

# CZEŚĆ DRUGA



## Kazimierz Darowicki

ORCID ID: 0000-0002-5457-5008

### NAUKA

#### WAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA PODSTAWOWE

#### INFORMACJE OSOBOWE



29 sierpnia 1955 r.



Gdańsk



Ul. Borówkowa 4C,  
Otomin, gmina Kolbudy,  
80-174 Gdańsk



Ul. Zator-Przytockiego  
2B/12, Wrzeszcz,  
80-245 Gdańsk



Politechnika Gdańska,  
ul. Narutowicza 11/12  
80-233 Gdańsk



Nauczyciel akademicki,  
inżynier chemik



Inspektor ochrony  
katodowej



+ 48 601 529 730



[kazdarow@pg.edu.pl](mailto:kazdarow@pg.edu.pl)



Kazimierz Darowicki –  
Wikipedia, wolna  
encyklopedia

Lp.	SPIS TREŚCI	Str.
1.	NIELINIOWA ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA	2
2.	ANALIZA CZASOWO- CZĘSTOTLIWOŚCIOWA PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH	10
3.	SZUM ELEKTROCHEMICZNY	19
4.	ANALIZA HARMONICZNA	28
5.	DYNAMICZNA ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA	34
5.1.	Opis metody i jej walidacja	34
5.2.	Impedancja pierwszorzędowej reakcji elektrodowej	36
5.3.	Impedancja elektrod modyfikowanych	37
5.4.	Impedancja korozji wżerowej	40
5.5.	Korozja w warunkach naprężeń mechanicznych	43
5.6.	Mapowanie impedancyjne powierzchni	48
5.7.	Impedancja analiza ogniw paliwowych i ogniw elektrochemicznych	53
5.8.	Analiza wielomianowa, widma różniczkowe i względne	59
6.	DOKUMENTACJA FOTOGRAFICZNA AKTÓW WRĘCZANIA NAGRÓD NAUKOWYCH I MEDALI	63
7.	GENEZA i PODSUMOWANIE PRAC BADAWCZYCH PODSTAWOWYCH	65

Potencjał korozyjny jest wypadkową kinetycznej równowagi pomiędzy szybkością reakcji roztwarzania metalu/stopu i szybkością reakcji depolaryzacji. W zależności od zmian szybkości obu procesów potencjał korozyjny ulega dryftowi. Jeżeli badamy procesy korozyjne w warunkach ustalonego potencjału (potencjostatycznie) to musimy się liczyć, że ze względu na dryft potencjału korozyjnego tworzy się zmienna, niekontrolowana w czasie polaryzacja. Potencjał korozyjny mimo początkowej równości z potencjałem ustalonym w miarę postępu procesów korozyjnych zmienia się względem potencjału ustalonego. Jest to zachowanie zrozumiałe, procesy korozyjne to procesy nierównowagowe zależne od kinetyki sprzężonych reakcji roztwarzania metalu i depolaryzacji.

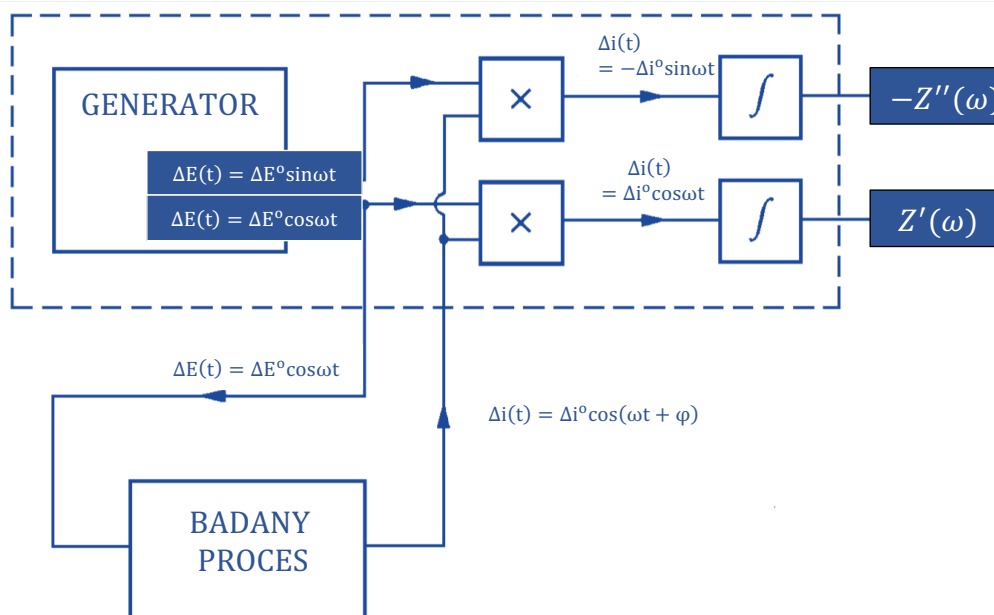
Technika Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (EIS) jest obecnie jedną z najczęściej wykorzystywanych technik pomiarowych. Metoda ta sprowadza się do wyznaczenia parametrów transmisyjnych badanego procesu w formie widma impedancyjnego/admitancyjnego lub zespolonej pojemności elektrycznej. Pomiar odbywa się sekwencyjnie, pojedynczo dla każdej częstotliwości pomiarowej i dla ustalonego zakresu. Pomiar dla każdej częstotliwości trwa, w przybliżeniu:  $\Delta t_i = \frac{p}{f_i}$  gdzie:  $p$  – liczba okresów wymaganych dla poprawnego wykonania pomiaru,  $f_i$  – częstotliwość pomiarowa. Całkowity czas pomiaru całego widma zależy od wybranych częstotliwości i ich liczby, i jest równy  $\Delta T = p \sum_{i=1}^n \frac{1}{f_i}$ . W praktyce czas pomiaru całego widma trwa dochodzi do 20 minut. W tym czasie badany proces korozyjny/elektrochemiczny powinien być niezmienny w czasie, a wyznaczone wartości impedancji dla poszczególnych częstotliwości powinny być koherentne. Niestety jest to tylko założenie. Badanie procesów dynamicznych jakimi są procesy korozyjne technikami statycznymi jest często nieuzasadnione i prowadzi do błędnych wyników a w konsekwencji do błędnych interpretacji. Pomiar dla pierwszej częstotliwości konsumuje czas  $p/f_1$ . Czas, po którym realizowany jest drugi pomiar  $p \left( \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} \right)$ . Jeżeli proces jest niestacjonarny to po tym czasie stan układu jest inny niż na początku. Dla  $i$ -tej częstotliwości czas jest równy  $p \left( \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} + \dots + \frac{1}{f_i} \right)$ . W tym przypadku pomiary dla każdej częstotliwości odpowiadają innemu stanowi badanego procesu, widmo impedancyjne jest niekoherentne. Wartościowe, koherentne widma impedancyjne w przypadku niestacjonarnych procesów elektrochemicznych można uzyskać metodami dynamicznymi.

Procesy elektrochemiczne, w tym procesy korozyjne są procesami nieliniowymi. Dlatego wyznaczana impedancja elektrochemiczna zależy od wielkości amplitudy sygnału. Aby uniknąć tego niepożądanego efektu, pomiary prowadzi się w warunkach linearyzacji. Ustala się niską wartość amplitudy, tak aby sygnał odpowiedzi dla każdej częstotliwości spełniał warunek liniowości w stosunku do sygnału pobudzającego. Z drugiej strony amplituda sygnału pobudzającego musi być na tyle duża, aby zapewnić wymaganą dokładność pomiaru. Te dwie, kardynalne kwestie związane z procesami oscylacyjnymi, pomiarami harmonicznymi, pomiarami impedancyjnymi, pomiarami szumu elektrochemicznego wyznaczają mój główny obszar badawczy.

Procesy korozyjne ze względu na nieliniowość i niestacjonarność wymagają bardziej wyrafinowanych, dynamicznych technik pomiarowych. Zaprezentowane analizy teoretyczne i odpowiadające im wyniki badań eksperymentalnych to moje autorskie, oryginalne osiągnięcia uzyskane we współpracy z moimi pracownikami. W badaniach procesów niestacjonarnych opieram się na cyfrowych metodach przetwarzania sygnałów. W cyfrowym przetwarzaniu sygnałów transformacje czasowo-częstotliwościowe są używane do wyznaczania zmiennych charakterystyk częstotliwościowych w funkcji czasu lub innej zmiennej niezależnej. Oprócz powszechnie stosowanej krótkotrwałej transformacji Fouriera w literaturze istnieją inne metody, takie jak transformacja falkowa, czy dystrybucja Wignera-Ville'a. Aby przedstawić moje dokonania na polu analiz niestacjonarnych procesów elektrochemicznych i korozyjnych zdecydowałem się krótko przedstawić różne transformacje. Różnią się one pod względem możliwej rozdzielczości w czasie i częstotliwości oraz możliwych artefaktów. Na koniec omówienie zawiera galerię reprezentacji czasowo-częstotliwościowych licznych sygnałów z różnych obszarów zastosowań, aby umożliwić wizualne ich porównanie

## 1. NIELINIOWA ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA

Zastosowanie analizatorów transmitancji spowodowało gwałtowny rozwój zastosowań Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej. Metoda częstotliwościowej analizy odpowiedzi (FRA) bo tak nazywa się metoda oparta o wykorzystanie analizatora transmitancji należy do grupy metod częstotliwości po częstotliwości. Idea pomiaru przedstawiona jest na rys. 1.1



Rys. 1-1. Schemat działania analizatora transmitancji

Kosinusoidalny sygnał potencjałowy o częstotliwości  $\Delta E(t) = \Delta E^o \cos \omega t$  oddziałuje na badany układ. Jednocześnie generowany jest potencjałowy sygnał przesunięty w fazie o kąt  $\pi/2$ , czyli  $\Delta E(t) = \Delta E^o \sin \omega t$ . Prądowy sygnał odpowiedzi  $\Delta i(t) = \Delta i^o \cos(\omega t + \varphi)$  jest przesunięty w fazie względem sygnału pobudzenia  $\Delta E(t) = \Delta E^o \cos \omega t$ . Mnożenie sygnału odpowiedzi  $\Delta i(t)$  przez sygnał pobudzenia w fazie  $\Delta E(t) = \Delta E^o \cos \omega t$  w jednym kanale oraz mnożenie sygnału odpowiedzi  $\Delta i(t)$  przez sygnał pobudzenia przesunięty o kąt  $\pi/2$  czyli sygnał  $\Delta E^o \sin \omega t$  uzyskujemy składowe rzeczywistą i urojoną prądu odpowiedzi. Całkowanie tych składowych prądu pozwala wyeliminować losowe zakłócenia. W dalszym etapie pozwala określić część rzeczywistą i urojoną mierzonej impedancji  $Z(j\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ . Zmieniając częstotliwości pobudzenia uzyskujemy widmo impedancyjne będące zestawem wyznaczonych impedancji dla kolejnych częstotliwości. Zwróćmy uwagę, że bez względu na wysokość amplitudy, częstotliwość prądowej odpowiedzi jest identyczna jak częstotliwość potencjałowego pobudzenia. Składowe harmoniczne o częstotliwościach będących wielokrotnościami częstotliwości podstawowej są odfiltrowane i nie mają wpływu na wielkość mierzonej impedancji.

Klasyczne badania impedancyjne przeprowadzi się w warunkach stacjonarności, przyczynowości i linearyzacji badanego układu elektrochemicznego. Układy elektrochemiczne są układami nieliniowymi. Dlatego dla dowolnej amplitudy potencjałowego oscylacyjnego pobudzenia:

$$\Delta E(t) = \Delta E^o \cos \omega t \quad (1-1)$$

gdzie:  $\Delta E(t)$  – napięciowy kosinusoidalny sygnał pobudzający,  $\Delta E^o$  – amplituda kosinusoidalnego sygnału pobudzającego,  $\omega$  – częstotliwość kątowna,  $t$  - czas

Prąd zmienny można przedstawić w postaci szeregu Taylora:

$$\begin{aligned} \Delta i(t) \approx & \left(\frac{di}{dE}\right)_{E_S} \Delta E^o \cos\omega t + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2i}{dE^2}\right)_{E_S} (\Delta E^o \cos\omega t)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3i}{dE^3}\right)_{E_S} (\Delta E^o \cos\omega t)^3 \\ & + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4i}{dE^4}\right)_{E_S} (\Delta E^o \cos\omega t)^4 + \frac{1}{5!} \left(\frac{d^5i}{dE^5}\right)_{E_S} (\Delta E^o \cos\omega t)^5 \\ & + \dots \frac{1}{n!} \left(\frac{d^ni}{dE^n}\right)_{E_S} (\Delta E^o \cos\omega t)^n \end{aligned} \quad (1-2)$$

gdzie:  $\Delta i(t)$  – zmienny prądowy sygnał odpowiedzi

Warunek linearyzacji realizowany jest przez zastosowanie sinusoidalnego sygnału pobudzającego o małej amplitudzie i sekwenyjnje zmieniającej się częstotliwości. Dzięki temu, proces elektrochemiczny w otoczeniu potencjału  $E_S$ , w którym przeprowadzane są pomiary impedancji, opisywany jest równaniami liniowymi:

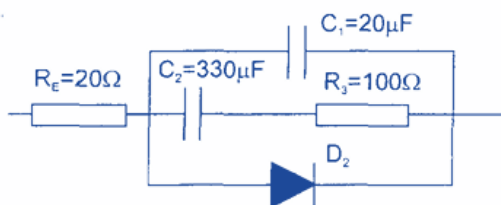
$$\Delta i(t) \approx \left(\frac{di}{dE}\right)_{E_S} \Delta E^o \cos\omega t \quad (1-3)$$

Dalsze wyrazy szeregu są zanedbywalnie małe w stosunku do wyrazu podstawowego. W tym przypadku przeprowadzanie pomiarów impedancji znacznie upraszcza metodykę pomiaru i analizę częstotliwościową widm impedancji. Zastosowanie pobudzającego sygnału sinusoidalnego o dużej amplitudzie powoduje konieczność uwzględnienia w sygnale odpowiedzi dalszych składowych harmonicznych, a nie tylko składowej podstawowej (K. Darowicki, *The amplitude analysis of impedance spectra, Electrochimica Acta, Volume 40, Issue 4, March 1995, Pages 439-445*). W warunkach nieliniowości rezystancja polaryzacyjna jest funkcją amplitudy potencjałowego sygnału pobudzającego:

$$\frac{1}{R_p(\Delta E)} \approx \left(\frac{di}{dE}\right)_E + \frac{1}{8} \left(\frac{d^3i}{dE^3}\right)_{E_S} \Delta E^{o^2} + \dots \quad (1-4)$$

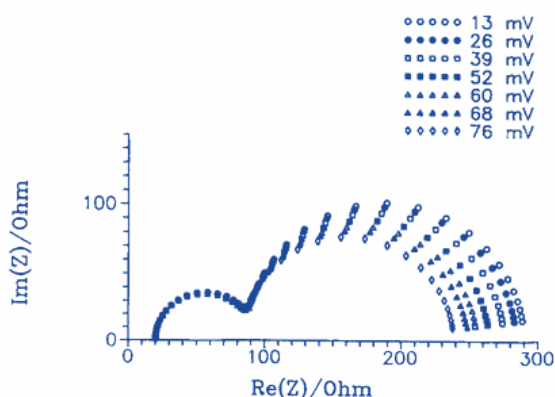
gdzie:  $R_p(\Delta E)$  - rezystancja polaryzacyjna

Zweryfikowano wyprowadzoną zależność badając zmiany impedancji modelowego schematu elektrycznego w funkcji amplitudy pobudzenia.




Rys. 1-2. Badany nieliniowy układ elektryczny,  $C_1$  i  $C_2$  - kondensatory,  $R_E$  i  $R_3$  – rezystory, D - dioda

Na rys. 1-3. przedstawiono nieliniowe widma impedancyjne wyznaczone dla różnych amplitud sygnału pobudzającego.



Rys. 1-3. Widma impedancyjne nieliniowego układu elektrycznego wyznaczone dla potencjału  $E = 0,500 V$  i poszczególnych amplitud sinusoidalnego sygnału pobudzającego

Analiza widm w funkcji amplitudy pobudzenia potwierdziła poprawność wyprowadzonej zależności. Wyznaczona wartość współczynnika napięciowego diody metodą polaryzacyjną idealnie pokrywa się za wartością wyznaczoną na bazie amplitudowej analizy widm impedancyjnych. Dodatkowo, przeprowadzona analiza amplitudowa pozwala wyznaczyć impedancję dla hipotetycznej amplitudy sygnału pobudzającego równej zero. Pozwala także ustalić zależność od amplitudy lub jej brak dla poszczególnych elementów elektrycznych schematu zastępczego.

Przeprowadzona analiza amplitudowa była wykładnią linearyzacji  K. Darowicki, *Linearization in impedance measurements, Electrochimica Acta, Volume 42, Issue 12, Pages 1781 – 1788 1997*, K. Darowicki, *Deviation from linearity in electrochemical impedance spectroscopy, Polish Journal of Chemistry, Volume 71, Issue 8, Pages 1133 – 1139 August 1997*. Jeżeli prąd rektyfikacji fardajowskiej jest pomijalnie mały oraz trzecia harmoniczna sygnału odpowiedzi jest pomijalnie mała w stosunku do harmonicznej głównej to badany proces przebiega w warunkach linearyzacji. Dla tych warunków spełniona jest linowa zależność:

$$\Delta E(\omega) \cong Z(j\omega)\Delta i(\omega) \quad (1-5)$$

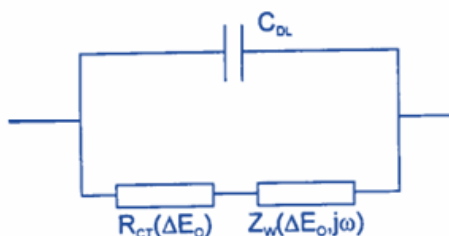
gdzie:  $Z(j\omega)$  - impedancja,  $j^2 = -1$

Pierwszorzędowa reakcja elektrodowa opisana przez ogólne równanie:



gdzie:  $Ox$ - forma utleniona,  $Red$  - forma zredukowana,  $V_C$  - szybkość reakcji redukcji,  $V_A$  - szybkość reakcji utleniania

Reakcja reprezentowana jest przez elektryczny schemat zastępczy Randlesa.




Rys. 1-4. Elektryczny schemat zastępczy pierwszorzędowej reakcji elektrodowej.  $C_{DL}$  – pojemność podwójnej warstwy elektrycznej,  $R_{CT}(\Delta E_0)$  – rezystancja przeniesienia ładunku,  $Z_W(j\omega, \Delta E_0)$  – impedancja Warburga

Poniżej przedstawiono zależności rezystancji przeniesienia ładunku i współczynnika Warburga w funkcji amplitudy sinusoidalnego potencjałowego pobudzenia:

$$\frac{1}{R_{CT}(\Delta E_o)} \approx nF \left[ \left( \frac{\partial V_C}{\partial E} \right)_{c_{Ox}} - \left( \frac{\partial V_A}{\partial E} \right)_{c_{Red}} \right] + \frac{nF}{8} \left[ \left( \frac{\partial^3 V_C}{\partial E^3} \right)_{c_{Ox}} - \left( \frac{\partial^3 V_A}{\partial E^3} \right)_{c_{Red}} \right] \Delta E_o^2 \quad (1-7A)$$

$$W(\Delta E_o) \approx R_{CT}(\Delta E_o) \left\{ \frac{\left( \frac{\partial V_C}{\partial c_{Ox}} \right)_E}{\sqrt{2D_{Ox}}} + \frac{\left( \frac{\partial V_A}{\partial c_{Red}} \right)_E}{\sqrt{2D_{Red}}} + \frac{1}{8} \left[ \frac{\left( \frac{\partial^3 V_C}{\partial^2 E \partial c_{Ox}} \right)_E}{\sqrt{2D_{Ox}}} + \frac{\left( \frac{\partial^3 V_A}{\partial^2 E \partial c_{Red}} \right)_E}{\sqrt{2D_{Red}}} \right] \Delta E_o^2 \right\} \quad (1-7B)$$

Gdzie:  $R_{CT}(\Delta E_o)$  – rezystancja przeniesienia ładunku,  $W(\Delta E_o)$  – współczynnik Warburga

Założono, że pojemność podwójnej warstwy elektrycznej jest parametrem liniowym o stałej wartości. Dla przyjętego przybliżenia odwrotność rezystancji jest liniową funkcją kwadratu amplitudy pobudzenia. Identyczną zależność wykazuje współczynnik Warburga. Współczynniki kierunkowe tych liniowych zależności wraz z wyznaczonymi interceptami pozwalają na kompleksową analizę fizykochemiczną pierwszorzędowej reakcji elektrodowej. Obok parametrów kinetycznych wyznaczalne są wartości współczynników dyfuzji  K. Darowicki, *Fundamental-harmonic impedance of first-order electrode reactions, Electrochimica Acta, Volume 39, Issue, 18, December 1994, Pages 2757-2762.*

Analizę amplitudową można przeprowadzić dla bardziej złożonych reakcji elektrochemicznych. Dla przykładu przeanalizowano relację dwuetapową:



Gdzie:  $A$  – forma zredukowana,  $(B)$  – zaadsorbowany produkt pośredni,  $C$  – forma utleniona,  $V_1$  – szybkość pierwszego etapu,  $V_2$  – szybkość drugiego etapu.

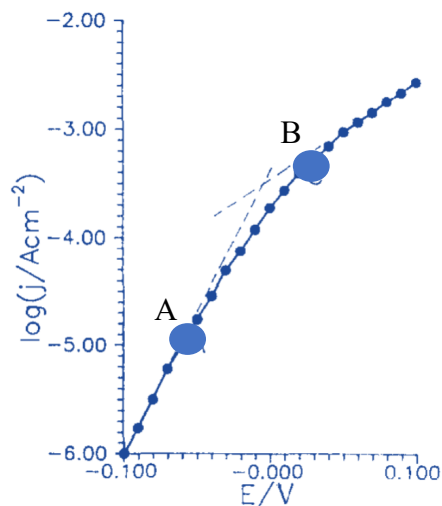
Analizowana reakcja jest dwuetapowa, której towarzyszy adsorpcja produktu pośredniego. Szybkości pierwszego etapu zależy od potencjału, nadmiaru powierzchniowego produktu pośredniego i stężenia formy  $A$  na powierzchni elektrody. Szybkość drugiego etapu zależy od potencjału i nadmiaru powierzchniowego produktu pośredniego.

$$V_1(E, \Gamma) = k_1 c_A (\Gamma_\infty - \Gamma); \quad (1-9A)$$

$$V_2 = k_2 \Gamma \quad (1-9B)$$

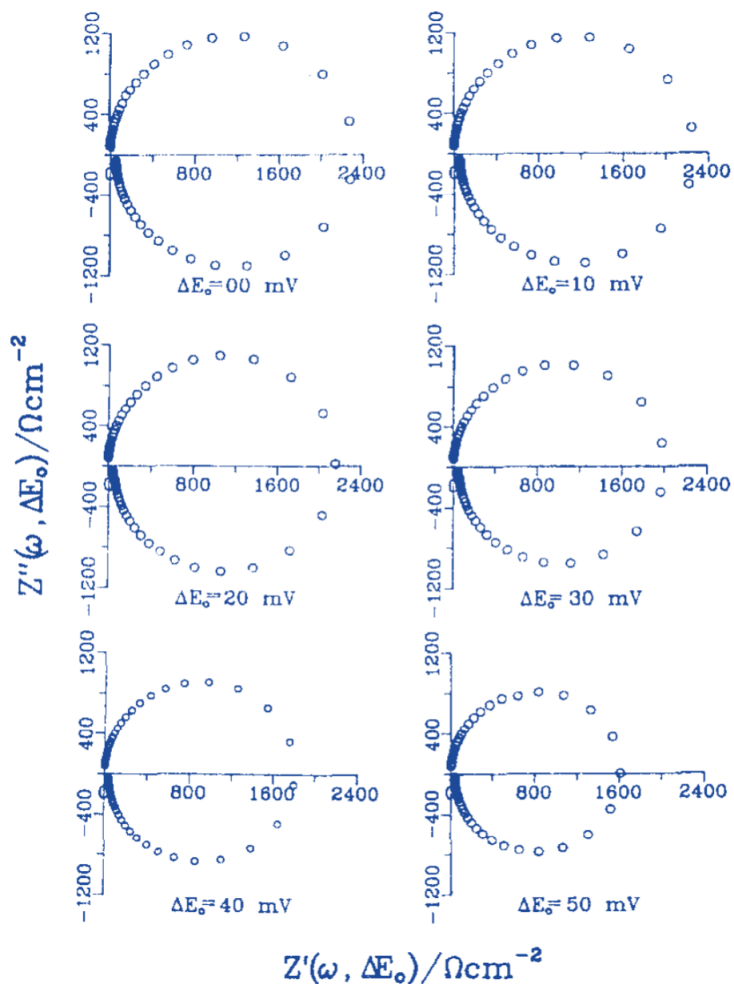
Gdzie:  $\Gamma$  – nadmiar powierzchniowy zaadsorbowanego kompleksu aktywnego,  $\Gamma_\infty$  – maksymalny nadmiar powierzchniowy,  $k_1$  – stała szybkości pierwszego etapu,  $k_2$  – stała szybkości drugiego etapu,  $c_A$  – stężenie substancji  $A$

Dla założonych wartości parametrów reakcji elektrodowej wyznaczono teoretyczną zależność polaryzacyjną przedstawioną na rys. 1-5

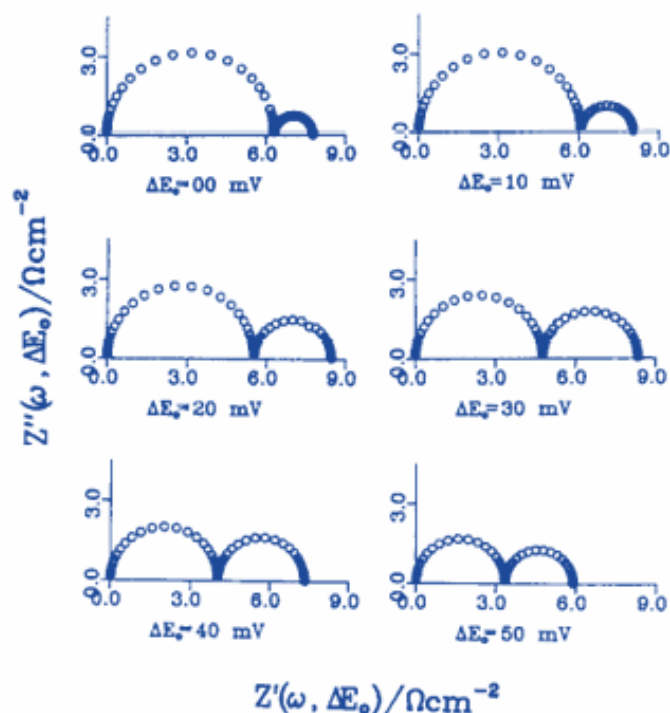


Rys. 1-5, Symulowana krzywa polaryzacyjna dwuetapowej reakcji elektrodowej wyznaczona dla założonych wartości parametrów:  $k_1 = 10^6 \exp(60E) \text{ cm s}^{-1}$ ,  $k_2 = \exp(10E) \text{ s}^{-1}$ ,  $\Gamma_\infty = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ ,  $c_A = 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$


Wpływ amplitudy na postać widm impedancyjnych wyznaczonych dla punktów A) i B) dokumentują diagramy:



Rys. 1-6. Symulowane widma impedancyjne wyznaczone w punkcie A) krzywej polaryzacyjnej.  $E = -0,060 \text{ V}$ ,  $k_1 = 10^6 \exp(60E) \text{ cm s}^{-1}$ ,  $k_2 = \exp(10E) \text{ s}^{-1}$ ,  $\Gamma_\infty = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ ,  $c_A = 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$



Rys. 1-7. Symulowane widma impedancyjne wyznaczone w punkcie A) krzywej polaryzacyjnej.  $E = 0,060 \text{ V}$ ,  $k_1 = 10^6 \exp(60E) \text{ cms}^{-1}$ ,  $k_2 = \exp(10E) \text{ s}^{-1}$ ,  $\Gamma_\infty = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ ,  $c_A = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$

Dla warunków nieliniowych  K. Darowicki, *Theoretical description of fundamental-harmonic impedance of a two-step electrode reaction*, *Electrochimica Acta*, Volume 40, Issue 6, Pages 767 – 774 April 1995 rezystancja przeniesienia ładunku i pozostałe wielkości są opisane przez poniższe zależności:

$$\frac{1}{R_\infty(\Delta E_o)} \approx \frac{F(b_1 + b_2)k_1k_2c_A\Gamma_\infty}{k_2 + k_1c_A} + \frac{F(b_1^3 + b_2^3)k_1k_2c_A\Gamma_\infty}{8(k_2 + k_1c_A)} \Delta E_o^2 \quad (1-10)$$

Rezystancja adsorpcji zależy parabolicznie od amplitudy potencjałowego pobudzenia:

$$\frac{1}{R_0(\Delta E_o)\tau(\Delta E_o)} \approx \frac{Fk_1k_2c_A\Gamma_\infty}{k_2 + k_1c_A} \left\{ (k_2 - k_1c_A)(b_1 + b_2) + \frac{[(k_2 - k_1c_A)(b_1^3 - b_2^3) - 2(b_1 + b_2)(b_1^2k_1c_A + b_2^2k_2)]}{8} \Delta E_o^2 \right\} \quad (1-11)$$

gdzie:  $R_\infty(\Delta E_o)$  – rezystancja przeniesienia ładunku,  $R_0(\Delta E_o)$  – rezystancja adsorpcji,  $\tau(\Delta E_o)$  – czas relaksacji adsorpcji produktu pośredniego.

