline{I}(\omega)$. Z impedancji $\underline{Z}(\omega)$ można wyznaczyć wartości pojemności \underline{C}_U , rezystancji obwiedni \underline{R}_U i rezystancji gruntu \underline{R}_E , korzystnie przy użyciu równoważnego schematu obwodu elektrycznego (układu zastępczego) i najlepiej przy użyciu algorytmu dopasowania krzywej. Szczególnie wyraźne przedstawienie krzywej impedancji $\underline{Z}(\omega)$ prowadzi do tak zwanego wykresu Nyquista, na którym impedancja $\underline{Z}(\omega)$ jest przedstawiona jako krzywa w funkcji częstotliwości. Dla obiektu testowego z nienaruszoną powłoką antykorozyjną przy użyciu równoważnego układu zastępczego uzyskuje się ustaloną idealną krzywą. Rezystancję obwiedni \underline{R}_U i rezystancję gruntu \underline{R}_E można korzystnie „odczytać” bezpośrednio z wykresu Nyquista, szczególnie na ekstrapolowanych przecięciach z osią rzeczywistą.

Według rozwiązania idealny korpus testowy z nienaruszoną powłoką bez uszkodzeń, to znaczy korpus badany niezawodnie zabezpieczony przed korozją, jest opisany za pomocą schematu pomiarowego zawierającego blok jednostki obliczeniowo-wyświetlającej pokazanego w Fig. 1

i równoważnego schematu prostego obwodu zastępczego pokazanego w Fig. 2.

Podsumowując powyższe:

- ujawnione rozwiązanie służy do pomiaru miejscowej perforacji warstwy ochronnej w odniesieniu do całego obiektu, bez wnikania we właściwości fizykochemiczne warstwy ochronnej,
- warstwami ochronnymi zasadniczo są nieprzewodzące warstwy bitumiczne, polimery i tym podobne, co pozwala na stosowanie prostego obwodu zastępczego RC , w którym opór R (warstwy ochronnej) połączony jest równolegle z jej pojemnością,
- rozwiązanie bazuje na analizie rezystancji R i posługuje się prostym modelem warstwy RC bez wnikania we właściwości warstewek takich jak dielektryk czy przewodnik jonowy lub mieszany,
- w rozwiązaniu preferuje się pomiary w zakresie częstotliwości powyżej 0,1 Hz, w celu usunięcia efektów polaryzacyjnych,
- w efekcie porównuje się rezystancję R powłoki uzyskiwaną z dopasowania widm do obwodu zastępczego, które jest klasyczną metodą w elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

W Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie prowadzone były badania układów elektrochemicznych przy korozji wewnątrz rurociągów wodnych dla różnych gatunków stali konstrukcyjnych i stopowych (J. Banaś i in., „Mechanizm i kinetyka korozji żelaza i jego stopów w układzie $H_2O-NaCl-CO_2-H_2S$. Badania w warunkach laboratoryjnych i polskich instalacjach geotermalnych”, „Ochrona przed korozją”, vol. 53, nr 3/2010), zaś udostępnione materiały dydaktyczne (J. Banaś, „Electrochemical measurement in corrosion testing”, <http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl>) ułatwiają teoretyczną interpretację wyników uzyskanych przy użyciu potencjostatu w badaniach EIS w oparciu o uzyskane wykresy Bode'ego.

Brak jest w literaturze opisów rozwiązań technicznych dla badania układów elektrochemicznych i odpowiadających im układów zastępczych w warunkach korozji na wewnętrznych ściankach rurociągów, w szczególności przy czasowo zmiennych przepływach laminarnych albo turbulentnych wody z różną zawartością jonów, tworzących warstewki przewodzące (osady korozyjne, warstwy anodowe).

Celem wynalazku jest stworzenie rozwiązania umożliwiającego pomiar grubości ciągłych warstewek o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym wewnątrz rurociągu z przepływającym medium korozyjnym oraz monitorowanie dynamiki narastania tych warstewek na powierzchniach metalicznych w wyniku oddziaływania środowiska ciekłego, przy zastosowaniu spektroskopii impedancyjnej.

W sposobie pomiaru grubości warstewki i kinetyki narastania warstewki produktów korozji na powierzchni metalu, zwłaszcza w rurociągach transportujących medium korozyjne, z zastosowaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej i z użyciem czujników elektrodowych,

polega na umieszczeniu rekordów parametrów pomiarowych dla układu elektrochemicznego elektroda badana/medium korozyjne, będących wynikiem przetworzenia sygnałów prądu $I(\omega)$ z elektrod czujnika elektrodowego umieszczonego w gnieździe rurociągu transportującego, do których przykłada się sygnały napięcia $U(\omega)$ o zmienianej częstotliwości ω gdzie $\omega = 2\pi f$, przy czym powierzchnie badawcze elektrod mają kontakt ze środowiskiem korozyjnym wewnątrz rurociągu, i połączone są z potencjostatem lub galwanostatem zawierającym analizator impedancji gromadzonych sygnałów: częstotliwości f , rzeczywistej składowej impedancji ReZ i urojonej składowej impedancji ImZ , w urządzeniu przetwarzająco-wizualizującym analizującym przy pomocy programu komputerowego składową urojoną impedancji transportu $Z_{im,T}$, **istotą jest**, że zbiera się zależności w funkcji częstotliwości ω , następnie oblicza się pierwsze pochodne tych impedancji transportu Z_T w funkcji częstotliwości ω przy modelu transportu w warstewce opisanym równaniem:

$$Z_T = \frac{\rho \cdot \delta \cdot \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh \left[\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right]}{\rho \cdot \delta + \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh \left[\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right]}$$

według zależności $dZ_{im,T}^*/df = F(f)$ przy znormalizowanej ($Z_{im,T}^* = Z_{im,T} / Z_{im,T}^{max}$) urojonej składowej impedancji transportu $Z_{im,T}^*$, po czym wyznacza się grubość δ warstewki wykorzystując częstotliwość punktu przegięcia f_{inf} pochodnych urojonej składowej impedancji transportu $Z_{im,T}^*$, będącej maksimum zależności $dZ_{im,T}^*/df = F(f)$ przy znormalizowanej $Z_{im,T}^*$ poprzez odniesienie mierzonej wartości f_{inf} do zależności $\log \delta - \log f_{inf}$ krzywej kalibracyjnej, którą tworzy się uprzednio z uwzględnieniem parametrów dla danego układu elektrochemicznego metal/warstewka/medium korozyjne przy znanym oporze właściwym ρ warstewki i średnim współczynnikiem dyfuzji D jonów w warstewce. Korzystnie powtarza się wielokrotnie pomiar grubości δ warstewki i wyznacza się krzywą kinetyki narastania grubości δ warstewki w funkcji czasu t . Korzystnie do wyznaczenia krzywej kalibracji stosuje się uproszczony obwód zastępczy opisujący tylko impedancję transportu Z_T będącą równoległym złożeniem impedancji dyfuzyjnej w warstewce oraz oporu reprezentującego opór elektronowy R_{el} warstewki. Korzystnie powierzchnie badawcze elektrod zamocowane w masie dielektryka umieszcza się równolegle do kierunku przepływu medium korozyjnego.

Twórcy w trakcie prowadzonych badań warstewek korozyjnych nieoczekiwanie stwierdzili, że ujawniony sposób spektroskopii impedancyjnej może być również stosowany do monitorowania „on line” narastania i destrukcji osadów korozyjnych tworzących się w rurociągach transportujących wodę, ścieki, oraz inne środowiska ciekłe generujące tworzenie się ciągłej warstewki

przewodzącej na powierzchni metalicznej.

Korzystnymi efektami ujawnionego rozwiązania jest możliwość wyznaczenia krzywych kalibracyjnych dla różnych układów elektrochemicznych zależnych od: składu i struktury metalu/warstewki/medium korozyjnego o różnych właściwościach fizykochemicznych i odpowiedniego stosowania ujawnionego rozwiązania do pomiaru grubości warstewki albo kinetyki jej narastania bezpośrednio w warunkach przemysłowych, przede wszystkim w rurociągach transportujących różne rodzaje wód (wody pitne, wody termalne, ścieki i tym podobne).

Transport w ciągłej warstewce barierowej, tworzącej się w wyniku elektrochemicznego utleniania powierzchni metalicznej jest determinowany przewodnictwem jonowym i elektronowym. Przykładem mogą być warstewki magnetytowe i siarczkowe.