Czas relaksacji adsorpcji też jest paraboliczną funkcją amplitudy potencjałowego pobudzenia

$$\frac{1}{\tau(\Delta E_o)} \approx b_1k_1c_A + b_2k_2 + \frac{(b_1k_1c_A + b_2k_2)}{4} \Delta E_o^2 \quad (1-12)$$

Zależność impedancji harmonickej podstawowej od amplitudy sygnału pobudzającego jest szczególnie widoczna w przypadku pomiarów dla dużej amplitudy. Przeprowadzanie pomiarów impedancji w warunkach nieliniowych ma dwa podstawowe aspekty. Analiza amplitudowa widm impedancji umożliwia określenie parametrów kinetycznych dwuetapowej reakcji elektrodowej. Drugim aspektem pomiarów nieliniowych jest możliwość określenia przez ekstrapolację widm impedancji odpowiadających zerowej wartości amplitudy sygnału pobudzającego. Wyznaczone w ten sposób parametry kinetyczne odpowiadają

swobodnemu przebiegowi reakcji elektrodowej. Jednak zastosowanie sygnałów perturbacyjnych o dużej amplitudzie może powodować zmiany stanu fizykochemicznego na powierzchni elektrody

Wyznaczenie zależności rezystancji przeniesienia ładunku od amplitudy sinusoidalnego sygnału pobudzającego stwarza możliwość wyznaczenia współczynnika przeniesienia ładunku [📄 K. Darowicki, J. Orlikowski, Fast method for the determination of the charge transfer coefficient of an electrode reaction, Electrochimica Acta, Volume 44, Issue 2-3, Pages 433 - 43615 September 1998](#). Inną kwestią jest określenie stanu ustalonego w warunkach wysokoamplitudowych pomiarów impedancyjnych. W tym przypadku dla potencjału ustalonego  $E_S$  poza prądem  $i_S$  przepływa prąd rektyfikacji faradajowskiej [📄 K. Darowicki, The fixed state in impedance measurements of a two-step electrode reaction proceeding with accompanying adsorption of an intermediate product, Electrochimica Acta, Volume 42, Issue 7, Pages 1073 – 1079, 1997](#).

Zastosowanie sygnałów o relatywnie wysokiej amplitudzie w korozji stwarza natomiast możliwość wyznaczenia szybkości korozji, bez zbędnych dodatkowych założeń.

W warunkach kontroli aktywacyjnej prąd procesu korozyjnego dany jest przez równanie:

$$i(E) = i_{corr} \left\{ \exp \left[ \frac{2.3}{b_{AT}} (E - E_{CORR}) \right] - \exp \left[ -\frac{2.3}{b_{CT}} (E - E_{CORR}) \right] \right\} \quad (1-13)$$

gdzie:  $i(E)$  – prąd,  $i_{corr}$  – prąd korozyjny,  $b_{AT}$  – anodowy współczynnik Tafela,  $b_{CT}$  – katodowy współczynnik Tafela,  $E_{CORR}$  – potencjał korozyjny

Wprowadzając zapisy:

$$b_A = \frac{2.3}{b_{AT}}; \quad b_C = \frac{2.3}{b_{CT}}; \quad E - E_{CORR} = \Delta E_o \cos \omega t$$

Wyznacza się podstawową składową harmoniczną:

$$\Delta i(\omega, \Delta E) = i_{corr} \left[ (b_A + b_C) \Delta E_o + \frac{(b_A^3 + b_C^3)}{8} \Delta E_o^3 + \frac{(b_A^5 + b_C^5)}{192} \Delta E_o^5 + \dots \right] \cos \omega t \quad (1-14)$$

gdzie:  $\Delta i(\omega, \Delta E)$  - pierwsza harmoniczna prądu

Dla tych warunków odwrotność rezystancji polaryzacyjnej dana jest przez zależność [📄 K. Darowicki, Corrosion rate measurements by non-linear electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion Science, Volume 37, Issue 6, June 1995, Pages 913-925](#):

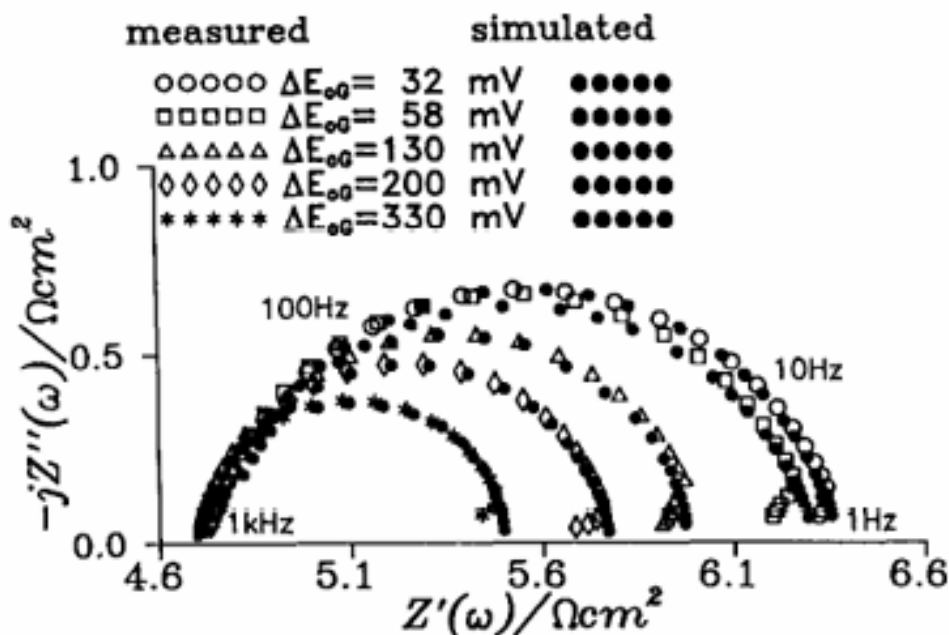
$$\frac{1}{R_p(\Delta E_o)} = i_{corr} \left[ (b_A + b_C) + \frac{(b_A^3 + b_C^3)}{8} \Delta E_o^2 + \frac{(b_A^5 + b_C^5)}{192} \Delta E_o^4 + \dots \right] \quad (1-15)$$

W przypadku pomiarów liniowych szybkość korozji określona jest przez równanie Sterna- Geary'ego:

$$i_{corr} = \frac{1}{(b_A + b_C) R_p(\Delta E_o)} \quad (1-16)$$

W pomiarach liniowych wartość  $\frac{1}{(b_A + b_C)}$  nie może być wyznaczona z pojedynczego widma. W praktyce zakłada się, że ta wartość jest stała i wynosi  $\frac{1}{(b_A + b_C)} = 0,020V$ . Takie założenie jest bardzo grubym przybliżeniem. W warunkach nieliniowych wartości współczynników  $b_A$  i  $b_C$  określa się z zależności (1-15)

**Wykazaliśmy, że analiza impedancji pierwszej harmonicznej w funkcji amplitudy napięciowego pobudzenie dostarcza pogłębionej wiedzy o procesie elektrochemicznym lub korozyjnym**



Rys. 1-8. Eksperymentalne i symulowane widma impedancyjne roztrawiania stali węglowej w  $0,5 M (H, Na)_2SO_4$ ,  $pH = 0,78$  wyznaczone dla różnych amplitud potencjałowego sinusoidalnego pobudzenia. Potencjał korozyjny  $E_{CORR} = -0,531 V (SCE)$

Analiza amplitudowa zmierzonych i symulowanych widm potwierdziła poprawność przeprowadzonych analiz matematycznych. Modyfikacją przedawnionego rozwiązania pomiarowego jest wykorzystanie sygnału wieloczęstotliwościowego o modulowanych amplitudach. Pozwala to na skrócenie czasu pomiaru, dzięki czemu możliwe jest monitorowanie szybkości korozji układów podlegających szybkim zmianom. W ten sposób przewyżcza się ograniczenie wynikające z braku warunku stacjonarności podczas pomiarów impedancji [P. Słepski, M. Szocinski, G. Lentka, K. Darowicki, Novel fast non-linear electrochemical impedance method for corrosion investigations, Measurement, Volume 173, March 2021, 108667;](#) [P. Słepski, M. Szocinski, K. Darowicki, New method of non-linear electrochemical impedance spectroscopy with an amplitude-modulated perturbation signal, Journal of the Electrochemical Society, Volume 166, Issue 15, Pages C559 - C5632019.](#)

Mimo opracowania licznych technik elektrochemicznych, monitorowanie szybkości korozji nie jest łatwym zadaniem. Metody umożliwiające bezpośredni pomiar wartości prądu korozyjnego zazwyczaj powodują nieodwracalne zmiany w strukturze próbki. Metody nieniszczące zazwyczaj dostarczają jedynie pośrednich wyników w postaci rezystancji przenoszenia ładunku. Proponowane metody stanowią kompromis, z jednej strony amplitudy sygnałów pobudzających są na tyle duże, że pomiar ma charakter nieliniowy. Z drugiej strony, są na tyle małe, aby ograniczyć nieodwracalne zmiany.

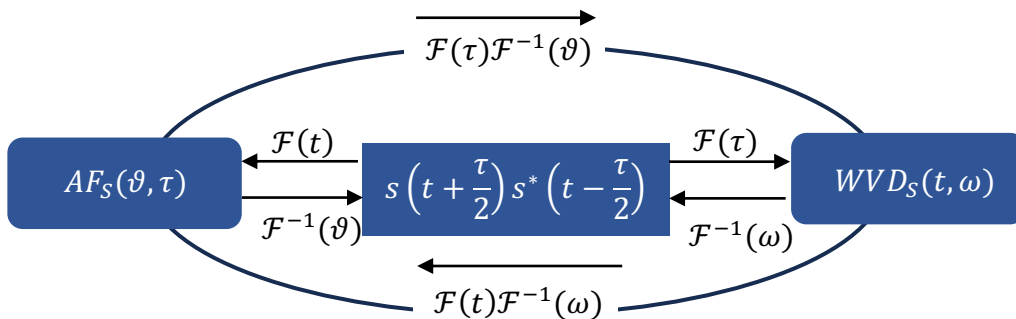
## 2. ANALIZA CZASOWO-CZĘSTOTLIWOŚCIOWA PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH

Funkcja autokorelacji sygnału  $s(t)$ , pozwala określić korelację sygnału  $s(t)$  z opóźnioną kopią samego siebie  $s(t - \tau)$ . W ten sposób powstaje narzędzie matematyczne służące do identyfikacji powtarzających się wzorców lub ukrytych okresowości w sygnale przesłoniętym przez szum. W celu analizy procesów niestacjonarnych Wagner zaproponował postać funkcji autokorelacji w formie:

$$ACF(t, \tau) = s\left(t + \frac{\tau}{2}\right) s^*\left(t - \frac{\tau}{2}\right) \quad (2-1)$$

gdzie:  $ACF(t, \tau)$  – funkcja autokorelacji,  $\tau$  – czas przesunięcia,  $s(t)$  – analizowany sygnał,  $s^*(t)$  – sygnał sprzężony

Tak zdefiniowana funkcja autokorelacji jest bazą analizy czasowo-częstotliwościowej, której schemat przedstawiono na rys. 2-1.



Rys. 2-1 Relacje pomiędzy różnymi dystrybucjami na bazie funkcji autokorelacji,  $F(\tau)$  – transformacja Fouriera względem czasu przesunięcia,  $F(t)$  – transformacja Fouriera względem czasu bieżącego,  $F^{-1}$  – odwrotna transformacja Fouriera,  $WVD_s(t, \omega)$  - dystrybucja Wignera Ville'a,  $AF_s(\vartheta, \tau)$  – funkcja nieoznaczoności

Transformacja Fouriera funkcji autokorelacji względem czasu bieżącego  $t$  prowadzi do funkcji nieoznaczoności  $AF_s(\vartheta, \tau)$ , która jest wielkością zespoloną:

$$AF_s(\vartheta, \tau) = \int s\left(t + \frac{\tau}{2}\right) s^*\left(t - \frac{\tau}{2}\right) \exp(-j\vartheta t) dt \quad (2-2)$$

Funkcje niejednoznaczności jest transformowaną formą funkcji autokorelacji, dlatego jest miarą stopnia podobieństwa między sygnałem a jego opóźnionymi, dopleryzowanymi wersjami. Jest to kluczowa kwestia w ocenie i projektowaniu systemów radarowych i sonarowych.

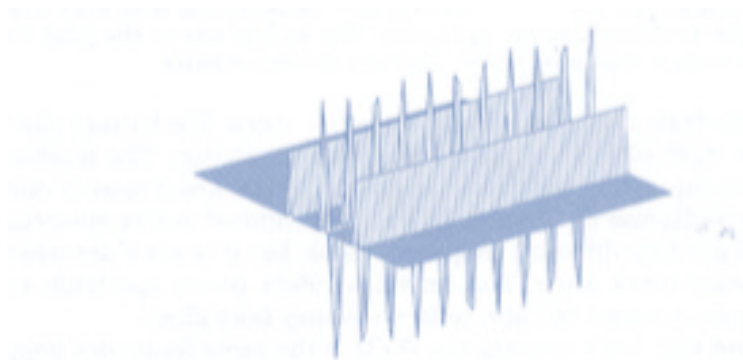
Niestacjonarne spektrum mocy nazywane dystrybucją Wignera-Ville'a uzyskuje się poprzez transformację Fouriera względem czasu przesunięcia  $\tau$ :

$$WVD_s(t, \omega) = \int s\left(t + \frac{\tau}{2}\right) s^*\left(t - \frac{\tau}{2}\right) \exp(-j\omega\tau) d\tau \quad (2-3)$$

W odróżnieniu od funkcji niejednoznaczności dystrybucja Wignera-Ville'a jest wielkością rzeczywistą, która opisuje rozkład energii sygnału niestacjonarnego w funkcji częstotliwości. Dystrybucja jest przekształceniem parabolicznym, co ma swoje konsekwencje. Jeżeli analizowany sygnał jest złożeniem szeregu sygnałów to dystrybucja Wignera-Ville'a tego złożonego sygnału nie jest prostym złożeniem dystrybucji tych sygnałów. Dla przykładu, złożenie dwóch sygnałów sinusoidalnych  $s(t) = \exp j\omega_1 t + \exp j\omega_2 t$  w wyniku dystrybucji Wignera-Ville'a daje rezultat w postaci równania:

$$WVD_s(t, \omega) = 2\pi\delta(\omega - \omega_1) + 2\pi\delta(\omega - \omega_2) + 4\pi\delta\left[\omega - \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2}\right)\right] \cos(\omega_1 - \omega_2) \quad (2-4)$$

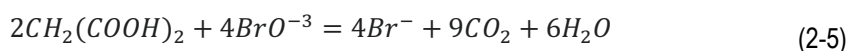
Diagram dystrybucyjny  $WVD_s(t, \omega)$  przedstawiono na rys. 2-2.



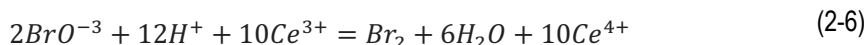
Rys. 2-2. Spektrogram dystrybucyjny Wignera-Ville'a dwóch sygnałów sinusoidalnych ( $\exp j\omega_1 t + \exp j\omega_2 t$ )

Na spektrogramie widoczne są dwa auto-pasma o równomiernym rozkładzie energii. Są to pasma główne  $2\pi\delta(\omega - \omega_1)$  i  $2\pi\delta(\omega - \omega_2)$ . Pojawia się także dodatkowe pasmo nazywane pasmem interferencyjnym (krzyżowym) lub inter-pasmem. W odróżnieniu od pasm głównych jest on pasmem oscylacyjnym, którego amplituda zależy od zmian częstotliwości, a częstotliwość oscylacji jest różnicą częstotliwości ( $\omega_1 - \omega_2$ ).


Reakcja Bielolusowa-Żabotyńskiego jest modelowym przykładem niestacjonarnego procesu oscylacyjnego. Reakcja sprowadza się do odwracalnego utleniania kwasu malonowego do ditlenku węgla przez bromiany.



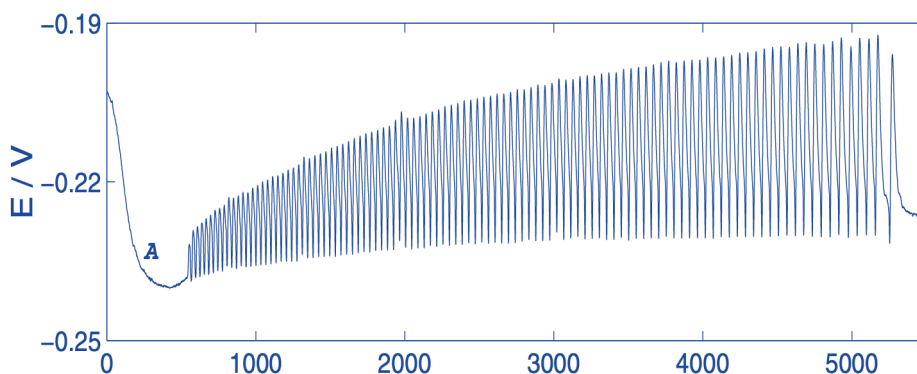
Katalizatorem tej reakcji są jony ceru, których stężenie zmienia się zgodnie z reakcją:



Pomiar potencjału redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  pozwala śledzić oscylacyjną naturę reakcji Bielolusowa-Żabotyńskiego. Procesy tego typu bada się klasycznie w dziedzinie czasu w oparciu o teorię bifurkacji.

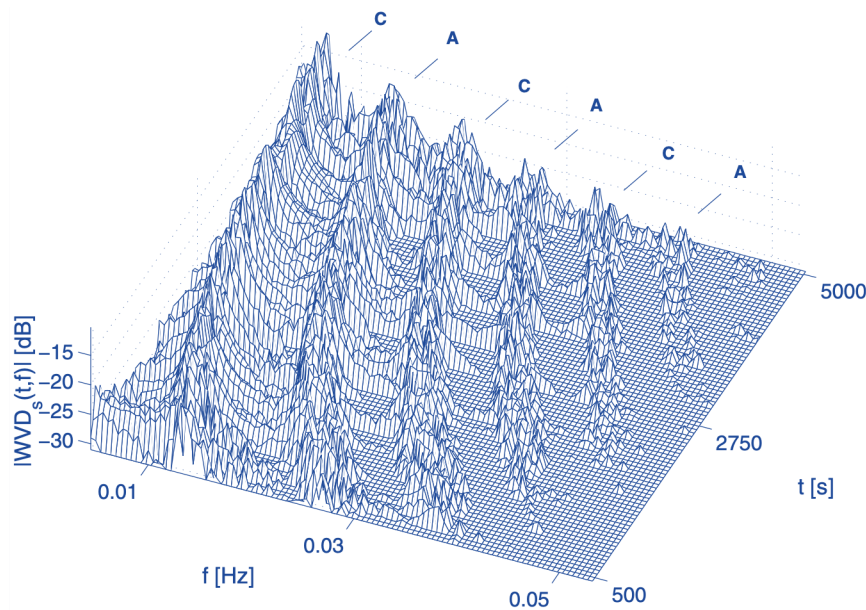
W wyniku przeprowadzonych badań zaproponowałem odmienną metodę analizy polegającą na przeniesieniu analizy z dziedziny czasu do dziedziny częstotliwości. Ze względu na niestacjonarny charakter wykorzystałem dystrybucję Wignera-Ville'a  K. Darowicki, A. Krakowiak, A. Zieliński, *The Wigner-Ville distribution in the analysis of deterministic components of spontaneous oscillations*, *Polish Journal of Chemistry*, Volume 75, Issue 3, Pages 443 – 452, 2001.

Na rys. 2-3. zaprezentowane są przykładowe czasowe zmiany potencjału reakcji  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$



Rys. 2-3. Oscylacje potencjału redox reakcji Bielolusowa-Żabotyńskiego dla początkowych stężeń reagentów:  $[\text{KBrO}_3] = 0,07\text{M}$ ,  $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0,2\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,6\text{M}$ ,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 1,0\text{mM}$ . Częstotliwość próbkowania 10 Hz

Transformacja rejestru zmian potencjału względem czasu, zgodnie z dystrybucją Wignera-Ville'a prowadzi do diagramu



Rys. 2-4. Spektrogram dystrybucyjny Wignera-Ville'a oscylacji czasowych przedstawionych na rys. 2-3. Auto-pasma oznaczono symbolem A, inter-pasma oznaczono symbolem C.

Diagram uwidacznia szereg pasm częstotliwościowych zależnych od czasu. Posiadając spore doświadczenie można określić ich charakter. Pasma oznaczone symbolem A są auto-pasmami, pasma oznaczone symbolem C są inter-pasmami. W przypadku analizy złożonych procesów pojawianie się inter-pasm jest główną niedogodnością stwarzając poważne problemy interpretacyjne. Warto zauważyć, że w przypadku prostych procesów, szczegółowa analiza inter-pasm dostarcza cennych informacji lub uwiarygadnia przyjęty model oscylacji. Uzyskujemy w ten sposób dodatkowe informacje o zmienności badanego procesu. Jak już stwierdzono w wielu złożonych przypadkach istotnym problemem analizy spektrogramów dystrybucyjnych jest obecność pasm interferencyjnych. Efekt tłumienia tych pasm uzyskuje się wprowadzając do dystrybucji Wignera-Ville'a odpowiednio zdefiniowane funkcje jądra [i](#) K. Darowicki, W. Felisiak, *Application of Cohen's class time-frequency distributions in the Belousov-Zhabotinsky reaction analysis, International Journal of Bifurcation and Chaos in Applied Sciences and Engineering, Volume 14, Issue 10, Pages 3679 – 3688 October 2004*; [i](#) K. Darowicki, A. Krakowiak, A. Zielinski, *A New Methods of Spectral Analysis of Current Oscillations of Electrochemical Processes, Journal of the Electrochemical Society, Open Access, Volume 148, Issue 5, Pages E233-E236 May 2001*; [i](#) K. Darowicki, A. Krakowiak, A. Zielinski, *Analysis of spontaneous electrochemical oscillations by energy distribution technique, Electrochimica Acta, Volume 48, Issue 11, Pages 1559 - 1566 15 May 2003*.