Na rysunku ukazano znane ze stanu techniki: układ pomiarowy ciągłości warstwy antykorozyjnej (Fig. 1) i obwód zastępczy Randlesa (Fig. 2) dla tego układu. Dla lepszego wyjaśnienia ujawnionego sposobu, w Fig. 3 ukazano obwód zastępczy Banasia reprezentujący ciągłą warstewkę barierową produktów korozji, a w kolejnych figurach pośrednie wyniki obliczeń zobrazowane graficznie. W Fig. 4 ukazane jest typowe zestawienie pomiarów impedancyjnych EIS z zaznaczonymi wynikami pomiarów wykorzystywanych w sposobie według wynalazku, Fig. 5 ukazuje tabelę przeliczonych wartości według sposobu i ich zobrazowanie graficzne w Fig. 5a, Fig. 6a – Fig. 6d ukazują wpływ czasu ekspozycji na widmo impedancyjne stali K55 eksponowanej w przepływie gorącej wody o dużym zasoleniu dla uzyskania zależności: częstotliwości f_{inf} (odpowiadającej maksimum na wykresie Fig. 6c) od czasu ekspozycji stali K55 w warunkach eksploatacyjnych, Fig. 7a– Fig. 7f ukazują symulowany wpływ grubości warstewki na widmo impedancyjne stali K55 eksponowanej w przepływie gorącej wody silnie zmineralizowanej i w efekcie graficzny sposób wyznaczenia grubości δ warstewki z danych eksperymentalnych w zależności od pomiaru częstotliwości f_{inf} (Fig. 7f) (malejącej z narastaniem grubości warstewki), Fig. 8a ukazuje wykres kinetyki wzrostu warstewki siarczkowej w układzie wykładniczym, zaś Fig. 8b ukazuje wykres kinetyki wzrostu warstewki w układzie logarytmicznym (po odjęciu początkowej wartości $\delta_{t=1h}$ dla warstewki pierwotnej po czasie 1 h). Fig. 9a – Fig. 9d ukazują wyniki pomiarów wpływu czasu ekspozycji na widmo impedancyjne miedzi Cu-DHP eksponowanej w przepływie wody słabo-zmineralizowanej, Fig. 10a – Fig. 10f ukazują symulację ujawnionym sposobem wpływu grubości warstewki na widmo impedancyjne miedzi Cu-DHP przy takim przepływie medium korozyjnego i w efekcie wyznaczenie grubości warstewki z danych eksperymentalnych, na podstawie pomiaru częstotliwości f_{inf} , zaś Fig. 11 ukazuje ogólny graf algorytmu pomiaru grubości warstewki i kinetyki narastania grubości warstewki produktów korozji.

Układowi metal/warstewka/medium korozyjne (elektrolit) można przypisać obwód zastępczy przedstawiony w Fig. 3 dla warunków samorzutnej korozji metalu.

Obwód zastępczy zawiera ogniwo w którym anodą jest powierzchnia metalu (granica metal/warstewka), a katodą powierzchnia warstewki od strony roztworu (granica warstewka/medium korozyjne). Elektrodom tym odpowiadają elementy obwodu zastępczego $\underline{R}_{ct}^a \underline{C}_{ct}^a$ i $\underline{R}_{ct}^c \underline{C}_{ct}^c$. Warstewka jest równocześnie elektrodą w ogniwie, oraz elektrolitem. Powierzchnia warstewki pracuje bowiem na dwie strony. Od strony roztworu mamy reakcje redukcji utleniacza pochodzącego z roztworu (np. tlenu, ditlenku węgla, siarkowodoru rozpuszczonych w wodze), natomiast od strony warstewki mamy reakcję anodową na granicy metal/warstewka z udziałem wakansji kationowych i anionowych. Transport tych ostatnich (strumień jonowy) determinujący wzrost warstewki opisany jest w obwodzie szeregowo połączonymi elementami $\underline{R}_{diff}^1 \underline{C}_{disp}^1$ i $\underline{R}_{diff}^2 \underline{C}_{disp}^2$.

Sumaryczny obwód zastępczy można przedstawić wyrażeniem:

$$(\underline{R}_{ct}^a \underline{C}_{ct}^a) (\underline{R}_{diff}^1 \underline{C}_{disp}^1 (\underline{R}_{diff}^2 \underline{C}_{disp}^2 (\underline{R}_{el}))) (\underline{R}_{ct}^c \underline{C}_{ct}^c).$$

Do badań wpływu grubości warstewki na kształt widma impedancyjnego obwód zastępczy można uprościć do postaci: $(\underline{R}_{ct}^a \underline{C}_{ct}^a) (O (\underline{R}_{el})) (\underline{R}_{ct}^c \underline{C}_{ct}^c)$, gdzie związany z transportem element $(\underline{R}_{diff}^1 \underline{C}_{disp}^1 (\underline{R}_{diff}^2 \underline{C}_{disp}^2 (\underline{R}_{el})))$ uproszczono do wyrażenia $(O (\underline{R}_{el}))$ symulującego transport dyfuzyjny w zamkniętym układzie warstewki (**Open Finite-Length Diffusion circuit element**) połączony równolegle z transportem elektronowym (\underline{R}_{el}).