Definiując funkcję jądra zgodnie z równaniem:

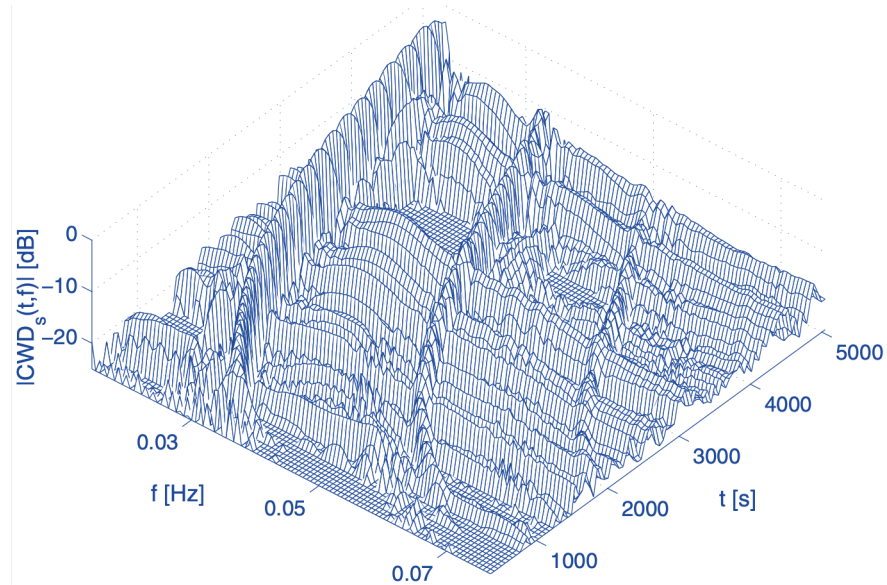
$$\phi(t, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha\tau^2}} \exp\left(-\frac{t^2}{4\alpha\tau^2}\right) \quad (2-7)$$

gdzie:  $\phi(t, \tau)$  – eksponencjalna funkcja jądra,  $\alpha$  – parametr skupienia funkcji jądra

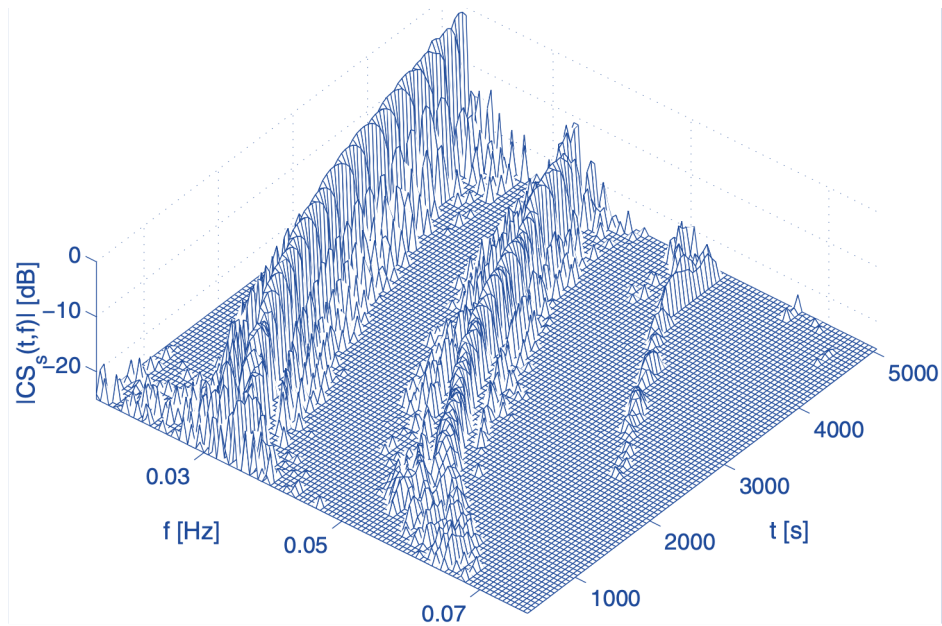
i wprowadzając ją do wzoru na dystrybucję Wignera-Ville'a otrzymujemy dystrybucję Choi-Williams'a:

$$CWD(t, \omega) = \int \int \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha\tau^2}} \exp\left[-\frac{(t-u)^2}{4\alpha\tau^2}\right] s\left(u + \frac{\tau}{2}\right) s^*\left(u - \frac{\tau}{2}\right) \exp(-j\omega\tau) du d\tau \quad (2-8)$$

Diagram dystrybucyjny Choi-Williams'a odpowiadający zarejestrowanym zmianom czasowym oscylacji B-Z (rys. 2-3) przedstawiono na rys. 2-



Rys. 2-5A. Dystrybucja Choi-Williams'a oscylacyjnych zmian potencjału reakcji B-Z (rys. 2-3) wyznaczona dla parametru funkcji jądra  $\alpha = 1$ .

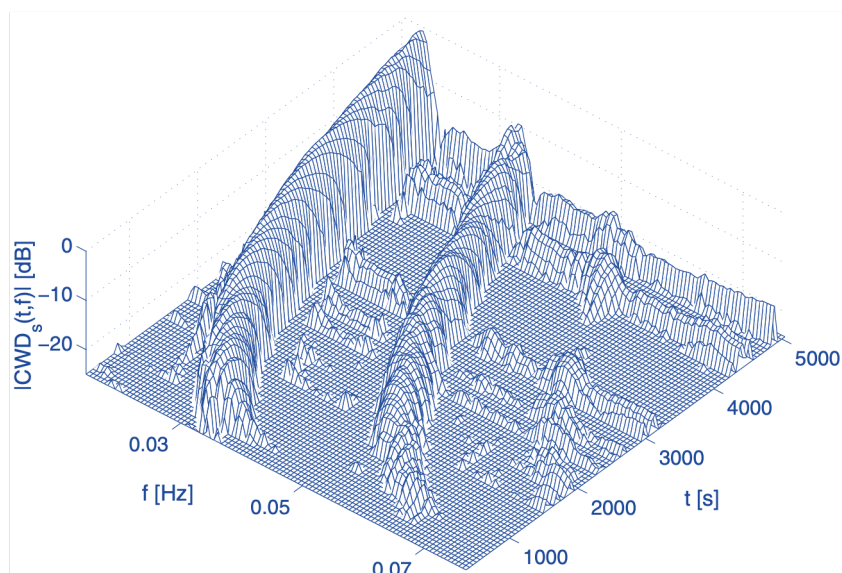


Rys. 2-5B. Dystrybucja Choi-Williams'a oscylacyjnych zmian potencjału reakcji B-Z (rys. 2-3) wyznaczona dla parametru funkcji jądra  $\alpha = 0,05$ .

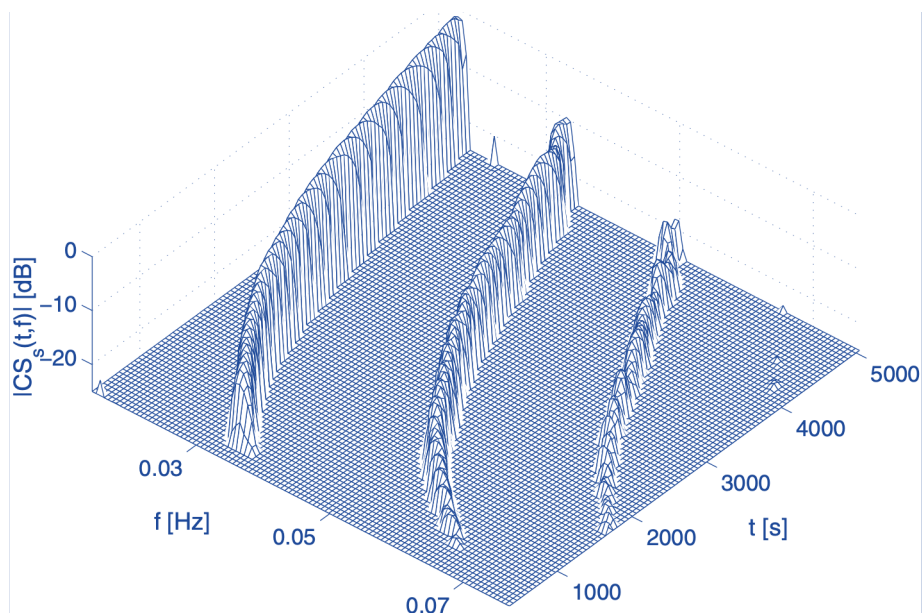
Wraz z obniżeniem wartości parametru alfa uwidacznia się sukcesywnie tłumienie pasm interferencyjnych, coraz lepszej ekspozycji podlegają pasma główne. Wyniki analizy są jeszcze bardziej jednoznaczne, gdy jako funkcję jądra wykorzystamy równanie:

$$\phi(t, \tau) = \begin{cases} \frac{1}{\tau} \exp(-\alpha\tau^2) & \text{dla } |\tau| \geq 2|t| \\ 0 & \text{dla } |\tau| < 2|t| \end{cases} \quad (2-9)$$

W tym przypadku uzyskujemy dystrybucję stożkowo-kształtną




Rys. 2-6A. Dystrybucja stożkowo-kształtna oscylacyjnych zmian potencjału reakcji B-Z (rys. 2-3) wyznaczona dla parametru funkcji jądra  $\alpha = 0,05$ .



Rys. 2-6B. Dystrybucja stożkowo-kształtna oscylacyjnych zmian potencjału reakcji B-Z (rys. 2-3) wyznaczona dla parametru funkcji jądra  $\alpha = 1$ .

W przypadku dystrybucji stożkowo-kształtnej tłumienie pasm interferencyjnych jest najbardziej efektywne. Dla parametru alfa równego jeden całkowicie usunięto pasma interferencyjne.

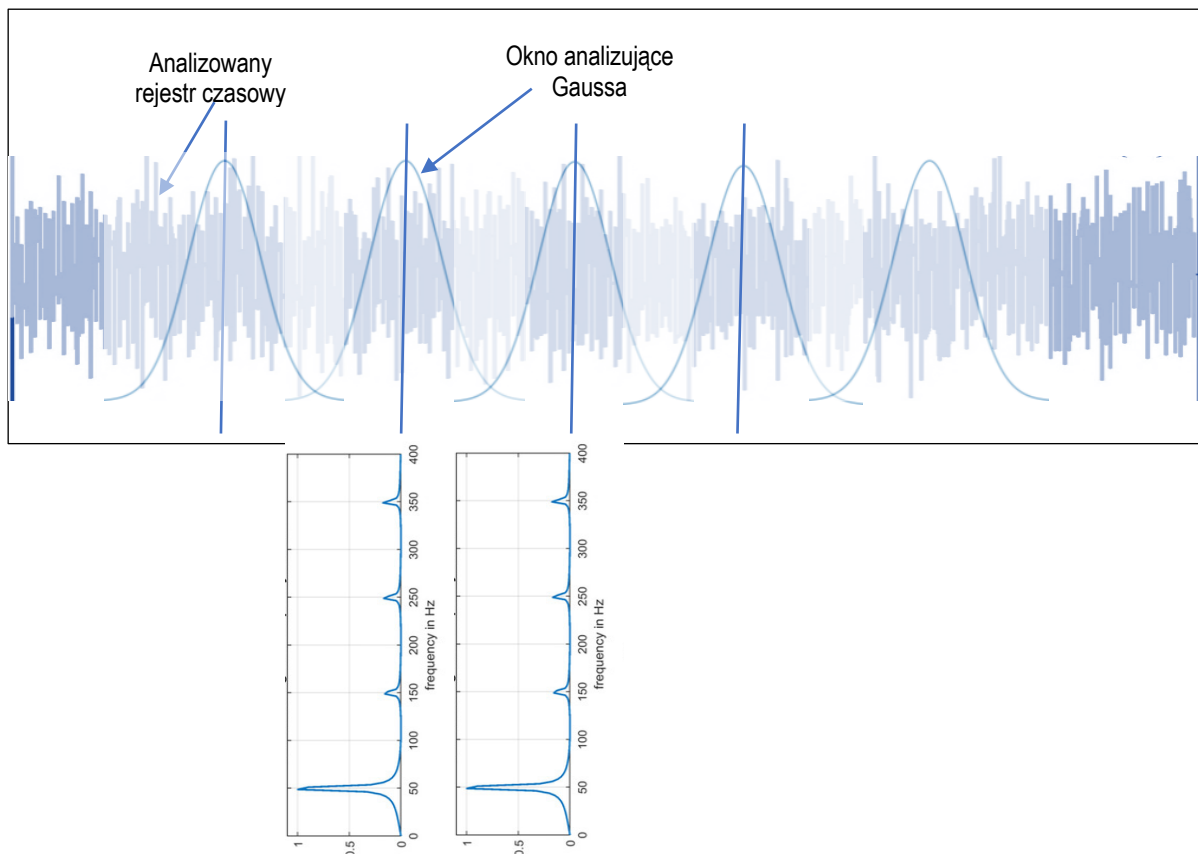
Niezwykle użyteczna w analizie spontanicznych oscylacji jest transformacja falkowa  *K. Darowicki, W. Felisiak, A. Zieliński. Application of discrete wavelet transform in the analysis of nonlinear chemical system, Journal of Mathematical Chemistry, Volume 38, Issue 4, Pages 701 - 711 July 2005.* Zastosowania dyskretnej transformacji falkowej w analizie oscylacyjnej reakcji Bieleusowa-Żabotyńskiego umożliwiło rozpoznanie poszczególnych etapów reakcji. Charakterystyczne momenty, odpowiadające przemianom chemicznym, były wyraźnie widoczne jako szczegóły rozkładu na obliczonych skalogramach. Wykazano, że metoda ta może dostarczyć informacji o dynamice oscylacji chemicznych. Na podstawie analizy lokalnych maksimum na skalogramie falkowym można określić charakter tłumienia częstotliwości oscylacji

Dystrybucje na bazie funkcji autokorelacji to nie jedyne formy badania procesów niestacjonarnych. Dużo prostszą metodą analizy procesów niestacjonarnych jest krótko-czasowa transformacja Fouriera (*STFT*). Działanie tej transformaty opisane jest równaniem:

$$STFT(t, \omega) = \int s(\tau) \gamma^*(\tau - t) \exp(-j\omega\tau) d\tau \quad (2-10)$$

gdzie:  $\gamma^*(\tau - t)$  - funkcja okna analizującego.

Okno to przesuwa się po określonym rejestrze czasowym. Każdorazowo okno wycina porcję badanego sygnału, która odpowiada momentowi czasowi  $t$ . Porcja ta następnie transformowana jest fourierowsko. Otrzymujemy w ten sposób widmo częstotliwościowe określone dla czasu  $t$ . W następnym kroku okno analizujące przesuwa się do następnego czasu i operacja jest powtarzana identycznie. Działanie transformacji *STFT* obrazuje schemat przedstawiony na rys. 2-7.



Rys. 2-7. Schemat obrazujący działanie krótko-czasowej transformacji Fouriera (STFT)

Zestawienie lokalnych widm spektralnej gęstości mocy w funkcji czasu daje spektrogram STFT. Fundamentalną rolę w tego typu analizie czasowo-częstotliwościowej odgrywa wielkość i rodzaj okna analizującego. Z punktu widzenia matematycznego optymalnym oknem jest pik Gaussa. Pik Gaussa zlokalizowany w czasie  $t_o$  dany jest przez zależność:

$$s(t) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}(t - t_o)^2\right\} \quad (2-11)$$

Jego transformata Fouriera jest równa:

$$S(\omega) = \int \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}(t - t_o)^2\right\} \exp(-j\omega t) dt \Leftrightarrow \exp\left\{-\frac{\omega^2}{2\alpha} + j\omega t_o\right\} \quad (2-12)$$

Zatem pik Gaussa po transformacji z dziedziny czasu do dziedziny częstotliwości jest także pikiem Gaussa. Wzrost szerokości piku Gaussa w dziedzinie czasu  $\Delta_t$  (pogorszenie selekcji czasowej) skutkuje zmniejszeniem szerokości tego piku w dziedzinie

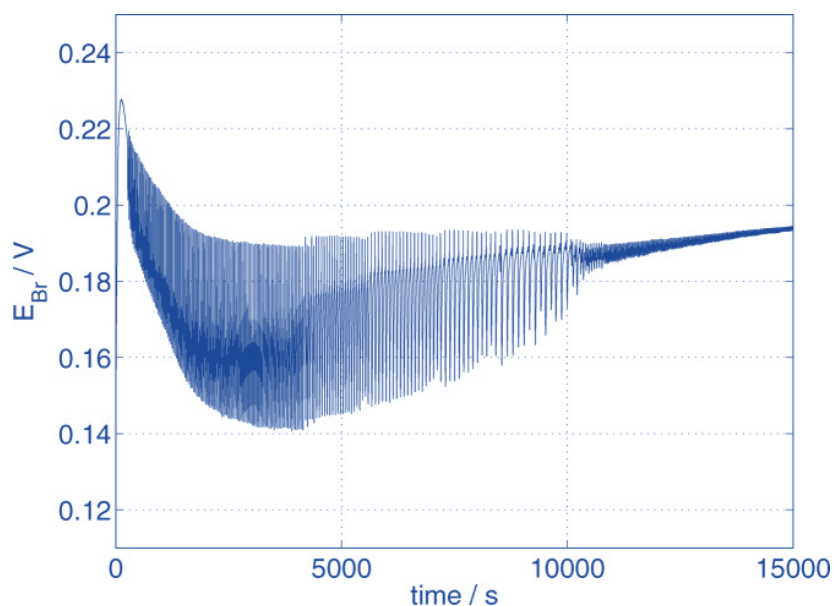
częstotliwości  $\Delta\omega$  (polepszenie rozdzielczości częstotliwościowej). Rozdzielczość częstotliwościowa i selekcja czasowa są ze sobą ściśle związane:

$$\Delta_t \Delta\omega = \frac{1}{2}$$

Dla okien innego typu:

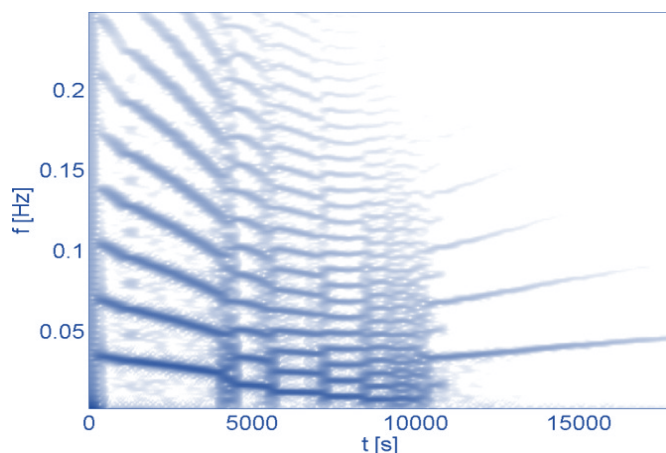
$$\Delta_t \Delta\omega > \frac{1}{2} \quad (2-14)$$

Znajomość tych podstawowych zależności pozwoliła na wyznaczenie spektrogramów STFT oscylacji chemicznych. Na rys. 2.8 przedstawiono oscylacje potencjału reakcji Bielolusowa-Żabotyńskiego. Już pierwsza wzrokowa ocena ujawnia szereg charakterystycznych fragmentów czasowych (segmentów).



Rys. 2-8. Rejestr zmian potencjału redox reakcji Bielolusowa-Żabotyńskiego

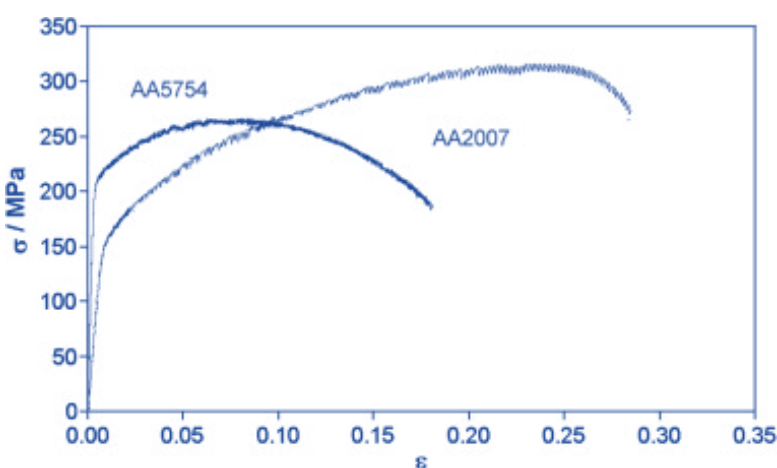
Wyznaczenie spektrogramu  $STFT(f, t)$  oscylacji Bielolusowa-Żabotyńskiego przedstawionych na rys. 2-8 pozwala obserwować zjawisko multiplikacji częstotliwości i ich zmian w czasie.



Rys. 2-9. Spektrogram STFT zmian potencjału reakcji Bielolusowa-Żabotyńskiego przedstawionych na rys. 2-8

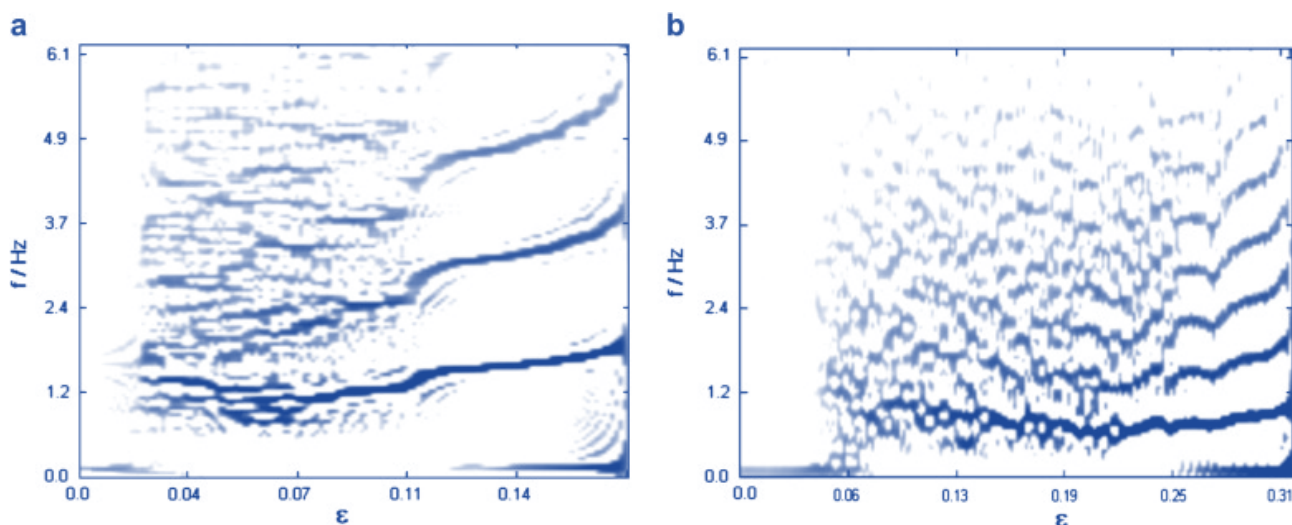
W każdym z segmentów zmiany częstotliwości oscylacji mają charakter deterministyczny, a tworzenie się kolejkach segmentów związane jest bezpośrednio z multiplikacjami uprzednich częstotliwości. Przejścia te są skokowe [i](#) K. Darowicki, W. Felisiak, A. Zielinski, *A novel method of spectral analysis of oscillatory Belousov-Zhabotinsky reaction*, *Journal of Mathematical Chemistry*, Volume 33, Issue 3-4, Pages 245 – 254 May 2003; [i](#) K. Darowicki, W. Felisiak, *On the joint time-frequency characteristics of chemical oscillations*, *Journal of Computational Chemistry*, Volume 27, Issue 8, Pages 961 – 965 June 2006.

Reakcje oscylacyjne to duży obszar badawczy. Jak wykazaliśmy zastosowanie metod analizy czasowo-częstotliwościowej jest w pełni uzasadnione. Istnieją jednak inne zjawiska, które z powodzeniem mogą być badane w łącznej dziedzinie czasu i częstotliwości. Takim zjawiskiem jest efekt Portevin-LeChatelier (PLC) ujawniający się w badaniach zmian wydłużenia względem naprężenia, rys. 2-10. Obserwowane ząbkowanie odnosi się do zbioru niestabilności plastycznych, manifestujących się jako niemonotoniczne zachowanie naprężenie-odkształcenie. Przeprowadziliśmy analizę czasowo-częstotliwościową tego efektu [i](#) K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Zielinski, *Frequency bands selection of the Portevin-LeChatelier effect*, *Computational Materials Science*, Volume 43, Issue 2, Pages 366 – 373 August 2008. [i](#) K. Darowicki, J. Orlikowski, *Impedance analysis of Portevin-Le Chatelier effect on aluminium alloy*, *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 12, 10 March 2007, Pages 4043-4052



Rys. 2-10. Mechaniczne zależności naprężenie-wydłużenie wyznaczone dla stopów AA5754 and AA2007 (szybkość wydłużania  $0.002 \text{ s}^{-1}$ ).

Przeprowadzenie pogłębionej analizy czasowo-częstotliwościowej ujawniło tworzenie się pasm częstotliwościowych związanych ze strukturą badanych stopów

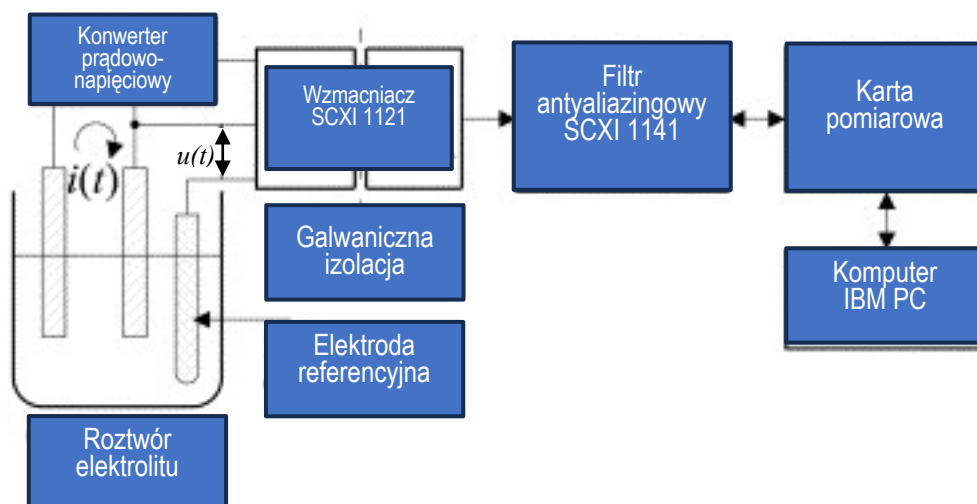


Rys. 2-11. Stożkowo-kształtne dystrybucje rejestrów naprężenie-wydłużenie wyznaczone dla stopów AA5754 and AA2007 (szybkość wydłużania  $0.002 \text{ s}^{-1}$ ).

Proponowana metoda filtrowania pozwoliła na selektywne rozdzielenie różnych typów ząbkowania, dzięki czemu możliwe było uzyskanie charakterystyk mechanicznych. Analiza pozwoliła na precyzyjne określenie zakresów odkształceń, w których występują poszczególne typy ząbkowania. Ponadto, możliwe było oszacowanie zmian częstotliwości procesu ząbkowania w domenie odkształceń. Charakterystyki częstotliwościowe ząbkowania ujawniły dyskretną strukturę poszczególnych pasm, które ulegają monotonicznym zmianom w trakcie procesu rozciągania. Przedstawiona metodologia pozwala na znacznie dokładniejszą analizę rejestrów mechanicznych w porównaniu do dotychczas stosowanych rozwiązań.

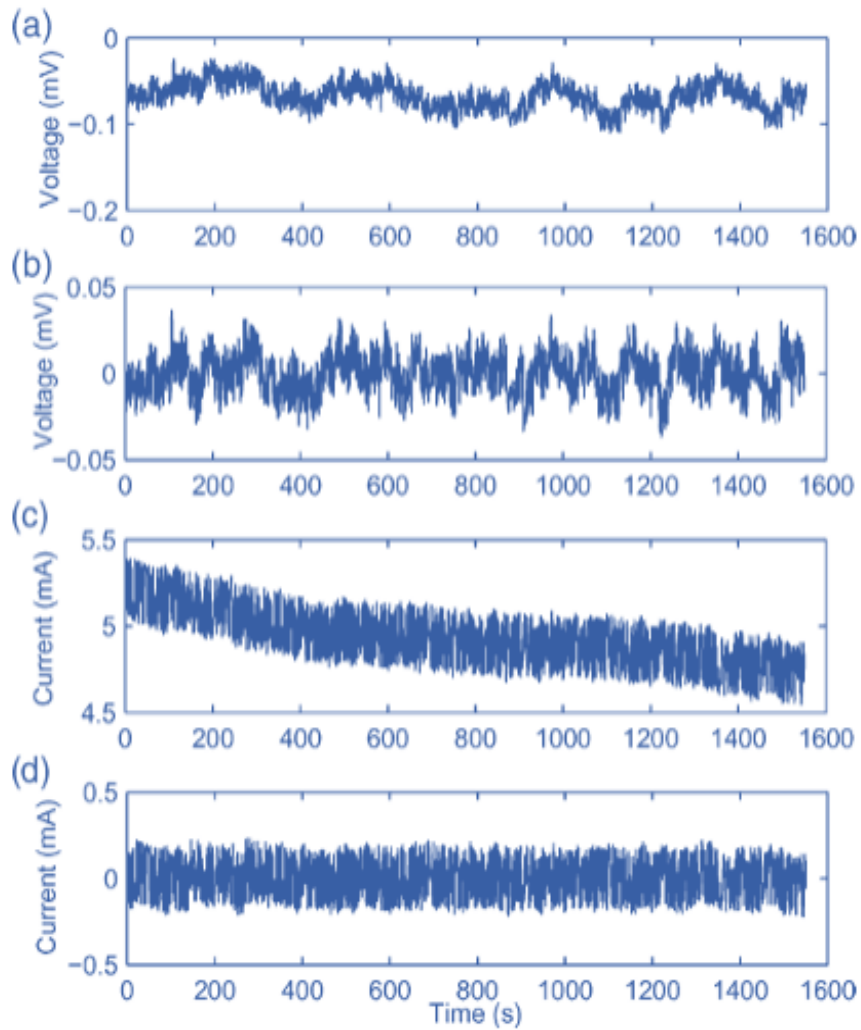
### 3. SZUM ELEKTROCHEMICZNY

Proces korozyjny manifestuje się fluktuacjami prądu  $i$  lub potencjału o niskiej częstotliwości i znikomo małej amplitudzie. Fluktuacje te nazywane są Szumem Elektrochemicznym ( $EN$ ). Szum elektrochemiczny może być mierzony oddzielnie (wtedy mierzony jest tylko szum potencjału lub prądu w danym momencie) lub jednocześnie (wtedy oba sygnały szumu są mierzone w tym samym czasie). Podczas oddzielnych pomiarów, szum potencjału może być mierzony jako fluktuacje potencjału między dwiema nominalnie podobnymi elektrodami roboczymi lub między elektrodą roboczą a elektrodą odniesienia o zerowym szumie. Prądowy szum elektrochemiczny może być mierzony jako fluktuacja prądu między elektrodą roboczą a przeciwelektrodą w warunkach kontroli potencjostatycznej lub między dwiema nominalnie identycznymi elektrodami roboczymi. Jednoczesny pomiar jest bardziej efektywny, w tym trybie szum potencjałowy i szum prądowy są mierzone jednocześnie. Ten tryb realizowany jest albo przez sprzężenie dwóch nominalnie identycznych elektrod roboczych połączonych zeroamperomierzem. Jednocześnie mierzony jest szum potencjałowy tych sprzężonych elektrod względem elektrody odniesienia. Szum elektrochemiczny może być mierzony konwencjonalnie w układzie trzech elektrod, w którym szum prądowy jest mierzony między elektrodą roboczą a przeciwelektrodą, podczas gdy szum potencjałowy jest mierzony między elektrodą roboczą a elektrodą odniesienia o zerowym szumie [❗ J. Smulko, K. Darowicki, P. Wysocki, Digital measurement system for electrochemical noise, Polish Journal of Chemistry, Volume 72, Issue 7, Pages 1237 – 1241 July 1998](#). Istotą pomiaru szumu elektrochemicznego jest brak pobudzenia zewnętrznego, rejestrowane są naturalne fluktuacje. Z punktu widzenia interpretacji, stacjonarność jest wygodnym uproszczeniem [❗ K. Darowicki, A. Zielinski, The analysis of stationary electrochemical noise, Polish Journal of Chemistry, Volume 78, Issue 9, Pages 1261 – 1268 September 2004](#). W praktyce technika  $EN$  wykorzystana jest głównie do identyfikacji korozji lokalnej.



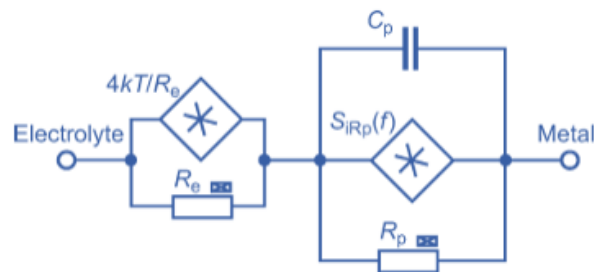
Rys. 3-1. Cyfrowy trój-elektrodowy system pomiarowy szumów elektrochemicznych,  $i(t)$  – rejestrowany prądowy szum elektrochemiczny,  $u(t)$  – rejestrowany napięciowy szum elektrochemiczny

Szum prądowy i szum napięciowych trzech identycznych elektrod wykonanych ze stali węglowej przedstawiono na rys. 3-2.



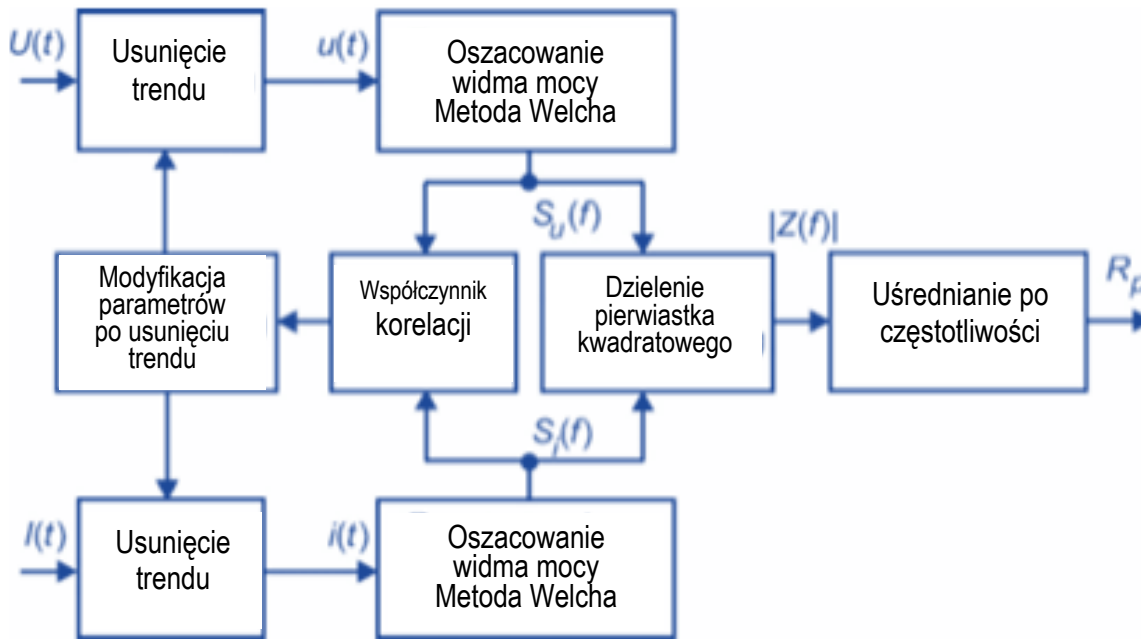
Rys. 3-2. Przykładowe rejestry szumu elektrochemicznego. a) obserwowany szum napięciowy, b) szum napięciowy po usunięciu trendu, c) obserwowany szum prądowy, d) szum prądowy po usunięciu trendu

Źródła szumów elektrochemicznych reprezentowane są na elektrycznym schemacie zastępczym procesu korozji stali w środowisku kwaśnym



Rys. 3-3. Szumowy elektryczny schemat zastępczy.

Szумы napięciowe przetwarzano i analizowano zgodnie ze schematem zaprezentowanym na rys. 3-4.



Rys. 3-4. Opracowana autorska metoda wyliczania rezystancji polaryzacyjnej,  $S_i(f)$  - spektralna gęstość mocy szumu prądowego,  $S_u(f)$  - spektralna gęstość mocy szumu napięciowego,  $|Z(f)|$  - moduł impedancji,  $R_p$  - rezystancja polaryzacyjna,  $f$  - częstotliwość.

Adoptacja obwodu szumowego (rys. 3-3) pozwala określić spektralną gęstość mocy zarejestrowanego szumu prądowego. Po eliminacji trendu spektralna gęstość mocy jest równa:

$$S_i(f) = 2S_{iRp}(f)|Z(f)|^2 + 4kTR_E|2Z(f) + R_E| + S_{in}(f) \quad (3-1)$$

gdzie  $S_i(f)$  - spektralna gęstość mocy wejściowego prądowego źródła szumu wewnętrznego układu pomiarowego,  $Z(f) = R_p/(1 + j2\pi fR_pC_p)$  - impedancja równoległego połączenia  $R_p$  i  $C_p$ . Powyższe równanie zostało wyprowadzone przez zsumowanie dwóch niezależnych źródeł szumu prądowego mających takie same widma mocy  $S_{iRp}(f)$ .

Po usunięciu trendu, spektralna gęstość mocy szumu napięciowego jest równa:

$$S_u(f) = 1.5S_{iRp}(f)|Z(f)|^2 + 4kTR_E + S_{un}(f) \quad (3-2)$$

gdzie  $S_{un}(f)$  jest gęstością widmową mocy źródła szumu napięcia wejściowego wewnętrznego szumu układu pomiarowego.

Równanie (3-2) odnosi się do obwodu szumu utworzonego między dwiema zwartymi elektrodami roboczymi i elektrodą odniesienia. Zaniedbanie szumów termicznych prowadzi do równań:

$$S_i(f) = 0,5S_{iRp}(f) \quad (3-3a)$$

$$S_u(f) = 1.5S_{iRp}(f)|Z(f)|^2 \quad (3-3b)$$

a te z kolei pozwalają określić rezystancje polaryzacyjną na bazie jednoczesnej analizy spektralnej szum napięciowych i szumów prądowych:

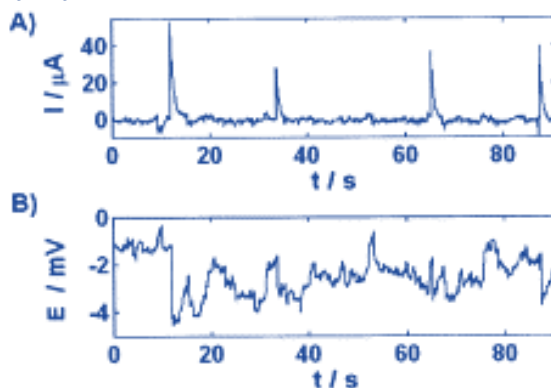
$$R_p \approx \lim_{f \rightarrow 0} Z(f) = \lim_{f \rightarrow 0} \left| \frac{R_p}{1 + j2\pi fR_pC_p} \right| = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{S_u(f)}{S_i(f)}} \quad (3-4)$$

Opisaną metodę zastosowano z powodzeniem w rzeczywistym systemie korozyjnym — rurze wodociągowej. Uwzględnia ona wszystkie problemy pojawiające się podczas analizy rzeczywistych danych: potrzebę skutecznego usunięcia trendów z rejestrów szumowych oraz rejestracja ograniczonego przedziału czasowego, w którym obserwowany jest sygnał stochastyczny.

Oszacowanie liniowego współczynnika korelacji między spektralnymi gęstościami mocy pozbawionego trendu szumu prądu i napięcia daje informacje, czy zarejestrowane zapisy szumu są spowodowane przez te same źródła szumu, które reprezentują procesy jednorodnej korozji. Uzyskane wyniki potwierdzają, że niektóre zapisy szumu mogą być bardziej wątpliwe niż inne inie powinny być wykorzystywane do szacowania wartości  $R_p$ . Prawidłowo zarejestrowane zapisy szumu elektrochemicznego charakteryzują się współczynnikiem korelacji między  $S_i(f)$  i  $S_u(f)$ , który jest wyższy niż założona wartość graniczna. Ta granica została obniżona w porównaniu z wartością przewidywaną przez zastosowany test statystyczny [J. Smulko, K. Darowicki, A. Zieliński, Detection of random transients caused by pitting Corrosion, Electrochimica Acta, Volume 47, Issue 8, 1 February 2002, Pages 1297-1303](#). Proponowana metoda i możliwość wykluczania wątpliwych rejestrów sprawiają, że opisana i dyskutowana metoda analizy szumów elektrochemicznych jest bardziej niezawodna niż prosta metoda oparta wyłącznie na oszacowaniu rezystancji szumów.

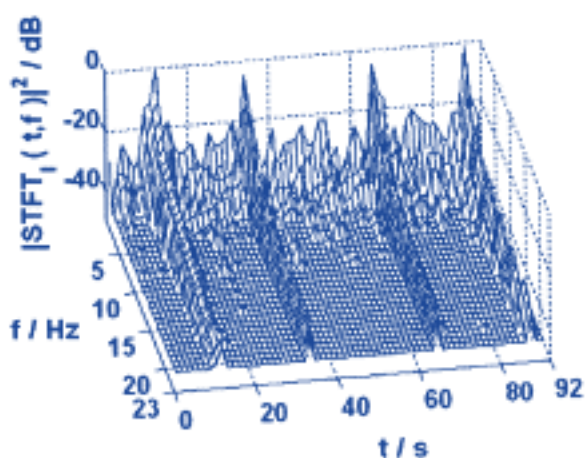
Przedstawiona metoda analizy szumów elektrochemicznych jest naszym oryginalnym osiągnięciem i daje perspektywy wykorzystania jej w monitorowaniu korozji on-line. Zaproponowaną metodę wyznaczania rezystancji polaryzacyjnej  $R_p$  odróżnia fakt, że rezystancja wyznaczana jest bez zewnętrznego pobudzenia

Szum elektrochemiczny lokalnych procesów korozyjnych, takich jak korozja wżerowa ma charakter niestacjonarny. W tym przypadku szum elektrochemiczny można interpretować jako superpozycję licznych elementarnych sygnałów przejściowych zlokalizowanych w losowo rozłożonych momentach czasowych. Ze względu na inherentną niestacjonarność tego typu zapisów konieczne jest wprowadzenie metodologii pozwalającej na analizę ewolucji czasowej gęstości widmowej mocy. Przedstawiono dwa rodzaje transformacji, pozwalających uzyskać widma zależne od czasu:  $STFT(f, t)$  i transformację falkową [K. Darowicki, A. Zieliński, Joint time–frequency analysis of electrochemical noise, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 504, Issue 2, 18 May 2001, Pages 201-207](#).

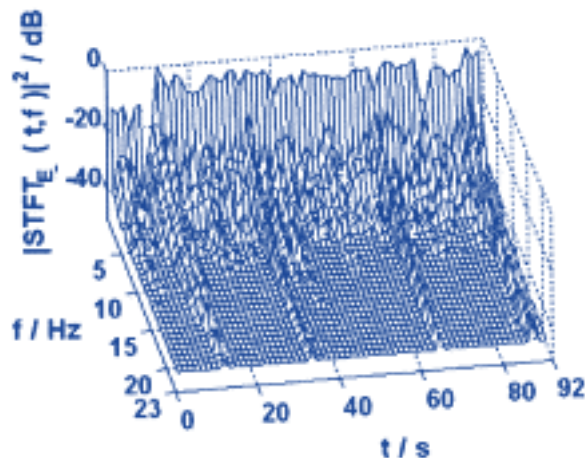


Rys. 3-5. Rejestry czasowe szumów elektrochemicznych elektrody ze stali 304 w 0,6 M roztworze  $FeCl_3$ . Częstotliwość próbkowania 45 Hz, A) prądowy szum elektrochemiczny. B) napięciowy szum elektrochemiczny

Odpowiednie spektrogramy  $STFT(f, t)$  przedstawiono na rys. 3-6.



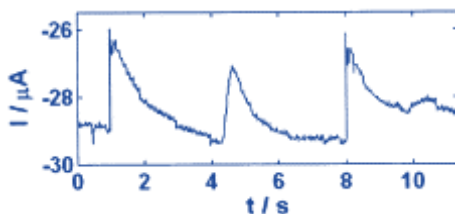
Rys. 3-6A. Widma STFT szumu prądowego przedstawionego na rys. 3.5A. Zastosowano okno Hanninga o długości 128 pt. Stal 304 zanurzona w 0,6 M roztworze  $FeCl_3$ . Częstotliwość pobierania próbek 45 Hz.



Rys. 3-6B. Widma STFT szumu napięciowego, przedstawionego na rys. 3.5B Zastosowano okno Hanninga o długości 128 pt. Stali 304 w 0,6 M roztworze  $FeCl_3$ . Częstotliwość pobierania próbek 45 Hz.

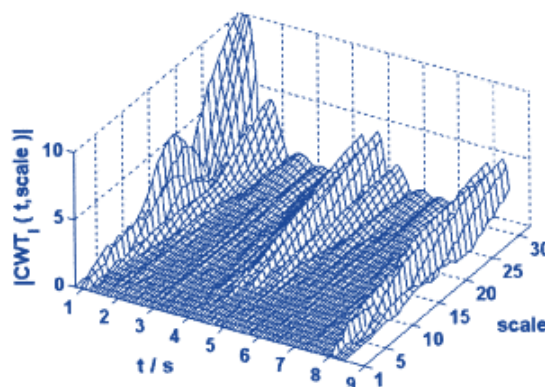
Transformacja *STFT* odzwierciedla poprawnie rozkład pików w dziedzinie czasu. Jednocześnie pozwala na określenie rozkładów częstotliwościowych tych pików. W ten sposób istnieje możliwość charakteryzowania częstotliwościowego każdego procesu inicjacji, wzrostu i repasacji wżeru.

Inną formą analizy czasowo-częstotliwościowej jest transformacja falkowa. W tym przypadku analizę przeprowadza się w oparciu o wyselekcjonowane funkcje bazowe. Korzysta się z innych funkcji niż funkcje sinusoidalne.



Rys. 3-7. Rejestr czasowy szumu prądowego elektrody ze stali 304 w 0,6 M roztworze  $\text{FeCl}_3$ . Częstotliwość próbkowania 45 Hz.

Rejestr szumu prądowego jest kompozycją chwilowych, gwałtownych wzrostów i eksponencjalnych spadków wartości prądu. Takiego zachowania nie można przedstawić jako złożenia elementarnych sygnałów sinusoidalnych. Zamiast sinusoidy należy wybrać inny charakter funkcji bazowej tak zwaną falkę matczyną. W ten sposób każdy przejściowy sygnał można przedstawić jako kompozycję falki matczynej i zespołu falek, które są przeskalowaniami falki matczynej. Do analizy zarejestrowanego elektrochemicznego szumu prądowego elektrody stalowej 304 w roztworze  $\text{FeCl}_3$  zastosowano falkę symlet8.




Rys. 3-8. Moduł ciągłej transformacji falkowej szumu prądowego (rys. 3-7) jako funkcja czasu i skali. Analizę wykonano przy użyciu falki typu „symlet 8”. Elektroda ze stali 304 w 0,6 M roztworze  $\text{FeCl}_3$ . Częstotliwość pobierania próbek 45 Hz.

Uzyskany skalogram pozwala na bardziej szczegółową analizę pojedynczych zdarzeń typu nagły wzrost i eksponencjalny spadek prądu

**Przedstawiona metodologia jest nowatorska w badaniach procesów elektrochemicznych i korozyjnych.**

Sygnały niestacjonarne spotykane w praktyce elektrochemicznej pochodzą z nieliniowej i czasowej zmienności parametrów charakteryzujących badane układy. Wykazaliśmy, że klasyczna technika analizy, oparta na transformacji Fouriera, jest niewystarczająca w przypadku układów podlegających zmianom w czasie

Technika JTFA, zapewniająca jednocześnie badanie własności czasowych i częstotliwościowych danego układu, jest obecnie jedynym narzędziem pozwalającym na zastosowanie analizy widmowej do klasy sygnałów niestacjonarnych  *K. Darowicki, A. Zielinski, Application of non-stationary techniques in the analysis of electrochemical noise, Fluctuation and Noise Letters, Volume 4, Issue 2, Pages L267-L272 June 2004.* Pomimo niewątpliwej przydatności, stosowalność wymienionych powyżej technik istnieją pewne ograniczenia. Niektóre z nich mają charakter zasad fundamentalnych, tak jak zasada nieoznaczoności, równanie (2-14) i nie można jej wyeliminować. Wprowadza to konieczność stosowania kompromisów, które jednak nie mogą prowadzić do błędnej interpretacji wyników pomiarów. Właściwy wybór parametrów analizy w domenach dyskretnych, określający redundancję/rozdzielczość transformacji, to kolejny aspekt. W przypadku transformacji falkowej istnieje szereg dostępnych funkcji bazowych. Wybór odpowiedniej dla danego zastosowania jest ważnym pytaniem praktycznym. Wszystkie te kwestie pozostają otwarte w analizie szumu elektrochemicznego

Jednym z podstawowych narzędzi w analizie procesów stochastycznych jest funkcja autokorelacji związana ze spektrum mocy poprzez tożsamość Winera-Khinczyna. W konsekwencji istnieje możliwość konstrukcji widm częstotliwościowych, których rząd jest wyższy niż 2. Realizuje się to w wyniku transformacji ciągów korelacyjnych znanych jako kumulanty. Kumulanta trzeciego rzędu stochastycznego sygnału stacjonarnego o zerowej średniej jest dana:

$$c_{3x}(t_1, t_2) = E[x^*(t)x(t+t_1) + x(t+t_2)] \quad (3-5)$$

gdzie:  $c_{3x}(t_1, t_2)$  – kumulanta trzeciego rzędu

Fourierowska transformacja kumulanty trzeciego rzędu prowadzi do spektrum trzeciego rzędu znanego bispektrum:

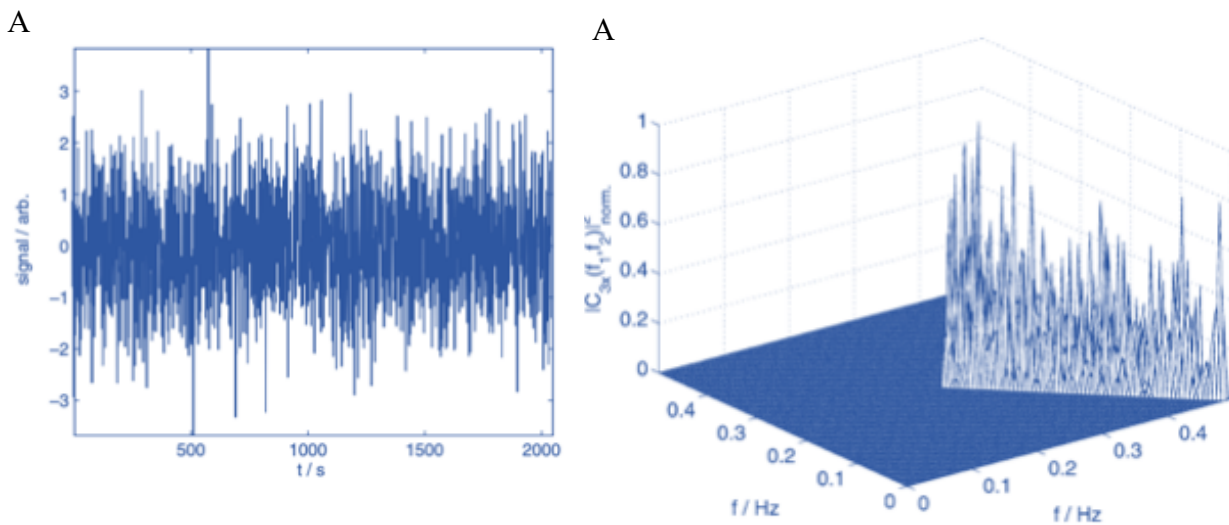
$$C_{3x}(f_1, f_2) = \sum_{t_1 \rightarrow -\infty}^{\infty} \sum_{t_2 \rightarrow -\infty}^{\infty} c_{3x}(t_1, t_2) \exp(-2j\pi f_1 t_1) \exp(-2j\pi f_2 t_2) \quad (3-6)$$

Znormalizowana funkcja  $C_{3x}(f_1, f_2)$  nazywana jest funkcją autobikohereencji:

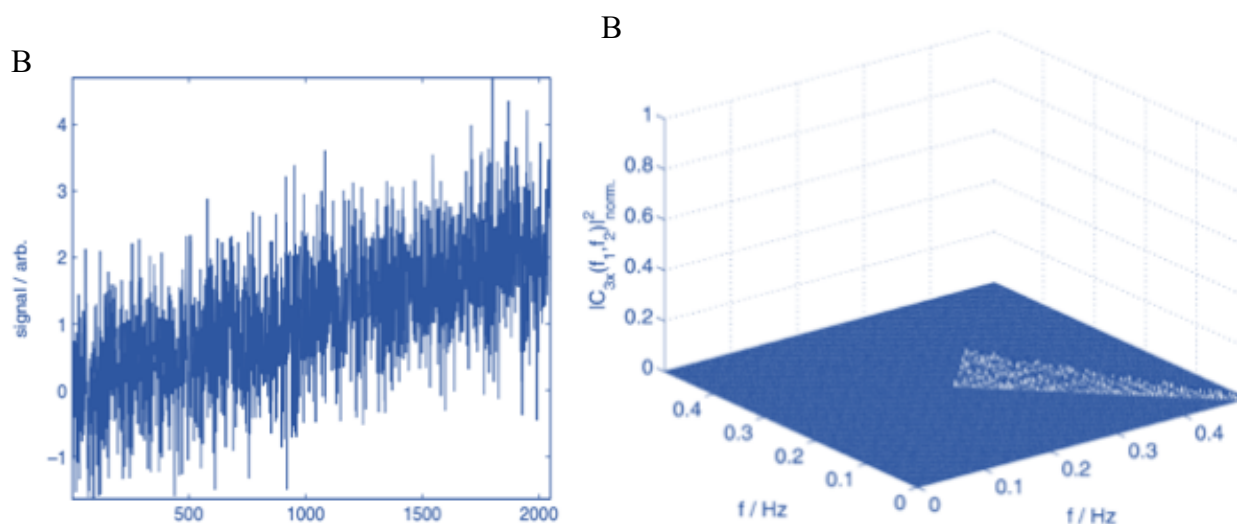
$$B_{3x}(f_1, f_2) = \frac{C_{3x}(f_1, f_2)}{\sqrt{S_{xx}(f_1 + f_2)S_{xx}(f_1)S_{xx}(f_2)}} \quad (3-7)$$

gdzie:  $B_{3x}(f_1, f_2)$  – funkcja autobikohereencji,  $S_{xx}(f)$  - spektralna gęstość mocy sygnału  $x$ .