Impedancja elementu O dana jest równaniem: $\underline{Z}_O = [1/Y_0 \sqrt{j\omega}] \tanh [B \sqrt{j\omega}]$

gdzie: $B = \delta \sqrt{D}$, $Y_0 = n^2 F^2 A D^{1/2} c$.

Ponieważ transport odbywa się w warstewce można przyjąć, że δ jest grubością warstewki, natomiast D jest średnią szybkością dyfuzji jonów w warstewce. Parametr B będzie więc miarą barierowych właściwości warstewki powierzchniowej na metalu. Jest on miarą czasu potrzebnego do przejścia dyfundującej cząstki przez warstewkę. Również opór związany z przewodnictwem elektronowym \underline{R}_{el} warstewki zależy od jej grubości zgodnie z równaniem: $R_{el} = \rho \delta / A$, gdzie ρ jest oporem właściwym warstewki, a A powierzchnią badanej elektrody.

Całkowita impedancja obwodu zastępczego w Fig. 3 jest sumą impedancji cząstkowych:

- impedancji anodowej reakcji przejścia $Z_a = R_{ct}^a / (1 + j \omega R_{ct}^a C_{ct}^a)$,

- impedancji katodowej reakcji przejścia $Z_c = R_{ct}^c / (1 + j \omega R_{ct}^c C_{ct}^c)$

oraz elementu związanego z transportem (impedancji transportu) \underline{Z}_T

$$\underline{Z}_T = \frac{\underline{Z}_O \cdot \underline{R}_{el}}{\underline{Z}_O + \underline{R}_{el}} = \frac{R_{el} \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh [B \sqrt{j\omega}]}{R_{el} + \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh [B \sqrt{j\omega}]}$$

gdzie impedancję dyfuzyjną w układzie zamkniętym z otwartą granicą Open Finite-Length Diffusion zapisano:

$$Z_O = \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh [B \sqrt{j\omega}]$$

oraz oporu elektrolitu R_{sol} pomiędzy elektrodą odniesienia a powierzchnią A badanej elektrody i dana jest równaniem:

$$Z = R_{sol} + Z_a + Z_T + Z_c = \frac{R_{ct}^a}{1+j\omega R_{ct}^a C_{ct}^a} + \frac{R_{el} \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh [B \sqrt{j\omega}]}{R_{el} + \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh [B \sqrt{j\omega}]} + \frac{R_{ct}^c}{1+j\omega R_{ct}^c C_{ct}^c}$$

W obszarze małych częstotliwości można założyć, że widmo zdominowane jest przez transport poprzez warstewkę ($Z_T \gg R_{sol} + Z_a + Z_c$). Można wówczas przyjąć, że widmo w zakresie małych częstotliwości opisane jest równaniem:

$$Z_T = \frac{R_{el} \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh [B \sqrt{j\omega}]}{R_{el} + \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh [B \sqrt{j\omega}]}$$

Dla dużych wartości częstotliwości, przy $\omega \rightarrow \infty$, $\tanh[\delta \sqrt{(jD/\omega)}] \rightarrow 1$ (w obszarze dyfuzji Warburga) równanie powyższe przyjmuje postać:

$$Z_T = \frac{\rho \cdot \delta \cdot \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right]}{\rho + \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right]}$$

Dla dużych częstotliwości ($\omega \rightarrow \infty$) przy których zależność $\log|Z| - \log f$ w diagramie Bode'go ma charakter liniowy z nachyleniem -0.5, możliwe jest wyznaczenie grubości δ warstewki z równania $\delta = Z_T / \rho (1 - Z_T Y_0 \sqrt{j\omega})$ na podstawie pomiaru impedancji Z przy stałej częstotliwości ω znając właściwości fizykochemiczne warstewki: opór właściwy warstewki ρ , średnią szybkość dyfuzji jonów D oraz wartość Y_0 będącą stałą dla danego układu metal/warstewka/medium korozyjne (elektrolit).