Bispektrum jest narzędziem pozwalającym ocenić stacjonarność szumu elektrochemicznego. Warto zauważyć, że stacjonarność jest kluczowa dla poprawności dalszej analizy szumu elektrochemicznego. Dla prawidłowo próbkowanego stacjonarnego procesu stochastycznego, bispektrum powinno być zerowe. Na rys. 3-9 przedstawiono dwa przykładowe rejestry czasowe. Pierwszy rejestr czasowy to szum biały gaussowski (0,1). Drugi rejestr czasowy to szum biały i sygnał rampy.



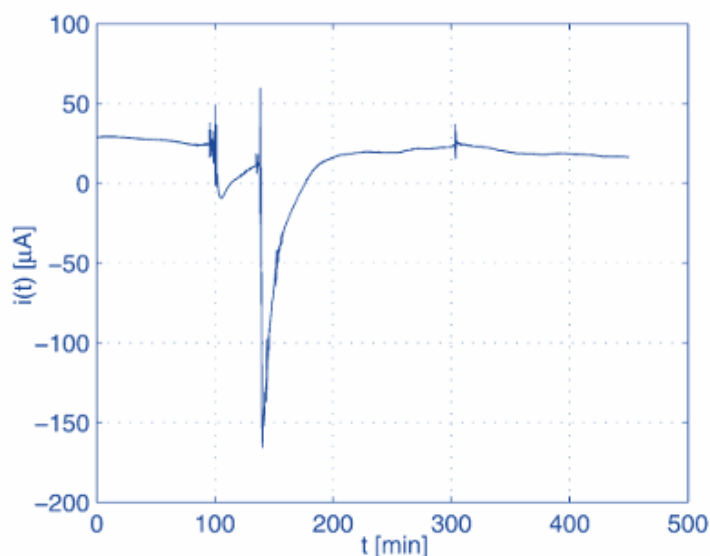
Rys. 3-9A. Przykładowe rejestry czasowe stochastyczne. A) Szum biały gaussowski (0,1) oraz znormalizowane bispectrum, B) Suma szumu białego i sygnału rampy



Rys. 3-9B. Znormalizowane bispektra A) Szum biały gaussowski (0,1) oraz znormalizowane bispectrum, B) Suma szumu białego i sygnału rampy

Obecność sygnału niestacjonarnego całkowicie zmienia kształt bispektrum, które można uznać, za narzędzie rozstrzygające pomiędzy stacjonarnością i niestacjonarnością szumów elektrochemicznych. W przypadku szumu białego jego bispectrum obejmuje wszystkie częstotliwości. W drugim przypadku wzrost bispektrum jest widoczny dla określonych częstotliwości. można zauważyć intensywny szczyt zlokalizowany w pobliżu bifrekwencji (0; 0,5) Hz. Dodatkową wartością tej analizy transformacyjnej jest możliwość przeprowadzenia testu stacjonarności z jednego rejestru czasowego [K. Darowicki, A. Zielinski, Analysis of electrochemical noise by means of bispectral technique, Journal of Solid State Electrochemistry, Volume 11, Issue 1, Pages 109 – 116 November 2006.](#)

Projekcję widmową trzeciego rzędu zastosowano do analizy rzeczywistych rejestrów prądowych elektrod ze stali CrNi18-9 w 1M FeCl<sub>3</sub>.

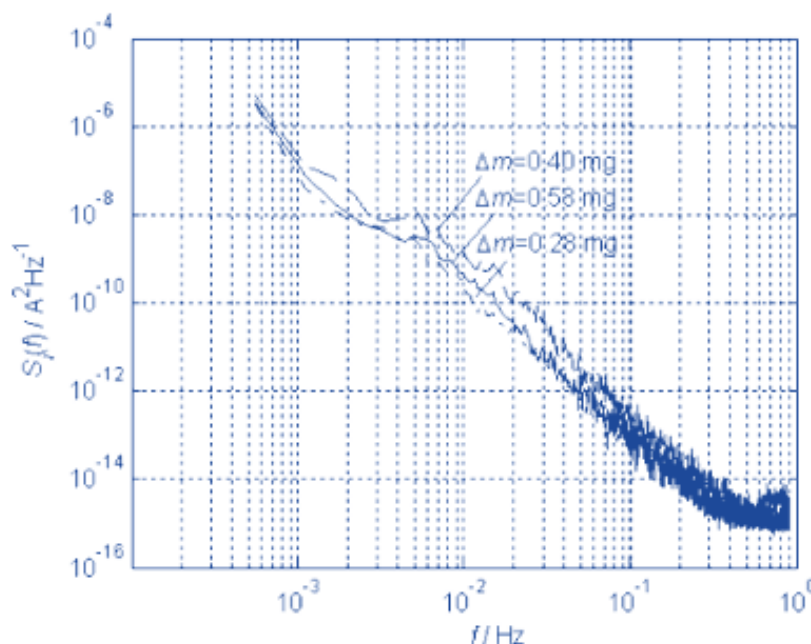


Rys. 3-10. Przykładowy rejestr zmian prądu pojedynczego zdarzenia w funkcji czasu na elektrodzie ze stali CrNi18-9 w 1M FeCl<sub>3</sub>.

Zaobserwowane przejściowe zjawisko jest typowe dla korozji wżerowej. Liczba widocznych przejść w zapisach danych była stabilna w czasie rejestracji danych. Zaobserwowany szum elektrochemiczny traktowano jako sygnał losowy, będący kompozycją elementarnych sygnałów przejściowych (szybki wzrost prądu, eksponentalny spadek). Charakterystykę układu można rozpoznać jedynie poprzez analizę statystyczną zarejestrowanego szumu (i) *J. Smulko, K. Darowicki, Pitting corrosion in steel and electrochemical noise intensity, Electrochemistry Communications, Volume 4, Issue 5, May 2002, Pages 388-39.*

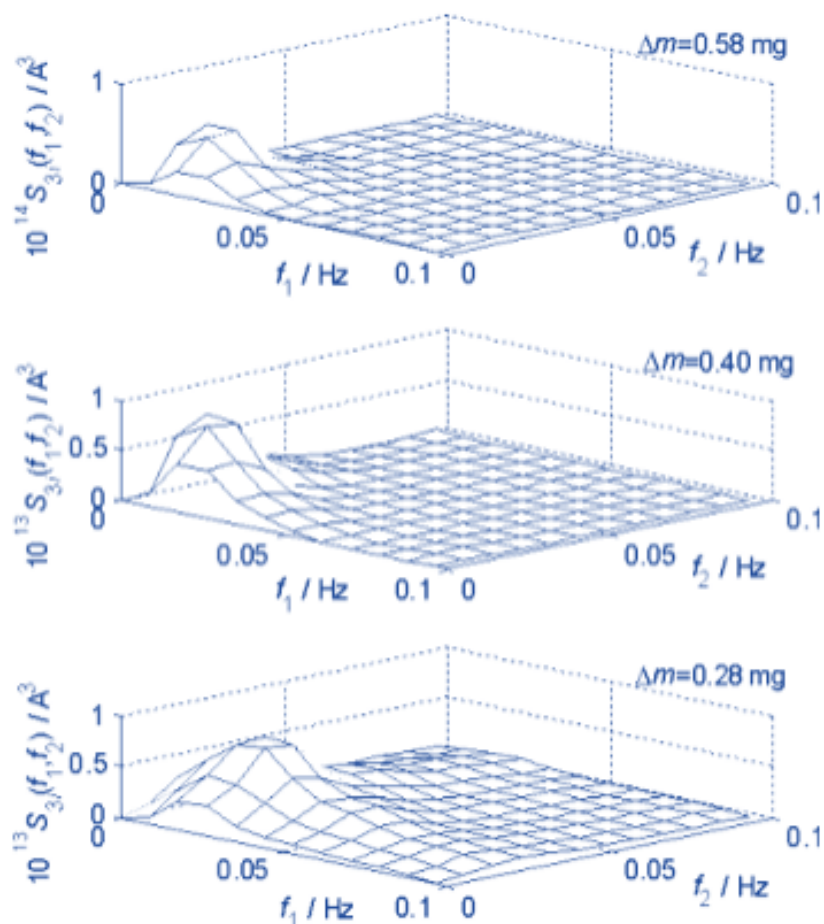
Na bazie analizy czasowo-częstotliwościowej nie jesteśmy w stanie określić czy zdarzenia nieliniowe są istotne czy nie. Naszym celem było scharakteryzowanie nieliniowych składowych obserwowanych fluktuacji poprzez zastosowanie kumulanty trzeciego rzędu i jej transformaty Fouriera zwanej bispektrum (i) *J. Smulko, K. Darowicki, A. Zielinski, Detection of random transients caused by pitting Corrosion, Electrochimica Acta 47 (2002) 1297-1303.*

Powierzchnia elektrody wykazywała wyraźne wżery o różnej wielkości i głębokości. Każda pracująca elektroda o powierzchni około 3,5 cm<sup>2</sup> miała na swojej powierzchni ponad tuzin widocznych i oddzielnych wżerów o głębokości do około 1 mm i rozmiarze nie większym niż 1-3 mm<sup>2</sup>. Na Rys. 3-11 przedstawiono spektralne gęstość mocy zarejestrowanych szumów prądowych odpowiadających tej sytuacji. Funkcja  $S_i(f)$  uzyskana dla wszystkich zestawów elektrod miała widoczny spadek wokół częstotliwości  $f \sim 10^{-2}$  Hz, co jest istotne dla obecności przejść w zarejestrowanym szumie. Gęstości widmowe mocy obliczono przy użyciu uśrednionej metody Welsha z zapisów szumu, każdy o długości około  $6 \times 10^5$  próbek szumu. Pojedyncze widmo obliczono z 214 próbek przy użyciu okienkowania Hanninga. Tak duża liczba próbek dla każdego widma umożliwiła oszacowanie gęstości widmowej mocy przy bardzo niskich częstotliwościach aż do pojedynczych miliherców. Gęstości widmowe mocy z rys. 3-11 zostały uśrednione na podstawie liczby  $L = 36$  widm. Błąd losowy obliczonej gęstości widmowej mocy był odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego liczby  $L$ , co odpowiadało 16%. Wartości sumarycznej utraty masy,  $\Delta m$ , dla elektrod roboczych podano również na rys. 3-11



Rys. 3-11. Spektralne gęstość mocy  $S_i(t)$  zarejestrowanych szumów prądowych dla trzech identycznych elektrod ze stali CrNi18-9 w 1M FeCl<sub>3</sub> wraz z odpowiadającymi ubytkami masy  $\Delta m$

Odpowiednie bispektrogramy wyznaczonych rejestrów czasowych szumów prądowych przedstawiono na rys.3-12.




Rys. 3-12. Bispektra  $S_{3i}(f_1, f_2)$  zarejestrowanych szumów prądowych dla trzech identycznych elektrod ze stali węglowej wraz z odpowiadającymi ubytkami masy  $\Delta m$

Zaobserwowane różne kształty bispektrogramów można wyjaśnić skutecznością procesów repasywacji elektrod. Zmierzone, różne zmiany masy elektrod roboczych odzwierciedlają różne położenia maksimum na bispektrum. Sugeruje to, że bispektrum można traktować jako potencjalnie wrażliwą miarę procesów korozji wżerowej. Chcielibyśmy podkreślić, że nie istnieje żaden niezależny dowód potwierdzający przedstawione wyjaśnienie, ale proponowane rozumowanie wyjaśnia zachowanie obliczonych funkcji bispektrum i jest poparte teoretycznymi modelami korozji wżerowej. Inne opublikowane wyniki zastosowania funkcji bispektrum potwierdzają, że bispektrum wydaje się wskazywać na strukturę w badanych danych szumowych (obecność stanów przejściowych). Proponowane miary nieliniowości w obecnych zapisach szumu dostarczają dodatkowych informacji o naturze obserwowanego procesu korozji. Sugerowane wyjaśnienie przebiegu bispektrum łączy jego zachowanie z procesami repasywacji w metastabilnych zdarzeniach wżerowych.

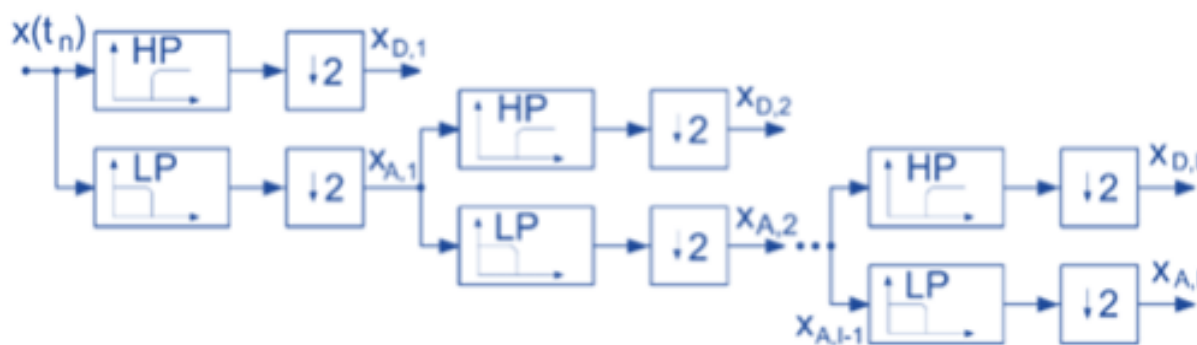
**Naszym osiągnięciem jest opracowanie nowej metody analizy szumów elektrochemicznych. Bispektrum można traktować jako potencjalnie czułą miarę stacjonarności i niestacjonarności procesów korozji wżerowej.**

Intensywność i identyfikacja procesów korozyjnych to jedno z poważniejszych kwestii monitorowania. W przypadku korozji wżerowej, lokalnego rodzaju ataku korozji, bardzo popularną metodą analizy danych dotyczących szumu jest badanie jego wskaźnika wżerowego i gęstości widmowej mocy. Wartość wskaźnika wżerowego opiera się na zmierzonym średnim prądzie, podczas gdy obserwowany szum prądowy jest głównie spowodowany przez jeden z dwóch prądów częściowych (anodowy lub

katodowy). Fakt ten znacznie ogranicza wykorzystanie wskaźnika wżerowego do lokalnego rozpoznawania i oceny korozji. Gdy w zapisie danych występują charakterystyczne dla korozji wżerowej przejściowe stany, gęstość widmowa mocy szumu ma różne nachylenia w niektórych obszarach częstotliwości. Wspomniany fakt zapewnia wykrycie istnienia korozji wżerowej, ale nie daje żadnych informacji o jej intensywności. Inna metoda opiera się na transformacji falkowej, która rozkłada zarejestrowany szum na parametry związane ze składowymi szumu filtrowanymi pasmowo. Energię lub odchylenie standardowe następujących składowych można łatwo obliczyć. Rozkład szacowanego odchylenia standardowego składowych szumu może być charakterystyczny dla różnych procesów korozyjnych. Ważne jest, aby rozpoznać, które składowe są najbardziej wartościowe dla oceny intensywności korozji wżerowej, a które są głównie spowodowane przez inne źródła szumu  J. Smulko, K. Darowicki, A. Zieliński, *Pitting corrosion in steel and electrochemical noise intensity*, *Electrochemistry Communications*, Volume 4, Issue 5, Pages 388 – 391, 2002.

Badając korozję wżerową stali CrNi18-9 w 1M FeCl<sub>3</sub>, w rejestrach prądowych szumów elektrochemicznych odnotowaliśmy elementarne sygnały przejściowe. Kształty zarejestrowanych zdarzeń przejściowych można scharakteryzować poprzez szybki wzrost wartości chwilowej prądu i wykładniczy spadek do poprzedniego stanu. Jeśli zdarzenia przejściowe przyjmują wykładniczy przebieg ( $\sim \exp(-t/\tau)$ ), to należy zaobserwować spadek wokół częstotliwości  $f_s = 1/2\pi\tau$  na widmie spektralnej gęstości mocy.

Zapis czasowy dyskretnego sygnału  $x(t_n)$   $n = 1, 2 \dots n$  można rozłożyć za pomocą transformacji falkowej na zbiór pasm zwanych aproksymacjami i detalami, które są niskoczęstotliwościowymi i wysokoczęstotliwościowymi komponentami dyskretnego sygnału  $x(t_n)$   $n = 1, 2 \dots n$ . Mallat zaproponował algorytm dyskretniej transformacji falkowej, który wykonuje taką operację




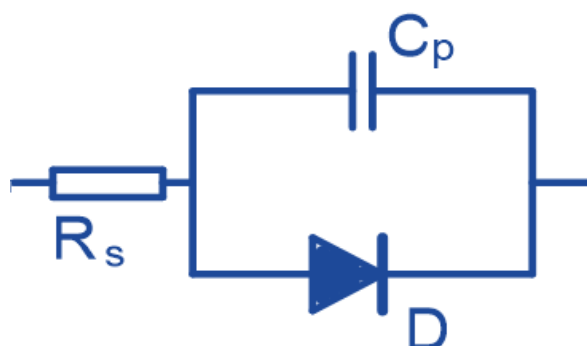
Rys. 3-13. Bank filtrów realizujący podział dyskretnego sygnału  $x(t_n)$   $n = 1, 2 \dots n$  na detale metodą transformacji falkowej.

Bak filtrów przedstawiony na rys. 3-13 w swojej istocie jest algorytmem dekompozycji dyskretnego sygnału  $x(t_n)$   $n = 1, 2 \dots n$  przez dyskretną transformację falkową. Na każdym poziomie rozkładu analizowany sygnał jest filtrowany przez parę cyfrowych filtrów górnoprzepustowych (HP) i dolnoprzepustowych (LP), zwanych filtrami lustrzanymi lub kwadraturowymi. Po filtrowaniu, sygnały wyjścia były próbkowane. Na bazie korelacji ubytku masy z odchyleniami standardowymi poszczególny detali zaproponowaliśmy nowy parametr do oceny intensywności korozji wżerowej. Tym parametrem jest odchylenie standardowe  $\sigma_{Di}$ .

## 4. ANALIZA HARMONICZNA

Warunek linearyzacji ściśle wiąże się z analizą harmoniczną. Wykazano, że głównym skutkiem nieliniowości jest generowanie dalszych niż podstawowa harmonicznych w sygnale wyjściowym. W przypadku układów liniowych, gdy zostanie zastosowane mono-częstotliwościowe zaburzenie sinusoidalne, uzyskuje się monoczęstotliwościowy sinusoidalny sygnał wyjściowy o tej samej częstotliwości. Natomiast gdy do układu nieliniowego zostanie przyłożone zaburzenie sinusoidalne o jednej częstotliwości, sygnał wyjściowy będzie składał się z sygnału podstawowego (sygnału sinusoidalnego o tej samej częstotliwości co sygnał zaburzenia) z nałożonymi na niego harmonicznymi, sygnałami sinusoidalnymi o częstotliwościach odpowiadających wielokrotnościom całkowitym częstotliwości podstawowej.

Aby wykazać użyteczność metod czasowo-częstotliwościowych badaniom poddano układ modelowy symulujący pierwszorzędową reakcję elektrodową przebiegającą w warunkach kontroli aktywacyjnej  *K. Darowicki, Frequency dispersion of harmonic components of the current of an electrode proces, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 394, Issue 1-2, Pages 81 - 8619 September 1995.*



Rys. 4-1. Modelowy nieliniowy obwód elektryczny  $C_p$ - pojemność równoległa symulująca pojemność podwójnej warstwy elektrycznej,  $D$  – dioda symulująca pierwszorzędową reakcję elektrodową,  $R_s$  – rezystancja szeregową symulująca rezystancję elektrolitu.

Kondensator reprezentuje pojemność podwójnej warstwy elektrycznej. Charakterystyka prądowa diody dana przez równanie:

$$i(E) = i(E_S) \exp b_D (E - E_S) \quad (4-1)$$

odpowiada zależności Volmera-Butlera.

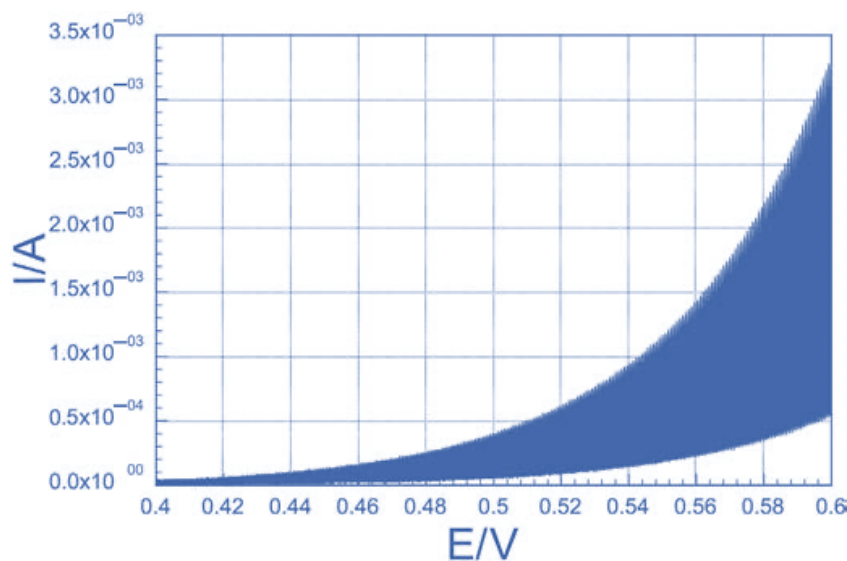
Na tak zdefiniowany układ nałożono sygnał pobudzający:

$$E(t) = E_S + \left(\frac{dE}{dt}\right)t + \Delta E_o \cos \omega_o t \quad (4-2)$$

Wyznaczony teoretycznie prąd dla elektrycznego modelu jest równy:

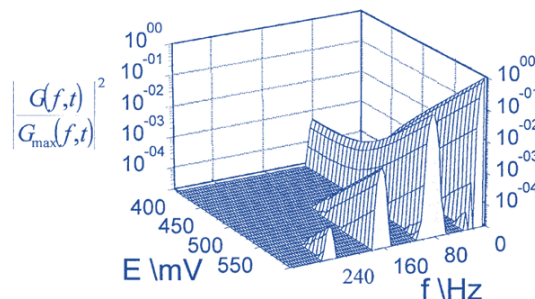
$$\begin{aligned}
i(t) &\approx i(E_S) \exp b_D \left[ \left( \frac{dE}{dt} \right) t + \Delta E_o \cos \omega_o t \right] + C_p \left\{ \frac{d \left[ \left( \frac{dE}{dt} \right) t + \Delta E_o \cos \omega_o t \right]}{dt} \right\} \\
&= i(\omega = 0, t) + \Delta i(\omega_o, t) + \Delta i(2\omega_o, t) + \Delta i(3\omega_o, t) + \dots \\
&= i(\omega = 0, t) + v C_p + i(E_S) \left[ 1 + \frac{b_D^2 \Delta E_o^2}{4} \right] \exp(b_D v t) \\
&+ i(E_S) \left[ b_D \Delta E_o + \frac{b_D^3 \Delta E_o^3}{8} + \dots \right] \exp(b_D v t) \cos \omega_o t - C \Delta E_o \sin \omega_o t \\
&+ i(E_S) \left[ \frac{b_D^2 \Delta E_o^2}{24} + \dots \right] \exp(b_D v t) \cos 2\omega_o t + i(E_S) \left[ \frac{b_D^3 \Delta E_o^3}{8} + \dots \right] \exp(b_D v t) \cos 3\omega_o t
\end{aligned} \tag{4-3}$$

Niezależnie od wyprowadzonych teoretycznie zależności wyznaczono prąd na drodze pomiarowej




4.2. Zarejestrowane zmiany prądu wywołane napięciowym sygnałem pobudzającym. Amplituda napięciowego sygnału pobudzającego  $\Delta E_o = 30 \text{ mV}$ , częstotliwość pobudzenia napięciowego  $f_o = 80 \text{ Hz}$ , szybkość zmian potencjału  $v = \frac{dE}{dt} = 2 \text{ mV/s}$ , potencjał startowy  $E_S = 0,400 \text{ V}$ , częstotliwość próbkowania  $f_s = 1,2 \text{ kHz}$

Aby ocenić przydatność transformacji Gabora w analizie harmoniczej zarejestrowane zmiany prądu poddano przekształceniu. Otrzymany spektrogram przedstawiono na rys. 4-3.