Dla małych częstotliwości ($\omega \rightarrow 0$) wyrażenie $\tanh [\delta \sqrt{(j\omega/D)}] \rightarrow \delta \sqrt{(j\omega/D)}$ a równanie impedancji transportu Z_T przyjmuje z kolei postać

$$Z_T = \frac{\rho \cdot \delta \cdot \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right]}{\rho + \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right]}$$

i wówczas (przy $\omega \rightarrow 0$) grubość δ warstewki wyrażona jest równaniem

$$\delta = \frac{Z_T \left[\rho + \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right]}{\rho \cdot \left(\left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \right)} = Z_T Y_0 \sqrt{j\omega} + \frac{Z_T}{\rho}$$

Analiza wskazuje, że dla małych częstotliwości ($\omega \rightarrow 0$), w których impedancja Z_T jest stała i nie zależy od częstotliwości (plateau w diagramie Bodego $\log|Z| - \log f$), możliwe jest wyznaczenie grubości δ warstewki na podstawie pomiaru impedancji Z znając właściwości fizykochemiczne warstewki: opór właściwy warstewki ρ , średnią szybkość dyfuzji jonów D oraz wartość Y_0 będącą stałą dla danego układu metal/warstewka/medium korozyjne (elektrolit).

Obszar częstotliwości odpowiadającej granicznej wartości $\omega \rightarrow 0$ i $\tanh[\delta\sqrt{j\omega/D}] \rightarrow \delta\sqrt{j\omega/D}$ jest w wielu przypadkach nieosiągalna w technice pomiarowej ze względu na zbyt długi czas trwania pomiaru. Również wykorzystanie równania impedancji transportu Z_T przy stałej częstotliwości ω w zakresie gdzie $d\log|Z|/d\log f = -0.5$) nie zawsze jest możliwe.

W trakcie badań stwierdzono przesunięcie widma impedancyjnego w kierunku niższych częstotliwości wraz ze wzrostem grubości warstewki produktu korozji, a miarą tego efektu jest wydłużenie czasu przejściu jonów przez warstewkę.

Według ujawnionego rozwiązania sposób pomiaru grubości warstewki albo kinetyki narastania warstewki produktów korozji na powierzchni metalu, z zastosowaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej i z użyciem czujników elektrodowych, polega na umieszczeniu rekordów parametrów pomiarowych dla układu elektrochemicznego elektroda badana/medium korozyjne, będących wynikiem przetworzenia sygnałów prądu $I(\omega)$ z elektrod czujnika dwu- lub trój-elektrodowego umieszczonego w gnieździe rurociągu transportującego, do których przykładają się sygnały napięcia $U(\omega)$ o zmienianej częstotliwości ω gdzie $\omega = 2\pi f$, przy czym powierzchnie badawcze elektrod mają kontakt ze środowiskiem korozyjnym wewnątrz rurociągu i połączone są z potencjostatem lub galwanostatem zawierającym analizator impedancji gromadzonych sygnałów: częstotliwości f , rzeczywistej składowej impedancji ReZ i urojonej składowej impedancji ImZ , w urządzeniu przetwarzająco-wizualizującym analizującym przy pomocy programu komputerowego składową urojoną impedancji transportu $Z_{im,T}$.

Zbiera się zależności w funkcji częstotliwości ω , następnie oblicza się pierwsze pochodne tych impedancji transportu Z_T w funkcji częstotliwości ω przy modelu transportu w warstewce opisanym równaniem:

$$Z_T = \frac{\rho \cdot \delta \cdot \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh \left[\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right]}{\rho \cdot \delta + \left[\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \right] \tanh \left[\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right]}$$

według zależności $dZ_{im,T}^*/df = F(f)$ przy znormalizowanej ($Z_{im,T}^* = Z_{im,T}/Z_{im,T}^{max}$) urojonej składowej impedancji transportu $Z_{im,T}^*$. Wykorzystując częstotliwość punktu przegięcia f_{inf} pochodnych urojonej składowej impedancji transportu $Z_{im,T}^*$, odpowiadającą maksimum zależności