Rys. 4-3. Spektrogram Gabora prądu przepływającego przez modelowy układ elektryczny

Zerowa harmoniczna jest prądem stałym. W układzie logarymicznym zależność tego prądu od potencjału określona jest przez stałą napięciowe diody. Pierwsza harmoniczna dla na początku polaryzacji jest stała i określona przez wartość  $v C_p$ . Wraz ze wzrostem wartości potencjału otrzymujemy zależność liniową logarytmu pierwszej harmonicznej prądu od potencjału.

Nachylenie to jest równe stałej napięciowej diody. Nachylenia logarytmu drugiej harmonicznej prądu oraz trzeciej harmonicznej prądu względem potencjału też wyznaczają wartość stałej napięciowej diody  K. Darowicki, A. Krakowiak, *Harmonic analysis of the current of an electric system simulating the electrode process in conditions of linearly changing potential*. Instrumentation Science and Technology, Volume 30, Issue 3, Pages 341 – 352 August 2002.

Składowa harmoniczna	Współczynnik napięciowy diody $b_D/V^{-1}$
$\Delta i(0, E)$	0,0201
$\Delta i(f_o, E)$	0,0202
$\Delta i(2f_o, E)$	0,0201
$\Delta i(3f_o, E)$	0,0202

Nominalna wartość stałej napięciowej diody  $b_D = 0,020 V^{-1}$

W przypadku sygnałów niestacjonarnych, poprawna analiza widmowa wymaga zastosowania innego typu transformacji niż transformacja Fouriera. Transformacja Gabora jest jedną z metod analizy czasowo- częstotliwościowej. Analiza matematyczna prądu procesu elektrodowego za pomocą transformacji Gabora potwierdziła skuteczność tej metody analizy  K. Darowicki, A. Krakowiak, *The application of Gabor transformation in the harmonic analysis of corrosion processes*, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Volume 50, Issue 3, Pages 193 – 200, 2003;  L. Burczyk, K. Darowicki, *Determination of local corrosion current from individual harmonic components*, *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 164, Issue 13, Pages C796 - C800 2017.

**Jesteśmy prekursorami harmonicznej analizy czasowo-częstotliwościowej procesów elektrodowych**

Przydatność tej metody analizy w badaniach elektrochemicznych procesów niestacjonarnych została jednoznacznie wykazana poprzez przeprowadzenie cyfrowej analizy widmowej Gabora zmian prądu modelowego układu elektrycznego. W szczególności, przydatność transformacji Gabora została wykazana w analizie harmonicznej procesów niestacjonarnych elektrodowych. Spektrogram Gabora poprawnie odzwierciedla rozkład badanego prądu na poszczególne składowe harmoniczne. Jednocześnie poprawnie odzwierciedla zmiany składowej harmonicznej w funkcji potencjału. Jednakże badania harmoniczne modelowego układu elektrycznego nie są jednak porównywalne z badaniami rzeczywistego procesu elektrodowego. W większość rozważań teoretycznych reakcji elektrodowych pomijane są wyższe harmoniczne prądu.

Do badań wybrano redukcję  $Cd^{2+}$  w roztworze siarczanu. Redukcja jonów  $Cd^{2+}$  na kropłowej elektrodzie rtęciowej (DME) jest stosunkowo dobrze znanym odwracalnym procesem elektrodowym. Dlatego wykorzystaliśmy tą reakcję do testowania naszego cyfrowego systemu pomiarowego.

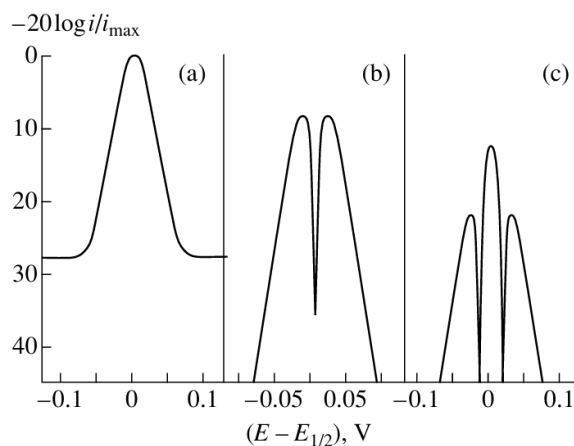
Składowe harmoniczne prądu reakcji elektrodowej na elektrodzie rtęciowej są określone przez równania:

$$\Delta i(\omega, E) = \left\{ \left[ \frac{(nF)^2 A}{\sqrt{2}RT} (c_{red}^o \sqrt{\omega D_{red}} + c_{ox}^o \sqrt{\omega D_{ox}}) \frac{\sqrt{\frac{D_{ox}}{D_{red}} \frac{c_{ox}^o}{c_{red}^o} \exp\left(\frac{nF(E - E^o)}{RT}\right)^2}}{\left[1 + \sqrt{\frac{D_{ox}}{D_{red}} \frac{c_{ox}^o}{c_{red}^o} \exp\left(\frac{nF(E - E^o)}{RT}\right)}\right]^2} \right]^2 + \left[ \frac{(nF)^2 A}{\sqrt{2}RT} (c_{red}^o \sqrt{\omega D_{red}} + c_{ox}^o \sqrt{\omega D_{ox}}) \frac{\sqrt{\frac{D_{ox}}{D_{red}} \frac{c_{ox}^o}{c_{red}^o} \exp\left(\frac{nF(E - E^o)}{RT}\right)^2}}{\left[1 + \sqrt{\frac{D_{ox}}{D_{red}} \frac{c_{ox}^o}{c_{red}^o} \exp\left(\frac{nF(E - E^o)}{RT}\right)}\right]^2} + \omega CA \right]^2 \right\} \Delta E_o \quad (4-4A)$$

$$\Delta i(2\omega, E) = \frac{(nF)^3 A}{\sqrt{8}(RT)^2} (c_{red}^o \sqrt{\omega D_{red}} + c_{ox}^o \sqrt{\omega D_{ox}}) \frac{\left[ \sqrt{\frac{D_{ox}}{D_{red}}} \frac{c_{ox}^o}{c_{red}^o} \exp\left(\frac{nF(E - E^o)}{RT}\right) \right] \left| 1 - \sqrt{\frac{D_{ox}}{D_{red}}} \frac{c_{ox}^o}{c_{red}^o} \exp\left(\frac{nF(E - E^o)}{RT}\right) \right|}{\left[ 1 - \sqrt{\frac{D_{ox}}{D_{red}}} \frac{c_{ox}^o}{c_{red}^o} \exp\left(\frac{nF(E - E^o)}{RT}\right) \right]^3} \Delta E_o^2 \quad (4-4B)$$

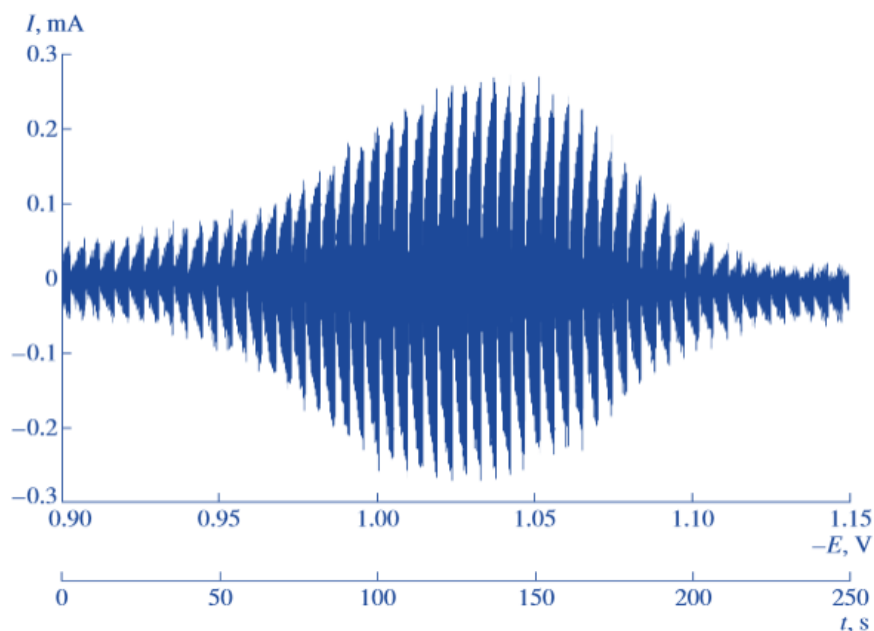
$$\Delta i(3\omega, E) = \frac{\sqrt{3}(nF)^4 A}{192(RT)^3} (c_{red}^o \sqrt{\omega D_{red}} + c_{ox}^o \sqrt{\omega D_{ox}}) \frac{\left| 3 - 2 \cosh^2\left(\frac{nF(E - E_{1/2})}{2RT}\right) \right|}{\left[ \cosh^4\left(\frac{nF(E - E_{1/2})}{2RT}\right) \right]} \Delta E_o^2 \quad (4-4C)$$

Każda składowa harmoniczna zależy w charakterystyczny sposób od potencjału. Kształt symulowanych trzech harmonicznych prądu przedstawiono na rys. 4-4.



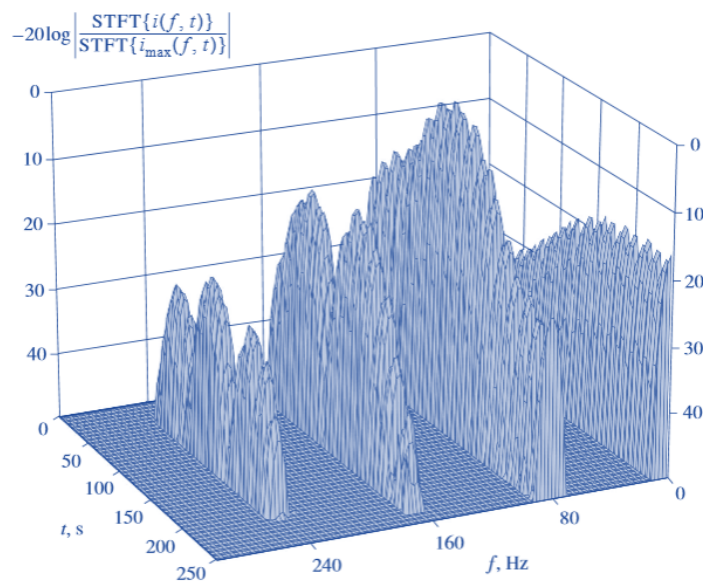
Rys. 4-4. Kształt składowych harmonicznych prądu reakcji redukcji, a) pierwsza harmoniczna, b) druga harmoniczna, c) trzecia harmoniczna

Pojedynczy pik odpowiada pierwszej harmonicznej. Dublet odpowiada drugiej harmonicznej, natomiast triplet odpowiada trzeciej harmonicznej. W przypadku redukcji kadmu na elektrodzie rtęciowej rozkład prądu powinien w efekcie dawać identyczne zależności. Na rys. 4-5 przedstawiono harmoniczny chronowoltamperogram reakcji redukcji kadmu na kroplowej elektrodzie rtęciowej [K. Darowicki, A. Krakowiak, Digital harmonic analysis of cadmium ion reduction on a dropping mercury electrode, Russian Journal of Electrochemistry, Volume 39, 2003, Pages 134–140.](#)



Rys. 4-5. Poliharmoniczny chronowoltamperogram reakcji redukcji  $0,002\text{ M Cd}^{2+}$  w  $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  na kropłowej elektrodzie rtęciowej w funkcji potencjału. Czas trwania kropli  $t = 6\text{ s}$ , szybkość zmian potencjału  $v = 1\text{ mVs}^{-1}$ , częstotliwość pobudzenia  $f_o = 80\text{ Hz}$ , amplituda napięciowego pobudzenia  $\Delta E_o = 30\text{ mV (rms)}$ , częstotliwość próbkowania  $f_s = 650\text{ Hz}$

Zarejestrowane cyfrowo zmiany prądu podano transformacji STFT licząc na ujawnienie składowych harmonicznnych oraz ich charakterystycznego kształtu. Obraz przeprowadzonej transformacji przedstawiono na rys.4-6



Rys. 4-6. Spektrogram Gabora reakcji redukcji  $0,002\text{ M Cd}^{2+}$  w  $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  na kropłowej elektrodzie rtęciowej w funkcji potencjału. Czas trwania kropli  $t = 6\text{ s}$ , szybkość zmian potencjału  $v = 1\text{ mVs}^{-1}$ , częstotliwość pobudzenia  $f_o = 80\text{ Hz}$ , amplituda napięciowego pobudzenia  $\Delta E_o = 30\text{ mV (rms)}$ , częstotliwość próbkowania  $f_s = 650\text{ Hz}$

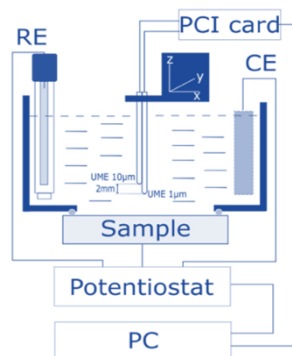
Na spektrogramie ujawniły się trzy składowe harmoniczne. Zgodnie z teoretyczną analizą pierwsza harmoniczna ma postać jednego pików, którego maksimum odpowiada potencjałowi  $E_{1/2}$ . Druga harmoniczna składa się z dwóch pików, natomiast trzecia jest kompozycją trzech pików. Impulsowe, cykliczne zmiany prądu na harmonicznym chronowoltamperogramie związane są ekspansjami kropli rtęci. Spektrogram Gabora odzwierciedla te zmiany.

Postać składowych harmonicznych jest zmodyfikowana, jeżeli sygnał pobudzający ma strukturę poliharmoniczną. Kwestię tą przedyskutowaliśmy w pracy [K. Darowicki, J. Majewska, The effect of a polyharmonic structure of the perturbation signal on the results of harmonic analysis of the current of a first-order electrode reaction, \*Electrochimica Acta\*, Volume 44, Issues 2–3, 15 September 1998, Pages 483-491.](#)

W przypadku sygnału pobudzającego o charakterze monoharmonicznym analiza składowych harmonicznych prądu jest stosunkowo prosta i dobrze udokumentowana. Pomiar i analiza składowych harmonicznych prądu dalszych niż trzecia wymaga wstępnej analizy widmowej sygnału pobudzającego. Wyznaczenie czwartej i dalszych składowych harmonicznych wymaga uwzględnienia ewentualnej poliharmonicznej struktury sygnału pobudzenia. Dodatkowo należy uwzględnić prąd ładowania/rozładowania pojemności podwójnej warstwy elektrycznej. W badaniach harmonicznych należy pamiętać o fundamentalnej kwestii, składowe harmoniczne są generowane w przypadku kontroli aktywacyjnej [K. Darowicki, J. Majewska, Harmonic analysis of electrochemical and corrosion systems - a review, \*Corrosion Reviews\*, Volume 17, Issue 5-6, Pages 383 – 400 December 1999.](#)

Główną zaletą analizy harmonicznej jest to, że prąd korozji i współczynniki Tafela można uzyskać za pomocą pojedynczego pomiaru. Inną zaletą tej metody, w porównaniu do pomiarów impedancji, jest zastosowanie pojedynczej częstotliwości. Ponadto sygnał perturbacyjny ma zwykle niską amplitudę (poniżej 30 mV), co pomaga utrzymać stan ustalony. Jednak w pewnych okolicznościach niska amplituda może stać się wadą. Generowane i efektywne perturbacje napięcia nie są równe. Jest to spowodowane spadkiem omowym spowodowanym przez rezystancję roztworu. Różnica między obydwoma napięciami maleje, gdy rezystancja roztworu jest niska w porównaniu z rezystancją polaryzacji. Innym ważnym aspektem analizy harmonicznej jest częstotliwość pobudzenia. Wartości poniżej 0,1 Hz są stosowane w większości przypadków. Warunek ten jest podyktowany wpływem prądu pojemnościowego związanego z ładowaniem i rozładowywaniem warstwy podwójnej przy wyższych częstotliwościach. Niemniej jednak, jak już wcześniej donoszono, górna granica częstotliwości zależy od konkretnych właściwości badanego układu i założonego błędu względnego. Przedstawione zalety stworzyły możliwość lokalnych pomiarów korozyjnych [L. Burczyk, K. Darowicki, Determination of local corrosion current from individual harmonic components, \*Journal of the Electrochemical Society\*, Volume 164, Issue 13, Pages C796 - C8002017.](#)

Schemat mikroskopu elektrochemicznego do lokalnych pomiarów harmonicznych i mapowania korozyjnego powierzchni przedstawiłem na rys. 4-7.



Rys. 4-7. Mikroskop elektrochemiczny do mapowania korozyjnego powierzchni działający na zasadzie pomiarów harmonicznych.

Mikroskop to dwa układy pomiarowo kondycjonujące. Pierwszy klasyczny układ trójelektrodowy służy do ustalenia i kontroli potencjału badanej elektrody, na który nałożone są zmiany sinusoidalne. Powierzchnia elektrody jest skanowana przez ultramikroelektrodę. Przedstawiliśmy zastosowanie odpowiedzi harmonicznej w skali lokalnej. Za pomocą odpowiedniego układu pomiarowego i podejścia matematycznego, możliwe jest obliczenie prądu korozji i obu współczynników Tafela w mikroskali. W przypadku analizy odpowiedzi harmonicznej w trybie skanowania, wybór odpowiedniej częstotliwości jest kluczowy dla rozsądnego czasu eksperymentu, a zatem wiarygodnych wyników. Zastosowanie analizy harmonicznej w skali lokalnej pozwoliło ujawnić różnice w prądzie korozji poszczególnych faz.

Opis analizy harmonicznej procesów elektrodowych miał także inne znaczenie. Rozważania teoretyczne i badania układów rzeczywistych metodą analizy harmonicznej oraz nabyte doświadczenia to tylko wstęp, do dalszych, głównych prac. Opracowanie nowej, oryginalnej techniki pomiarowej Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej i jej wdrożenie do praktyki pomiarowej to był mój główny kierunek badawczy i fundamentalne osiągnięcie naukowe.

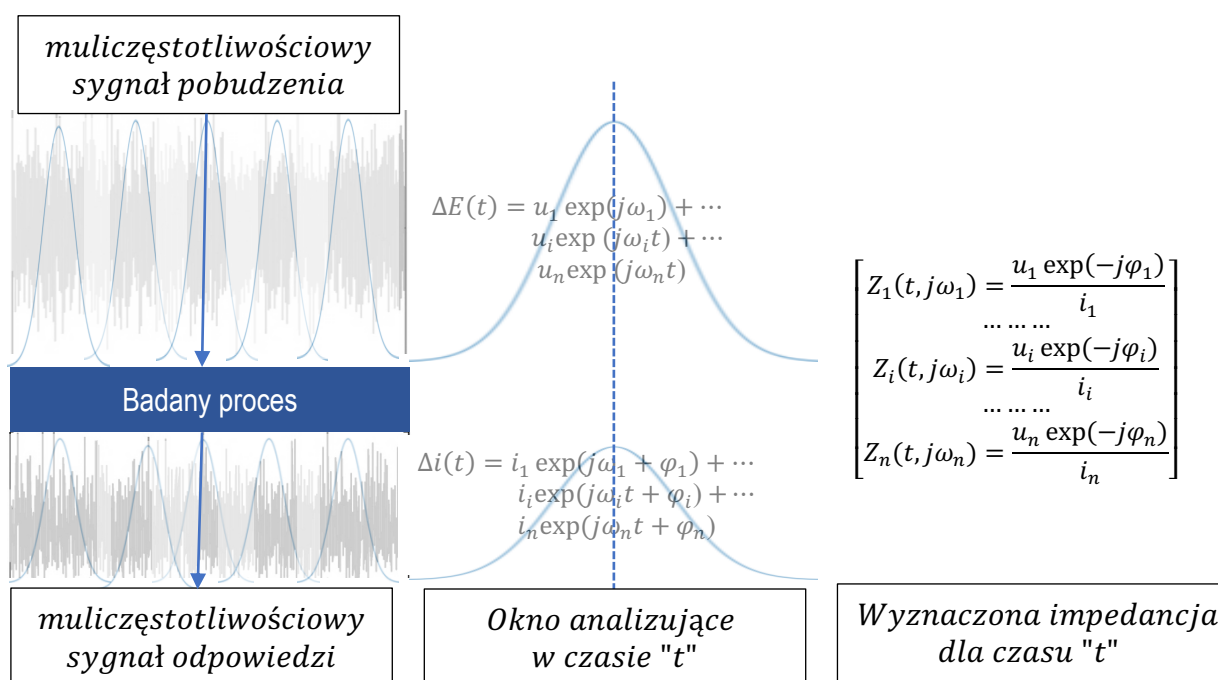
## 5. DYNAMICZNA ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA

Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS) pozwala określać parametry kinetyczne i mechanistyczne różnych układów elektrochemicznych. Jest szeroko stosowana w badaniach korozji, w badaniach półprzewodników, technologiach konwersji i magazynowania energii, czujnikach chemicznych i bio-czujnikach, diagnostyce nieinwazyjnej itp. Technika EIS opiera się na zaburzeniu układu elektrochemicznego w stanie równowagi lub ustalonym, poprzez zastosowanie sygnału sinusoidalnego napięcia przemiennego lub prądu przemiennego w szerokim zakresie częstotliwości i monitorowanie odpowiedzi sinusoidalnej odpowiednio prądu lub napięcia. Technika EIS nie może być stosowana w warunkach niestacjonarnych, jest to podstawowe ograniczenia tej stacjonarnej metody badawczej.

### 5.1. Opis metody i jej walidacja

Dynamiczna Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna została opracowana na bazie badań niestacjonarnych procesów fizykochemicznych. Metoda ta różni się od metody EIS tym, że ma może być wykorzystana w badaniach procesów niestacjonarnych. Łamie tym samym główne ograniczenie stosowalności EIS. W opracowanej przeze mnie metodzie DEIS sygnał pobudzający jest złożeniem elementarnych sinusoidalnych sygnałów pomiarowych o wyselekcjonowanych częstotliwościach i przyjętych wartościach amplitud. Sygnał odpowiedzi jest też sygnałem multyczęstotliwościowym. Jednakże wielkość amplitud zależy od natury badanego procesu. Elementarne sygnały odpowiedzi są przesunięte o określone kąty fazowe względem sygnałów elementarnych paczki sygnałów pobudzeniowych.

Specyfiką tej metody jest wykorzystanie okna analizującego. Okno to w jednym momencie, synchronicznie wycina porcję sygnału pobudzającego i sygnału odpowiedzi.



Rys. 5-1. Schemat pomiarowy impedancji w warunkach niestacjonarnych. Dynamiczna Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna

Następnie wycięta paczka sygnałów odpowiedzi, która odpowiada czasowi  $t_i$  podlega dekompozycji na elementarne sygnały prądowe. W ten sposób dla zlokalizowanego w czasie  $t_i$  okna analizującego otrzymujemy widmo impedancyjne  $\mathbf{Z}(t_i, j\omega) = \{Z(t, j\omega_1) + \dots + Z(t, j\omega_n)\}$ .

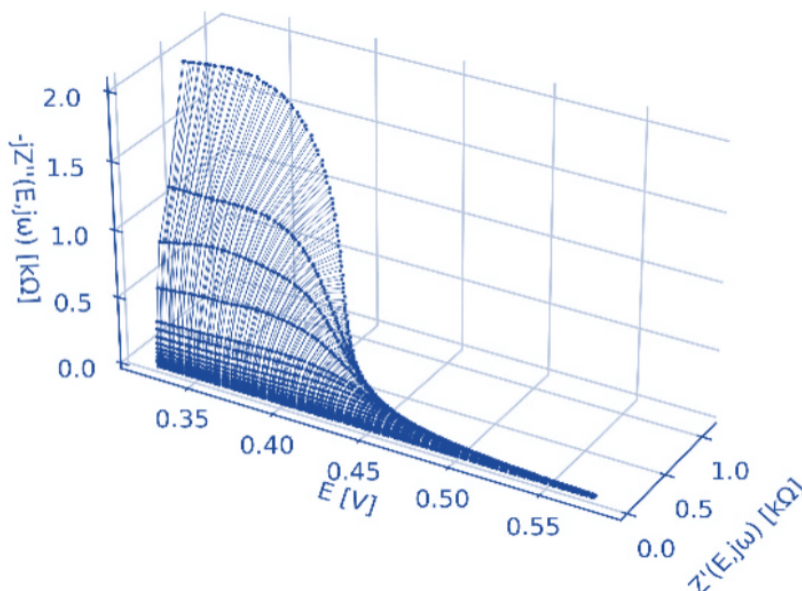
$$\mathbf{Z}(t_i, j\omega) = \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} STFT\{u(t, j\omega)\} \\ STFT\{i(t, j\omega)\} \end{matrix} \right\}_{\omega=\omega_1, t=t_i} \\ \dots \\ \left\{ \begin{matrix} STFT\{u(t, j\omega)\} \\ STFT\{i(t, j\omega)\} \end{matrix} \right\}_{\omega=\omega_i, t=t_i} \\ \dots \\ \left\{ \begin{matrix} STFT\{u(t, j\omega)\} \\ STFT\{i(t, j\omega)\} \end{matrix} \right\}_{\omega=\omega_n, t=t_i} \end{matrix} ; \quad \mathbf{Z}(t_{i+1}, j\omega) = \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} STFT\{u(t, j\omega)\} \\ STFT\{i(t, j\omega)\} \end{matrix} \right\}_{\omega=\omega_1, t=t_{i+1}} \\ \dots \\ \left\{ \begin{matrix} STFT\{u(t, j\omega)\} \\ STFT\{i(t, j\omega)\} \end{matrix} \right\}_{\omega=\omega_i, t=t_{i+1}} \\ \dots \\ \left\{ \begin{matrix} STFT\{u(t, j\omega)\} \\ STFT\{i(t, j\omega)\} \end{matrix} \right\}_{\omega=\omega_n, t=t_{i+1}} \end{matrix} \quad (5-1)$$

W następnym kroku okno analizujące przesuwane jest do czasu  $t_{i+1}$ . Operacja wycinania porcji złożonego sygnału odpowiedzi jest powtarzana. Dekompozycja tej paczki prowadzi do następnego widma  $\mathbf{Z}(t_{i+1}, j\omega) = \{Z(t, j\omega_1) + \dots + Z(t, j\omega_n)\}$ . W rezultacie otrzymujemy zespół widm impedancyjnych tworzących spektrogram impedancyjny. Liczba widm zależy od relacji pomiędzy długością rejestru czasowego a długością okna analizującego. Wyznaczenie chwilowych widm impedancyjnych sprowadza się do działania transformacji STFT paczki sygnałów i transformacji STFT paczki sygnału odpowiedzi.

Dobór długości okna nie jest dowolny i zależy ściśle od najmniejszej częstotliwości pomiarowej i rodzaju okna. Dla okna Gaussa selekcja czasowa i rozdzielczość częstotliwościowa dane są równaniem (2-13). Tym samym jakość odwzorowania zmienności w czasie zależy od długości okna. W konsekwencji zdefiniowana jest najmniejsza, użyteczna częstotliwość w paczce. Jeżeli zwiększamy długość okna analizujemy to poprawiamy rozdzielczość częstotliwościową i odwrotnie zmniejszenia długości okna polepsza odwzorowanie zmian w czasie, ale pogarsza rozdzielczość częstotliwościową

**Opis teoretyczny, budowa cyfrowego systemu do pomiarów DEIS to nasze indywidualne osiągnięcie. Przedstawione w dalszej części badania DEIS to nasze pionierskie dokonania**

Idea pomiaru impedancji w warunkach niestacjonarnych oraz opis teoretyczny zostały szczegółowo zaprezentowane w publikacjach [K. Darowicki, Theoretical description of the measuring method of instantaneous impedance spectra, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 486, Issue 2, 29 May 2000, Pages 101-105;](#) [K Darowicki, J Orlikowski, G Lentka, Instantaneous impedance spectra of a non-stationary model electrical system, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 486, Issue 2, 29 May 2000, Pages 106-110.](#) Opracowaną metodykę pomiarową zweryfikowano w oparciu o modelowy układ elektryczny rys. 4-1. Uzyskany spektrogram przedstawiono na rys. 5.2.



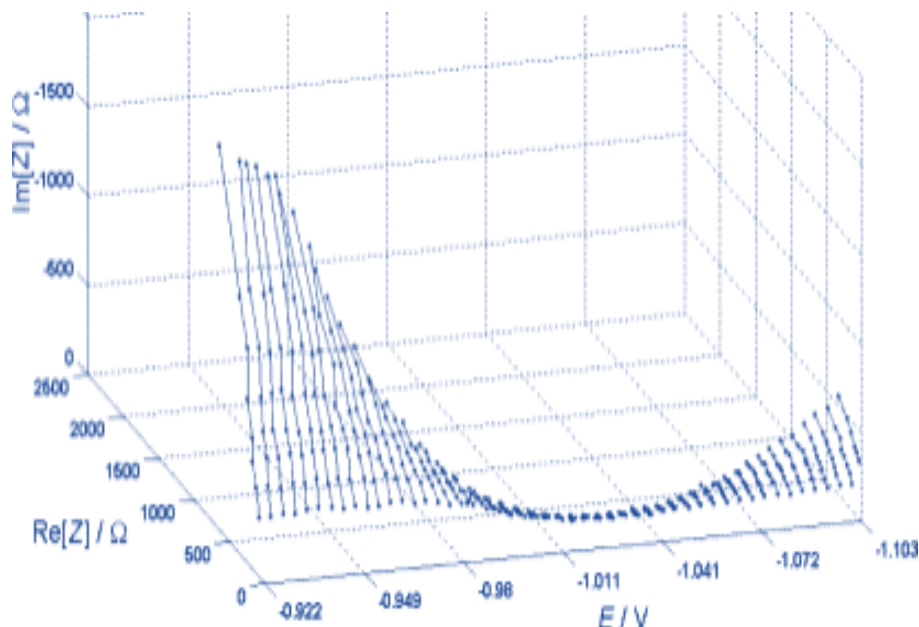
Rys. 5-2. Spektrogram modelowego, elektrycznego obwodu. Pojemność elektryczna kondensatora  $C_p = 20 \mu F$ , współczynnik napięciowy diody  $b_D = 0,020 V^{-1}$ , rezystancja szeregową  $R_s = 10 \Omega$ , szybkość zmian potencjału kierunku przewodnictwa diody  $dE/dt = 2mV/s$

Analiza poszczególnych widm impedancyjnych odtworzyła w sposób niebudzący wątpliwości wartości nominalne zastosowanych elementów elektrycznych. Aby sprawdzić koherentność poszczególnych widm impedancyjnych dokonano ich transformacji Kroniga-Kramersa (i) K. Darowicki, J. Kawula, *Validity of impedance spectra obtained by dynamic electrochemical impedance spectroscopy verified by Kramers-Kronig transformation*, *Polish Journal of Chemistry*, Volume 78, Issue 9, Pages 1255 – 1260, September 2004. Weryfikacja potwierdziła, że uzyskane widma modelowego układu elektrycznego wyznaczone na drodze transformacji STFT są poprawne w odniesieniu do transformacji KK.

## 5.2. Impedancja pierwszorzędowej reakcji elektrodowej

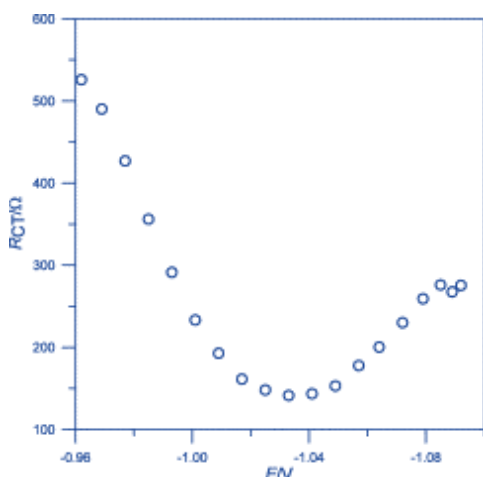
Redukcja jonów Cd (II) na kropkowej elektrodzie rtęciowej (DME) była szeroko stosowana do testowania modeli reakcji elektrodowych. Obecnie niektóre cechy procesu wydają się dobrze ugruntowane, takie jak mechanizm CEE (C: reakcja chemiczna, E: przeniesienie elektronów). W środowisku 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> standardowa stała szybkości jest równa  $k_s = 0,06 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Reakcja przebiega w warunkach kontroli aktywacyjno dyfuzyjnej.

Aby zweryfikować metodykę DEIS i sprawdzać jej przydatność przeprowadzono pomiary impedancyjne tego procesu (i) K. Darowicki, P. Slepski, *Dynamic electrochemical impedance spectroscopy of the first order electrode reaction*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 547, Issue 1, 24 April 2003, Pages 1-8. Na rys. 5-3. przedstawiono spektrogram impedancyjny reakcji  $\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}(\text{Cd})$

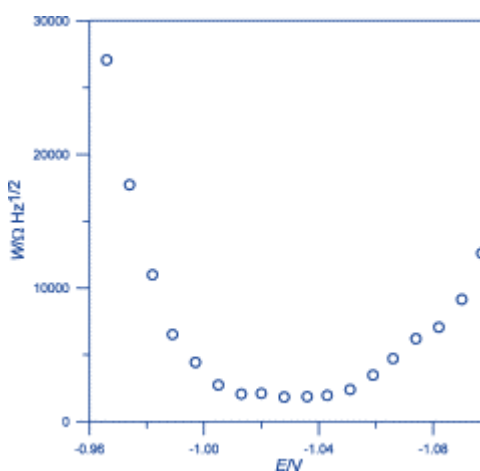


Rys. 5-3. Spektrogram impedancyjny reakcji redukcji 2 mM Cd<sup>2+</sup> na kropkowej elektrodzie rtęciowej w 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, szybkość zmian potencjału  $\frac{dE}{dt} = 2 \text{ mV/s}$ , czas trwania kropli  $t = 6,2 \text{ s}$ , powierzchnia kropli  $S = 0,023 \text{ cm}^2$

Elementarne widma impedancyjne analizowano w oparciu o schemat zastępczy Randlesa. Wyznaczona zmiana rezystancji w funkcji potencjału przeniesienia ładunku przedstawiona jest na rys.5-4A a zmiana współczynnika Warburga na rys. 5-4B




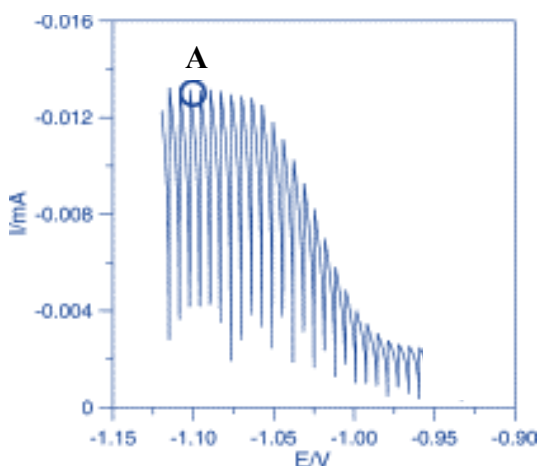
Rys. 5-4A. Zmiana rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{CT}$  w funkcji potencjału



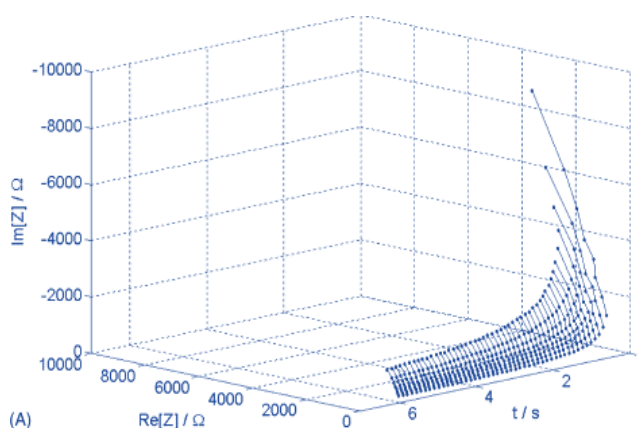
Rys. 5-4B. Zmiana współczynnika Warburga  $W$  w funkcji potencjału

Otrzymane wyniki eksperymentalne idealnie zgadzają się z mechanizmem i typem kontroli reakcji  $Cd^{2+} + 2e^- = Hg(Cd)$

Wyznaczona stała szybkości oraz wartości współczynnika dyfuzji pokrywały się zdanymi literaturowymi. Badania impedancyjne reakcji  $Cd^{2+} + 2e^- = Hg(Cd)$  przeprowadzono w innym wariantcie pomiarowym  K. Darowicki, P. Slepski, *Instantaneous electrochemical impedance spectroscopy of electrode reactions*, *Electrochimica Acta*, Volume 49, Issue 5, 25 February 2004, Pages 763-772. Pomiary wykonywano dla stałych potencjałów w warunkach zmiany powierzchni kropli.



Rys. 5-5A. Polarogram reakcji redukcji  $2\text{ mM Cd(II)}$  w  $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Częstotliwość pobierania próbek  $f_s = 6144$ , długość okna analizującego  $L = 1024$  okna analizującego  $L = 1024$  próbki



Rys. 5-5B. Chronoimpedanciogram reakcji redukcji kadmu przy potencjale. A)  $E = -1,100\text{ V}$  w roztworze  $2\text{ mM Cd(II)}$ ,  $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Częstotliwość pobierania próbek  $f_s = 6144$ , długość okna analizującego  $L = 1024$

Mimo ustalonego potencjału warunki pomiarowe nie były stacjonarne ze względu na dynamikę wzrostu kropli rtęci. Wyznaczone zmiany czasowe rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{CT}$  współczynnika Warburga  $W$  i pojemności podwójnej warstwy elektrycznej  $C_{DL}$  związane były ze zmianą powierzchni kropli rtęci zgodnie ze wzorem:

$$A(t) = A_o \left( \frac{t}{t_0} \right)^{2/3} \quad (5-2)$$

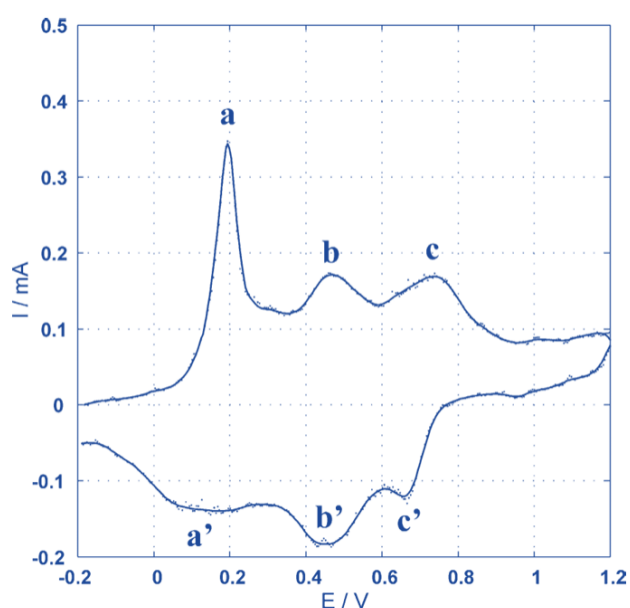
Gdzie:  $t_0$  – czas trwania kropli,  $A(t)$  – powierzchnia kropli,  $A_o$  – powierzchnia w momencie oderwania kropli.

Metoda pomiarowa DEIS poprawnie odzwierciedlała zmiany powierzchni elektrody

### 5.3. Impedancja elektrod modyfikowanych

Metoda DEIS była wykorzystywana w badaniach adsorpcji na elektrodach [K. Darowicki, A. Karolkowska, Sz. Wysmulek, Surface Charge Density Spectra: Complex Analysis of the Electrical Double Layer Developed from Measurements of Hexanol Adsorption Kinetics, Journal of Physical Chemistry C, Volume 129, Issue 1, Pages 801 - 8119 January 2025.](#)

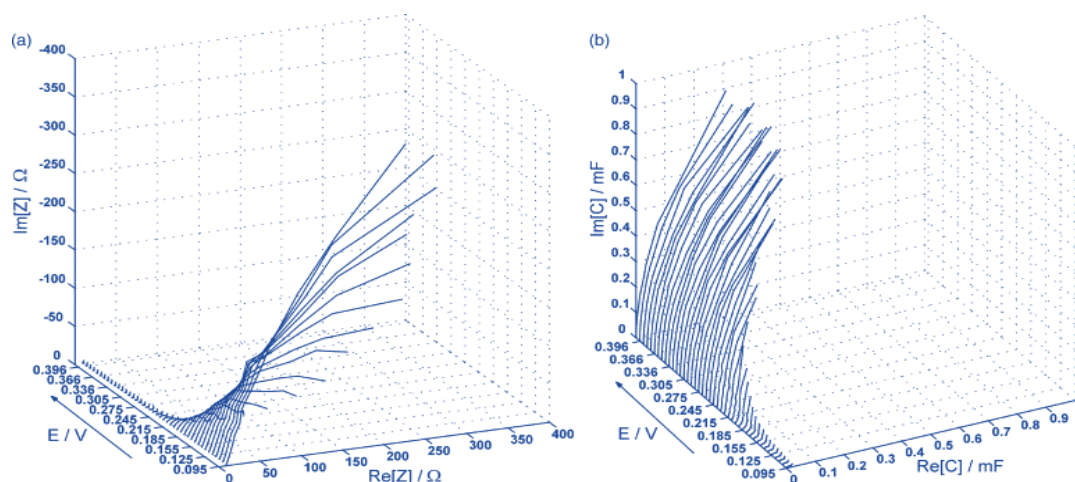
Polianilina (PANI) jest uważana za jest jeden z najbardziej obiecujących materiałów elektrodowych do elastycznych superkondensatorów. W związku z tym była obiektem różnorodnych badań w oparciu o różne techniki pomiarowe. Synteza i właściwości PANI zostały szeroko zbadane ze względu na rosnące zainteresowanie mechanizmami ich polimeryzacji i przemianami redoks między stanem przewodzącym i pasywnym. Ten elektropolimeryzowany polimer z roztworu wodnego, jest stabilny w wodzie i na powietrzu. Badania polimeryzacji aniliny przeprowadziliśmy metodą DEIS [K. Darowicki, J. Kawula, Impedance characterization of the process of polianiline first redox transformation after aniline electropolymerization, Electrochimica Acta, Volume 49, Issue 27, 30 October 2004, Pages 901-91.](#) Otrzymany chronowoltamperogram przedstawiony jest na rys. 5.6.



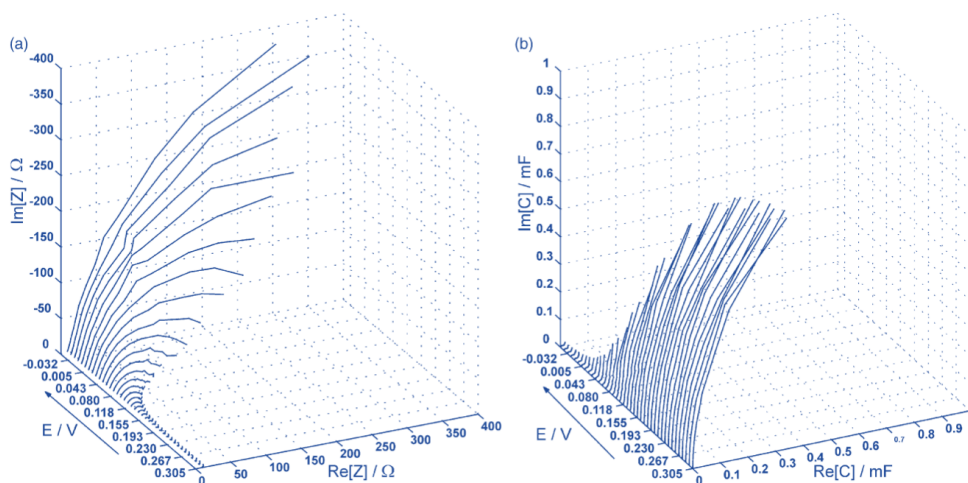
Rys. 5-6. Chronowoltamperogram, elektropolimeryzacji aniliny. Szybkość zmian potencjału  $3\text{mV/s}$

Piki  $a \leftrightarrow a'$  odpowiadają pierwszemu procesowi redoks utleniania-redukcji PANI prowadzącemu do powstania kationorodników. Piki  $b \leftrightarrow b'$  nie są wyraźnie zidentyfikowane, ale przypuszcza się, że są odpowiedzialne za produkty uboczne i pośrednie utleniania-redukcji. Piki  $c \leftrightarrow c'$  odpowiadają drugiemu procesowi redoks PANI prowadzącemu do powstania dikationo-dirodnika. Uznaliśmy, że obszar występowania pierwszego piku  $a \leftrightarrow a'$  jest szczególnie interesujący i powinien zostać zbadany szczegółowo.

Rys. 5-7A przedstawiamy widma impedancji i pojemności zespolonej dla obszaru między 0,1 a 0,4 V i przemianania anodowego i obszaru między 0,3 V a 0,05 V dla przemianania w kierunku katodowym.



Rys. 5-7A. Spektrogramy potencjodynamiczne wyznaczone dla przemiatania anodowego dla pikę anodową (—a—) w zakresie potencjałów od 0,100 V do 0,400V A) Spektrogram impedancyjny, B) Spektrogram zespolonej pojemności

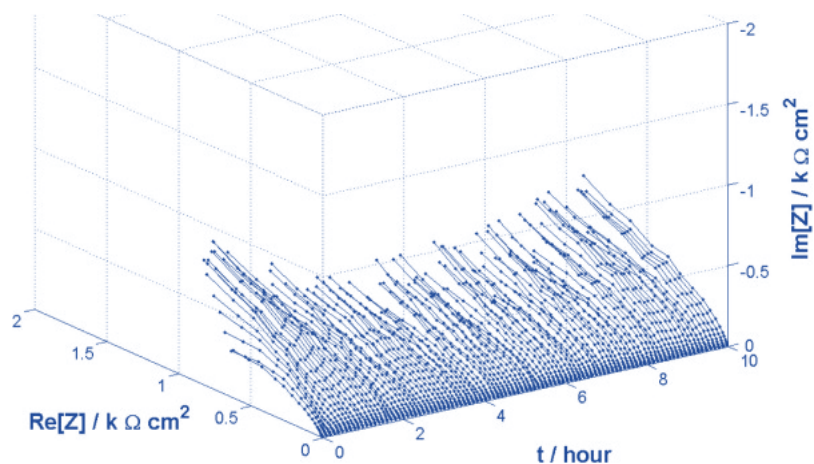


Rys. 5-8A. Spektrogramy potencjodynamiczne wyznaczone dla przemiatania katodowego dla pikę anodową (—a'—) w zakresie potencjałów od 0,300 V do -0,050V, A) Spektrogram impedancyjny, B) Spektrogram zespolonej pojemności

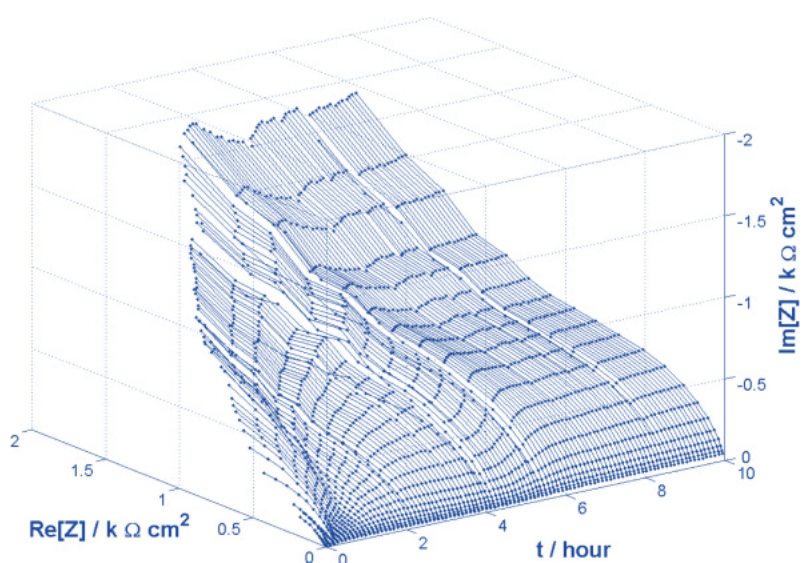
Przedstawiona procedura badania przemian redoks PANI okazała się przydatna. DEIS pozwala na śledzenie chwilowych zmian właściwości elektrochemicznych filmu PANI w warunkach potencjodynamicznych. Przedstawione wyniki zostały poddane dalszej analizie przy użyciu proponowanego równoważnego obwodu elektrycznego i dały wgląd w naturę procesu. Zmiany parametrów elektrochemicznych były zgodne z poprzednimi publikacjami i oczekiwaniami. Proponowany równoważny obwód okazał się poprawny w analizie przemiany redoks przewodzącej warstwy polimerowej.