$\frac{dZ_{im,T}^*}{df}=F(f)$ przy znormalizowanej $Z_{im,T}^*$ poprzez odniesienie mierzonej wartości częstotliwości punktu przegięcia f_{inf} do zależności $\log \underline{\delta} - \log f_{inf}$ krzywej kalibracyjnej, którą tworzy się z uwzględnieniem parametrów dla danego układu elektrochemicznego metal/warstewka/medium korozyjne przy znanym oporze właściwym $\underline{\rho}$ [Ω cm] warstewki i średnim współczynnikiem dyfuzji \underline{D} [cm^2/s] jonów w warstewce wyznacza się grubość $\underline{\delta}$ warstewki. Do wyznaczenia krzywej kalibracji stosuje się uproszczony obwód zastępczy, pomijający elementy odpowiadające szybkim reakcjom anodowym i katodowym, opisujący tylko impedancję transportu Z_T będącą równoległym złożeniem impedancji dyfuzyjnej w warstewce oraz oporu reprezentującego opór elektronowy R_{el} warstewki.

Powierzchnie badawcze elektrod zamocowane w masie dielektryka umieszcza się równolegle do kierunku przepływu medium korozyjnego. Powtarza się wielokrotnie pomiar grubości $\underline{\delta}$ warstewki i wyznacza się krzywą kinetyki narastania grubości $\underline{\delta}$ warstewki w funkcji czasu t .

W zrealizowanym obwodzie zastępczym katodą zastępowaną przez równolegle połączone R_{ct}^c i C_{ct}^c jest powierzchnia warstewki od strony medium korozyjnego, elektrolitem (medium korozyjnym) jest warstewka zastępowana przez złożenie dwóch równolegle połączonych pod-obwodów $R_{disp}^1 C_{disp}^1$ i $R_{disp}^2 C_{disp}^2$ reprezentujących dystrybucję luk kationowych i anionowych, a anodą (powierzchnią) metal/warstewka zastępowaną przez równoległy element $R_{ct}^a C_{ct}^a$ reprezentujący opór anodowej reakcji przejścia R_{ct}^a i pojemność C_{ct}^a warstwy podwójnej dla powierzchni anodowej, przy czym wszystkie są połączone równolegle z oporem R_{el} reprezentującym opór elektronowy warstewki.

W układzie pomiarowym zastosowano czujnik zawierający elektrodę badaną, przeciwelektrodę oraz elektrodę odniesienia, którą w układach wodnych z dużą szybkością przepływu może być elektroda ze stali węglowej. Przykładowo, elektroda ze stali St3S w warunkach dużego przepływu od 1 do 5 m/s w podwyższonej temperaturze ma bardzo stabilny potencjał wynoszący od -0,668 do -0,680 V względem standardowej elektrody wodorowej, zależnie od temperatury.

Rekordy parametrów dla warstewek w zależności od składu chemicznego, budowy warstewki, o średnim współczynnikiem dyfuzji \underline{D} i oporze właściwym $\underline{\rho}$ gromadzi się w bazie danych, z której są przesyłane do pamięci urządzeniu przetwarzająco-wizualizującego.

W przeprowadzonych badaniach i pomiarach laboratoryjnych stosowano urządzenie VoltaLab PGZ301, zaś w badaniach polowych potencjostatem Atlas 0531. Odpowiednim do stosowania jest również potencjostat/galwanostat PGSTAT302N (Autolab), w szczególności z pakietem oprogramowania NOVA. Prezentacja wyników może być realizowana poprzez program komputerowy w środowisku Matlab, Excel, LabView, Origin. Spośród parametrów uzyskiwanych dla elektrody badanej w klasycznych pomiarach impedancyjnych EIS przedmiotem analizy

w ujawnionym sposobie są tylko: częstotliwość f , rzeczywista składowa impedancji ReZ oraz urojona składowa impedancji ImZ (zaznaczone: kolumna 9, 10, 11 w Fig. 4 – tabela wyników badań impedancyjnych). Krzywą kalibracyjną sporządza się dla wybranych grubości δ według procedury: widmo impedancyjne $Z_T \rightarrow$ składowa urojona widma $Z_{im,T} \rightarrow$ normalizacja ($Z_{im,T}^* = Z_{im,T} / Z_{im,T, max}$), pochodna znormalizowanej składowej urojonej widma ($dZ_{im,T}^*/df$) \rightarrow wyznaczenie częstotliwości punktu przegięcia $f_{inf} \rightarrow$ wykonanie wykresu $\log \delta - \log f_{inf}$. Obliczenia przyspiesza opracowany przez twórców program komputerowy napisany w języku Phyton.

Kalibrację można wykonać w zakresie częstotliwości ω od 10^{-5} do 10^5 Hz gdzie $\omega=2\pi f$.

W Fig. 5b ukazano wyznaczenie częstotliwości punktu przegięcia f_{inf} na podstawie przeliczonych danych z pomiarów impedancyjnych zestawionych w Fig. 5a, przy wykorzystaniu wcześniej omówionego równania na impedancję transportu ładunku (jonów i elektronów) przez warstwę produktu korozyjnego.

Wykonano pomiar grubości i wyznaczenie kinetyki narastania warstewki siarczku żelaza jako produktu korozji mikrobiologicznej wewnątrz rurociągu wykonanego ze stali węglowej K55, tłoczącego zasoloną wodę o temperaturze $60^\circ C$, pod ciśnieniem 13 bar z liniową prędkością przepływu 2 m/s. Pomiar impedancyjne wykonano w czujniku trójelektrodowym przy potencjale bezprądowym (OCP- open circuit potential).

Dla uzyskania zależności grubości δ warstewki od częstotliwości punktu przegięcia f_{inf} posłużono się modelem transportu w warstwie siarczkowej opartym o następujące dane:

przewodnictwo warstewki $\rho = 1 \cdot 10^{-3}$ [ohm cm] i współczynnik dyfuzji $D = 10^{-17}$ [cm²/s].

Grubość warstewki siarczku FeS na powierzchni stali K55 eksponowanej w przepływie gorącej wody silnie zmineralizowanej przedstawiona jest w poniższej tabelce.

Czas eksploatacji [h]	f_{inf} [Hz]	δ [μm]
1	0.95	20
12	0.47	24.6
504	0.097	42.1
2160	0.029	68.7

Wpływ czasu ekspozycji na widmo impedancyjne stali K55 eksponowanej w przepływie gorącej wody o dużym zasoleniu (w warunkach eksploatacyjnych) ukazano na wykresach, gdzie Fig. 6a ukazuje wykres modułu impedancji $|Z|$, Fig. 6b – wykres składowej urojonej impedancji $-Z_{im}$, Fig. 6c – wykres pochodnej ($dZ_{im,T}^*/df$) znormalizowanej wartości składowej urojonej impedancji ($Z_{im}^* = Z_{im} / Z_{im,max}$), Fig. 6d – wykres zależność charakterystycznych wartości

częstotliwości f_{infl} (odpowiadających maksimum na wykresie w Fig. 6c) od czasu ekspozycji stali K55 w warunkach eksploatacyjnych.

Przy symulacji wpływu grubości warstewki na widmo impedancyjne stali K55 eksponowanej w przepływie gorącej wody silnie zmineralizowanej uzyskano wartości tworząc wykresy:

Fig. 7a – wykres modułu impedancji $|Z|$, Fig. 7b – wykres składowej urojonej impedancji $-Z_{im}$,

Fig. 7c – wykres znormalizowanej wartości składowej urojonej ($Z_{im}^* = Z_{im} / Z_{im,max}$), Fig. 7d –

wykres pochodnej ($dZ_{im,T}^*/df$), Fig. 7e – wykres zależności charakterystycznych wartości f na

wykresie z Fig. 7d od grubości δ warstewki tworzącej się na stali K55, zaś Fig. 7f ukazuje

graficzny sposób wyznaczania grubości δ warstewki z danych eksperymentalnych, na podstawie pomiaru częstotliwości f_{infl} (z tabeli powyżej).

Równanie służące do obliczeń miało postać: $\log\delta = 1 - 0.5\log f$.

Wykres kinetyki wzrostu warstwy siarczku FeS na powierzchni stali K55 eksponowanej w przepływie gorącej wody silnie zmineralizowanej (w warunkach powyższej tabeli) ukazuje Fig. 8a w układzie wykładniczym, a w Fig. 8b w układzie logarytmicznym po odjęciu początkowej wartości $\delta_{t=1h}$ (warstewka pierwotna po czasie 1h).

Zrealizowano tę samą procedurę dla pomiaru grubości i wyznaczenia kinetyki narastania warstewki siarczku miedzi Cu_2S jako produktu korozji mikrobiologicznej wewnątrz rurociągu wykonanego z miedzi Cu – DHP, tłoczącego wodę pitną o temperaturze $40^\circ C$, pod ciśnieniem 1.4 bar z liniową prędkością przepływu 0.5 m/s. Pomiary impedancyjne wykonano w czujniku trójelektrodowym przy potencjale bezprądowym (OCP- open circuit potential).

Wpływ czasu ekspozycji na widmo impedancyjne miedzi eksponowanej w przepływie wody słabo-zmineralizowanej pokazano na wykresach: w Fig. 9a – wykres modułu impedancji $|Z|$, Fig. 9b – wykres składowej urojonej impedancji $-Z_{im}$, Fig. 9c – wykres znormalizowanej wartości składowej urojonej impedancji $Z_{im}^* = Z_{im} / Z_{im,max}$, zaś Fig. 9d – wykres pochodnej dZ_{im}^*/df .

Dla uzyskanie zależności grubości δ warstewki od częstotliwości punktu przegięcia f_{infl} posłużono się modelem transportu w warstwie siarczkowej opartym o następujące dane:

przewodnictwo: $\rho = 1000$ [ohm cm], współczynnik dyfuzji $D = 10^{-7}$ [cm²/s].

Równanie służące do obliczeń grubości warstewki ma postać: $\log\delta = 0.92 - 0.5\log f$.

Grubość δ warstewki siarczku na powierzchni miedzi eksponowanej w wodzie słabo zmineralizowanej ujęta jest w poniższej tabeli.

Z uzyskanych wyników eksploatacyjnych wynika, że miedź jest pokryta warstewką o stałej grubości w badanym przedziale czasu.

Czas eksploatacji [h]	f_{inf} [Hz]	δ [μm]
6	0.00998	83.3
408	0.02983	48.2
1032	0.01663	42.1
2784	0.02983	48.2

Symulację wpływu grubości δ warstewki na widmo impedancyjne miedzi Cu – DHP eksponowanej w przepływie wody ukazano na wykresach, Fig. 10a - wykres modułu impedancji $|Z|$, Fig. 10b - wykres składowej urojonej $-Z_{im}$, Fig. 10c - wykres znormalizowanej składowej urojonej $Z_{im}^* = Z_{im}/Z_{im, max}$, Fig. 10d - wykres pochodnej dZ_{im}^*/df , Fig. 10e - wykres zależności charakterystycznych wartości częstotliwości f (na wykresie Fig. 10d) od grubości warstewki tworzącej się na miedzi Cu – DHP, Fig. 10f - graficzny sposób wyznaczania grubości δ warstewki z danych eksperymentalnych, na podstawie pomiaru wartości częstotliwości f_{inf} (z powyższej tabeli).

Przedstawione przykłady zastosowania sposobu będącego istotą wynalazku nie ograniczają możliwości stosowania ujawnionego rozwiązania dla różnych układów metal/warstewka/medium korozyjne (elektrolit). Badania i pomiary były przeprowadzane ujawnionym sposobem dla rur metalowych: stalowych (gatunków St37, 10HNAP, 15HM, 21HMF, 10H2M, 15H4M, 15GH3M, 15H5M, 15H9M, 20H12M1F, 1H14N, 1H18N9, 0H22N5Cu AVESTA 2394), ze stopów żelazo-chromu Fe-Cr (1-5% Cr) i niskochromowych, jak również poddawanych dodatkowej obróbce cieplnej, w różnych warunkach fizyko-chemicznych mediów korozyjnych, a tym samym dla różnych właściwości i parametrów narastających warstewek produktów korozji.

Ujawniony sposób pomiaru opiera się na analizie czasowo-częstotliwościowej przy wykorzystaniu widma niskoczęstotliwościowego ze względu na polaryzację dyfuzyjną, z uwzględnieniem właściwości przewodzących warstewek produktów korozyjnych (osady korozyjne, warstwy anodowe). Dla wyznaczenia krzywej kalibracyjnej wykorzystuje się obwód zastępczy, który jest superpozycją polaryzacji dyfuzyjnej w układzie zamkniętym (warstewce) i przewodnictwa elektronowego. Eksperymentalnie wyznaczone wartości częstotliwości punktu przegięcia f_{inf} pochodnych urojonej składowej impedancji transportu porównuje się z modelową zależnością grubości δ warstewki od wartości częstotliwości f_{inf} dla impedancji związanej z transportem ładunku jonowo-elektronowego przez warstewkę, uzyskaną drogą obliczeniową.

Ujawniony sposób może być stosowany w impedancyjnych pomiarach galwanostatycznych i potencjostatycznych, prowadzonych w warunkach polowych (on line) z wykorzystaniem czujników dwu- i trójelektrodowych.

PEŁNOMOCNIK

Rzecznik Patentowy
mgr Inż. Andrzej Fus