Podobnie jak elektrody z warstwą polianiliny badaliśmy elektrody węglowe otrzymane metodą PVD [J. Ryl, L. Burczyk, R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, K. Darowicki, Study on surface termination of boron-doped diamond electrodes under anodic polarization in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by means of dynamic impedance technique, Carbon, Volume 96, January 2016, Pages 1093-1105;](#) [J. Ryl, R. Bogdanowicz, P. Slepki, M. Sobaszek, K. Darowicki, Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy \(DEIS\) as a Tool for Analyzing Surface Oxidation Processes on Boron-Doped Diamond Electrodes, Journal of the Electrochemical Society, Volume 161, r, H359, April 2014,](#) [J. Ryl, A. Zielinski, L. Burczyk, Robert Bogdanowicz, T. Ossowski, K. Darowicki, Chemical-Assisted Mechanical Lapping of Thin Boron-Doped Diamond Films: A Fast Route Toward High Electrochemical Performance for Sensing Devices, Electrochimica Acta, Volume 242, 10 July 2017, Pages 268-276;](#) [M. Sobaszek, K. Siuzdak, J. Ryl, M. Sawczak, S. Gupta S. B. Carrizosa, M. Ficek, B. Dec, K. Darowicki, R. Bogdanowicz, Diamond Phase \(sp<sup>3</sup>-C\) Rich Boron-Doped Carbon Nanowalls \(sp<sup>2</sup>-C\): Physicochemical and Electrochemical Properties, The Journal of Physical Chemistry C, Volume 121, Issue 38, September 2017.](#)

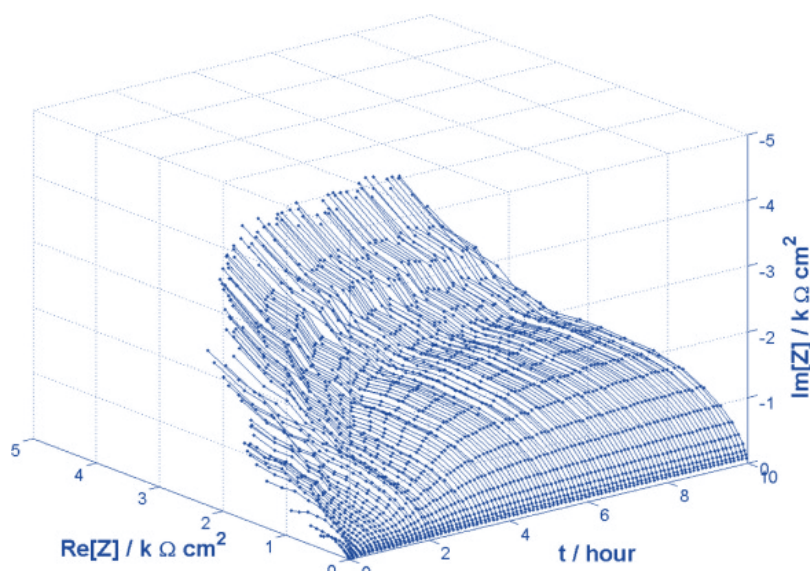
Badane były także procesy inhibicji reakcji korozyjnych ① H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket, P. Slepki, *Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS*, *Corrosion Science*, Volume 51, Issue 11, November 2009, Pages 2573-2577: ① K. Darowicki, Sz. Wymułek, J. Orlikowski, S. Krakowiak; *Dynamic impedance-based evaluation of inhibition efficiency using benzimidazole as a carbon steel corrosion inhibitor*, *Corrosion*, May 2025, doi.org/10.5006/4679)



Rys. 5.9A. Spektrogram impedancyjny DEIS mosiądzu-118, bez inhibitora w sztucznej wodzie morskiej.



Rys. 5.9B. Spektrogram impedancyjny DEIS mosiądzu-118, z dodatkiem 0.010 M benzotriazolu w sztucznej wodzie morskiej.

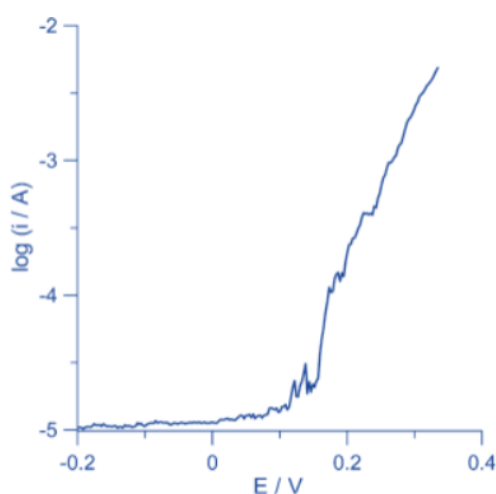


Rys. 5.9B. Spektrogram impedancyjny DEIS mosiądzu-118, z dodatkiem 0.020 M benzotriazolu w sztucznej wodzie

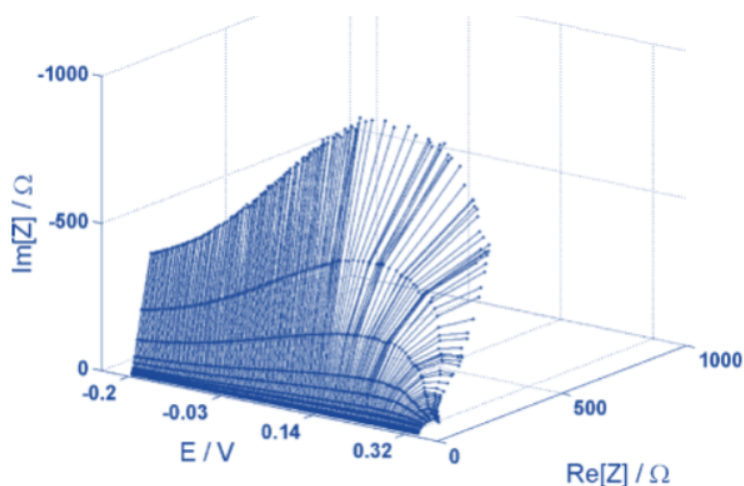
Obliczono efekt inhibicyjny oraz jego zmiany w funkcji czasu

#### 5.4. Impedancja korozji wżerowej

Korozja wżerowa jest niebezpieczną formą korozji lokalnej, która może powodować perforacje spasowanych stali i innych. Jest ona trudna do zaobserwowania ze względu na małe średnice wżerów i fakt, że są one często pokryte produktami korozji. Dodatkowo, trudno ją symulować w testach laboratoryjnych ze względu na długi czas inkubacji. Ze względu na swój niestacjonarny charakter nie jest ona badana klasyczną spektroskopią impedancyjną. Przeprowadzono nowatorskie badania procesów korozji wżerowej w oparciu o metodę Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej. [📄 K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Slepski, Evaluation of pitting corrosion by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica Acta 49 \(2004\) 2909–2918.](#) Zmiany prądu DC i impedancji wywołane przebiegiem korozji wżerowej przedstawiono na rys. 5-10A i rys. 5-10B.



Rys. 5-10A. Diagram potencjodynamiczny korozji wżerowej stali 304L w 0,5M NaCl. Powierzchnia  $A = 0,5 \text{ cm}^2$ . Szybkość zmian potencjału  $dE/dt = 1\text{mV/s}$

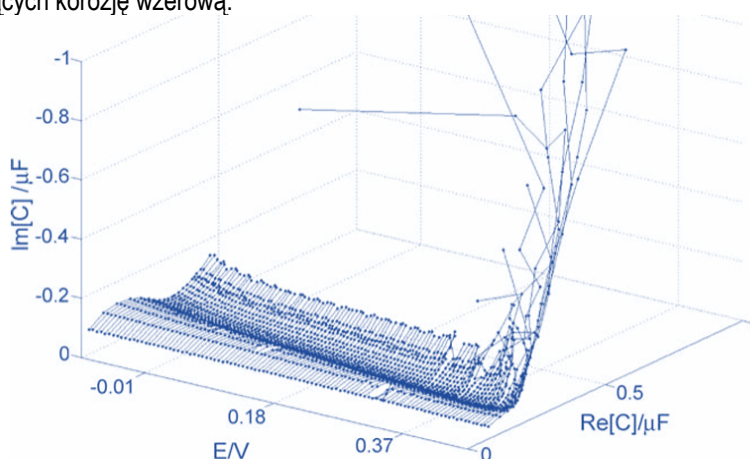


Rys. 5-10B. Spektrogram impedancyjny korozji wżerowej stali 304L w 0,5M NaCl. Powierzchnia  $A = 0,5 \text{ cm}^2$ . Szybkość zmian potencjału  $dE/dt = 1\text{mV/s}$

Krzywa polaryzacyjna wskazuje wyraźnie na inicjację a następnie rozwój korozji wżerowej. Zaskakującym jest sukcesywny wzrost impedancji stali 304L wraz ze wzrostem potencjału, w tym samym zakresie wzrasta także prąd stały. Po osiągnięciu potencjału  $E=0,14$  V następuje dalszy wzrost prądu, ale towarzysząca mu impedancja ulega zmniejszeniu. Jest to obszar metastabilnego rozwoju korozji wżerowej. Po osiągnięciu potencjału  $E=0,32$  następuje gwałtowny wzrost intensywności korozji wżerowej. Towarzyszy mu zmniejszenie impedancji.

Bardziej szczegółowa analiza dowiodła, że warstwa pasywna składa się z cienkiej i zwartej części wewnętrznej oraz grubszej, porowatej części zewnętrznej. Taki wynik jest zgodny z oczekiwaniami i zgadza się z wcześniejszymi pracami. Jednak po raz pierwszy uzyskano wiarygodne wyniki wartości pojemności obu podwarstw w zakresie potencjału metastabilnego i spontanicznego rozwoju wżerów, a więc w nieokreślonych dotychczas warunkach. Oprócz pojemności zmian obu podwarstw, eksperymentalnie wykazano, że transport jonów i wakansów przez obie podwarstwy podlega prawom dyfuzji. Odpowiednie impedancje Warburga są miarami oporu dyfuzji. Rezystancja przenoszenia ładunku wewnątrz wżeru jest funkcją potencjału. Wykazano, że proces korozji stali 304L wewnątrz wżerów przebiega z kontrolą aktywacji. Proces korozji wżerowej stali nierdzewnej 304L w zakresie potencjału rozwoju wżerów metastabilnych jest również kontrolowany przez aktywację. Podsumowując, metoda pomiaru impedancji elektrody w warunkach potencjodynamicznych jest skutecznym narzędziem w badaniu struktur warstw pasywnych. Metoda pozwoliła na badanie transportu jonów przez warstwy pasywne. Technika ta dostarczyła wiarygodnych i kompleksowych informacji dotyczących metastabilnego i spontanicznego rozwoju wżerów oraz kinetyki procesów elektrodowych wewnątrz wżeru.

Analizując zmiany impedancji wskazaliśmy, że w pierwszym etapie impedancja wzrasta wraz ze wzrostem potencjału (rys. 5-10B). Ten obszar można nazwać obszarem przed inicjacyjną korozji wżerowej. Ten aspekt jest szczególnie interesujący, ponieważ stwarza możliwość przewidywania korozji wżerowej. W pracy [S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Ślepski, Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit pre-initiation state, Electrochimica Acta Volume 50, Issue 17, 2005 Pages 2699–2704](#) zajęliśmy się tym problemem. Na rys. 5-11 przedstawione są zmiany pojemności zespolonej stali 304 w zakresie potencjałów poprzedzających korozję wżerową.

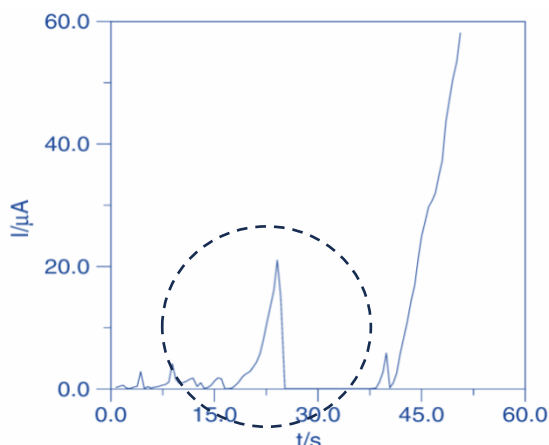


Rys. 5-11. Spektrogram zespolonej pojemności stali 304L w 0,5M NaCl. Powierzchnia  $A = 0,02$  cm<sup>2</sup>. Szybkość zmian potencjału  $dE/dt = 5$  mV/s

Pojedyncze widma zespolonej pojemności mają kształt półokręgów obniżonych o kąt  $\pi/4$ . Taka postać widm zespolonej pojemności wskazuje na szybką relaksację niezidentyfikowanych przez nas ugrupowań. Mogą to być uwodnione cząsteczki  $Cr_2O_3$ . Wraz ze wzrostem potencjału zespolona pojemność maleje. Maleje także pojemność odpowiedzialna za relaksację, którą wyznacza wielkość łuku. Inicjacja wżeru skutkuje wzrostem części urojonej pojemności zespolonej. Efekt ten związany jest z procesami elektrochemicznymi wewnątrz wżeru.

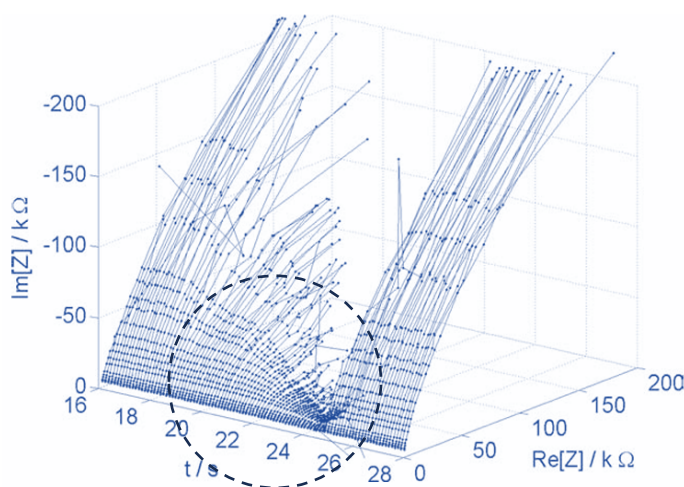
Rzeczywisty rozwój wżerów korozyjnych na stali nierdzewnej w roztworze chlorkowym przebiega w trzech odrębnych etapach: nukleacji, wzrostu metastabilnego i wzrostu stabilnego. Proces metastabilnej korozji wżerowej ze względu na swój przejściowy charakter nie był dotychczas badany impedancyjnie. Opracowanie metodyki pomiarowej DEIS stworzyło nowe perspektywy badawcze, w tym możliwość badania korozji wżerowej w stanie metastabilnym [S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Ślepski, Impedance of metastable pitting Corrosion, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 575, Issue 1, 15 January 2005, Pages 33-38.](#)

W stanie metastabilnym następuje inicjacja i rozwój wżeru korozyjnego, który pod wpływem środowiska ulega repasywacji. Zmiany prąd korozji wżerowej w warunkach metastabilnych przedstawiono na rys. 5-12.



Rys. 5-12. Zmiany prądu stali 304 w czasie w warunkach metastabilnej korozji wżerowej w 0,5 M NaCl,  $E = 0,650V$  względem  $Ag/AgCl$

W warunkach metastabilnych, rejestr czasowy prądu składa się z szeregu pików o identycznym kształcie, różniących się skalą. Do analizy wybraliśmy najlepiej wykształcony pik. Prąd pików metastabilnych wzrasta eksponentalnie a następnie skokowo spada wskutek repasywacji. Tak krótkotrwałe procesy rozwoju wżerów i późniejszej repasywacji nigdy nie były analizowane impedancyjnie. Nasze wyniki to pierwsze na świecie.



Rys. 5-13. Chronoimpedancjogram procesu tworzenia i repasywacji wżeru, rys. 5-12

Na początku widma impedancyjne stali 304L mają charakterystyczną postać odpowiadającą stali spasowanej. Tworzeniu pików metastabilnych towarzyszy zmniejszanie się impedancji. Widma impedancyjne reprezentujące najmniejszą impedancję mają postać półokręgów. Jest to sytuacja, w której pik został utworzony i rozwijają się procesy korozyjne w jego wnętrzu, które kontrolowane są aktywnie. Dotychczas uważano, że rozwój metastabilnych wżerów kontrolowany jest dyfuzyjnie. Nasze badania temu jednoznacznie zaprzeczają. Pomiar impedancyjny korozji wżerowej w warunkach potencjodynamicznych to jeden z wariantów pomiarowych. Innym wariantem są pomiary impedancyjne w warunkach kontrolowanego prądu [i](#) [J](#). *Orlikowski, A. Jazdzewska, R. Mazur, K. Darowicki, Determination of pitting corrosion stage of stainless steel by galvanodynamic impedance spectroscopy, Electrochimica Acta, Volume 253, Issue 1, November 2017, Pages 403-412.*

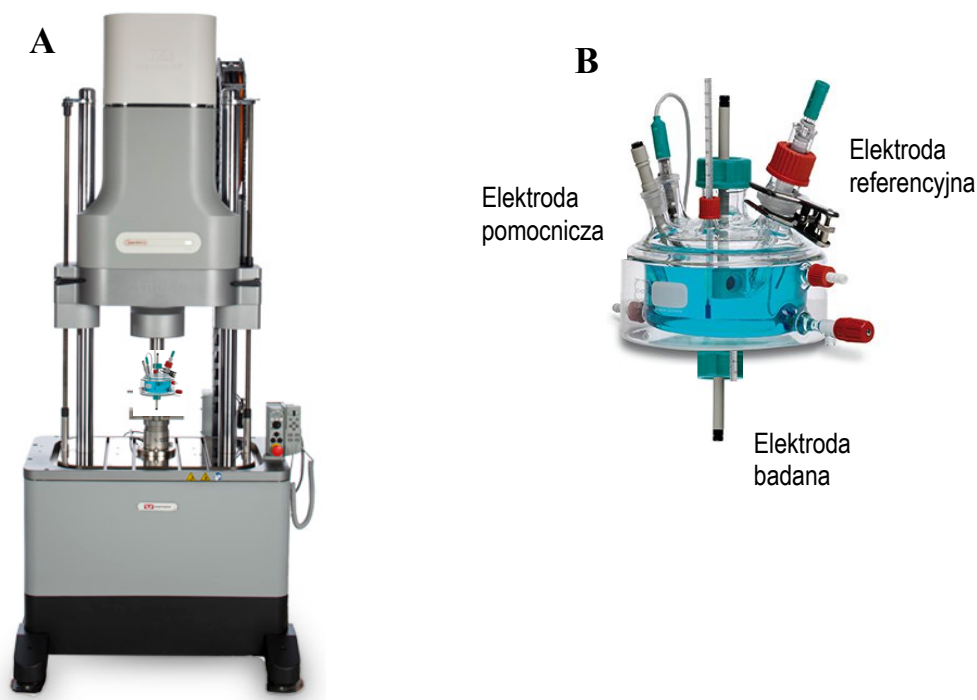
Nowe podejście oparte na galwanostatycznym (G-DEIS) w badaniu dynamicznych procesów korozji wżerowej pozwoliło na wyciągnięcie następujących wniosków: G-DEIS można wykorzystać do budowy systemów monitorowania korozyjnego. Pomiar swobodny odpowiada prądowi stałemu równemu zero.

Pomiary DEIS to pierwsze wartościowe charakterystyki impedancyjne inicjacji, wzrostu metastabilnego i wzrostu permanentnego wżerów

DEIS jest potężnym narzędziem w badaniach korozji wżerowej. Po raz pierwszy oceniono impedancję metastabilnych wżerów. Przebieg reakcji elektrochemicznych wewnątrz aktywnych wżerów jest kontrolowany przez proces przenoszenia ładunku. Możliwość oceny oporu przenoszenia ładunku umożliwia określenie dynamiki korozji wewnątrz wżerów. Rezystancja elektrolitu wewnątrz aktywnych wżerów zależy również od czasu. Zmiany pojemności podwójnej warstwy elektrycznej wewnątrz aktywnego wżeru w funkcji czasu są bardzo dobrym miernikiem dynamiki wzrostu wżerów.

### 5.5. Korozja w warunkach naprężeń mechanicznych

Odporność na korozję i podatność na korozję naprężeniową, zwłaszcza spoin, zależą od wielu zmiennych, takich jak parametry fizykochemiczne środowiska korozyjnego, skład materiału i mikrostruktura, właściwości mechaniczne i naprężenia mechaniczne. W obecności jonów chlorkowych, spoiny są podatne na różne typy korozji lokalnej, w tym korozję wżerową, korozję szczelinową i korozję naprężeniową. Naprężenia mechaniczne mogą przyspieszyć procesy korozyjne. Od naprężeń zależy czas życia wżerów metastabilnych i wielkości szczytowe prądów. Naprężenia wpływają na przebieg procesów korozji międzykrystalicznej, wżerowej i szczelinowej. Z tego względu podjęliśmy tematykę monitorowania zmian korozyjnych w funkcji naprężeń. Układ do badania wpływu naprężeń na procesy korozyjne przedstawiony jest na rys. 5-14.



Rys. 5-14. Układ do badań korozji w warunkach naprężeń rozciągających, A) Maszyna wytrzymałościowa, B) Trójelektrodowa celka pomiarowa.

Wzorniki prętowe poddawane były oddziaływaniom mechanicznym w maszynie wytrzymałościowej, jednocześnie były one osadzone w celce elektrochemicznej. W ten sposób przeprowadzono badania korozyjne w warunkach kontrolowanych stałych i/lub zmiennych naprężeń. Taki układ pomiarowy, przy wykorzystaniu potencjostatu/galwanostatu umożliwiał przeprowadzanie dynamicznych badań impedancyjnych DEIS [i](#) *K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Arutunow, Investigations of the passive layer cracking by means of Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electrochimica Acta, Volume 48, Issue 28, 15 December 2003, Pages 4189-4196.*

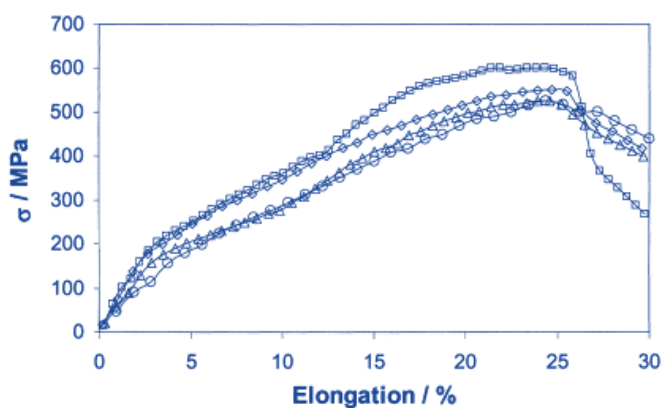


Fig. 5-15. Zależności naprężenia w funkcji wydłużenia dla stali 304, wyznaczone dla różnych stanów elektrochemicznych: ( $\Delta$ )  $E = -0.300$  V, ( $\circ$ )  $E = -0.200$  V, ( $\diamond$ )  $E = -0.150$  V, ( $\square$ )  $E = -0.000$  V.

Dla wydłużenia mniejszego niż 3% obserwuje się odkształcenie sprężyste, natomiast w zakresie od 3 do 25% uzyskuje się odkształcenie plastyczne, przy czym fakt ten nie zależy od polaryzacji.

Widma impedancji uzyskane podczas wydłużania elektrod, zilustrowano na rys. 5-16.

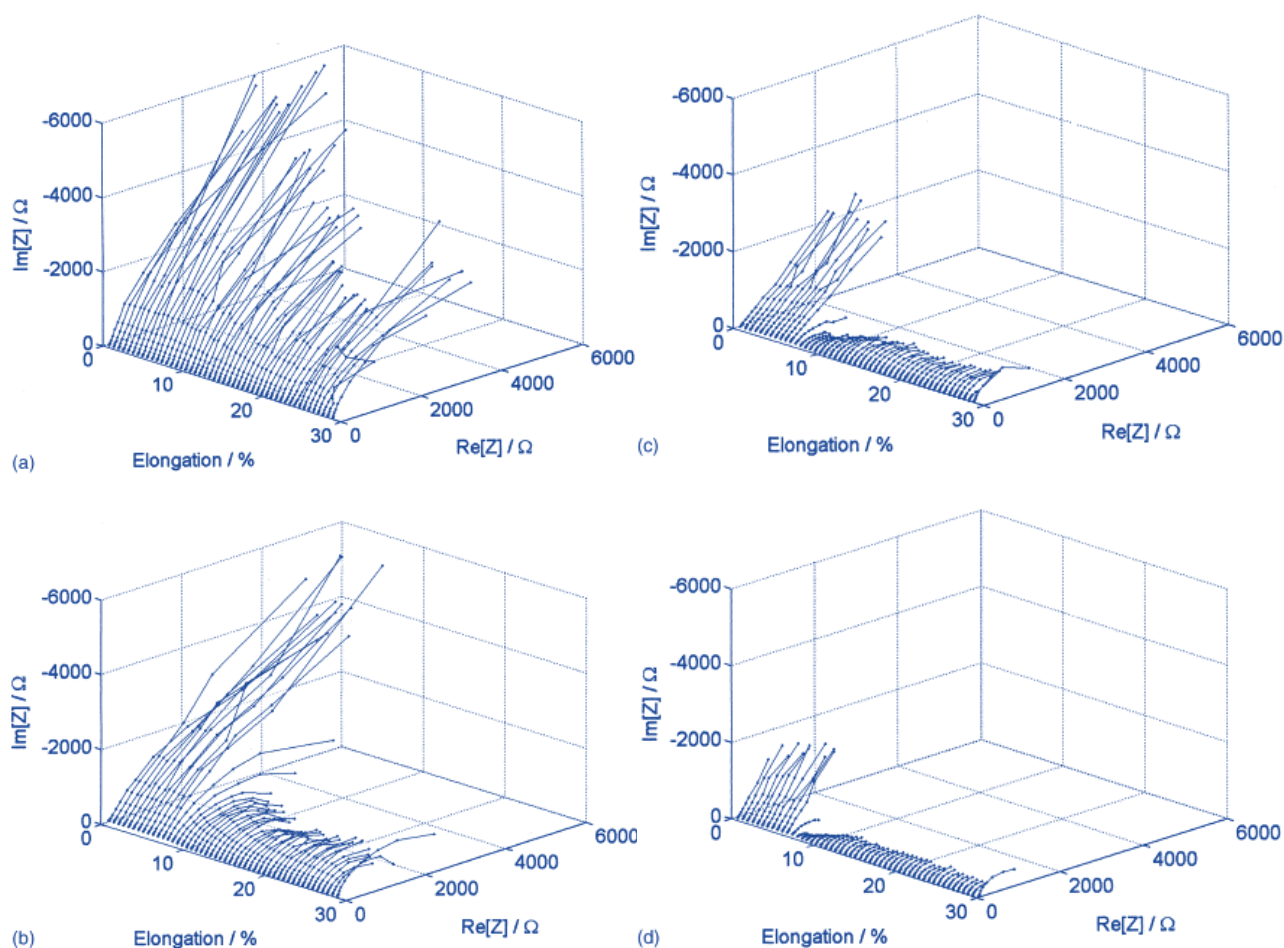


Fig. 5-16. Diagramy impedancyjne wyznaczone w funkcji wydłużenia elektrod ze stali 304, i ustalonych potencjałów: (a)  $E = -0.300$  V, (b)  $E = -0.200$  V, (c)  $E = -0.150$  V, (d)  $E = 0.000$  V.

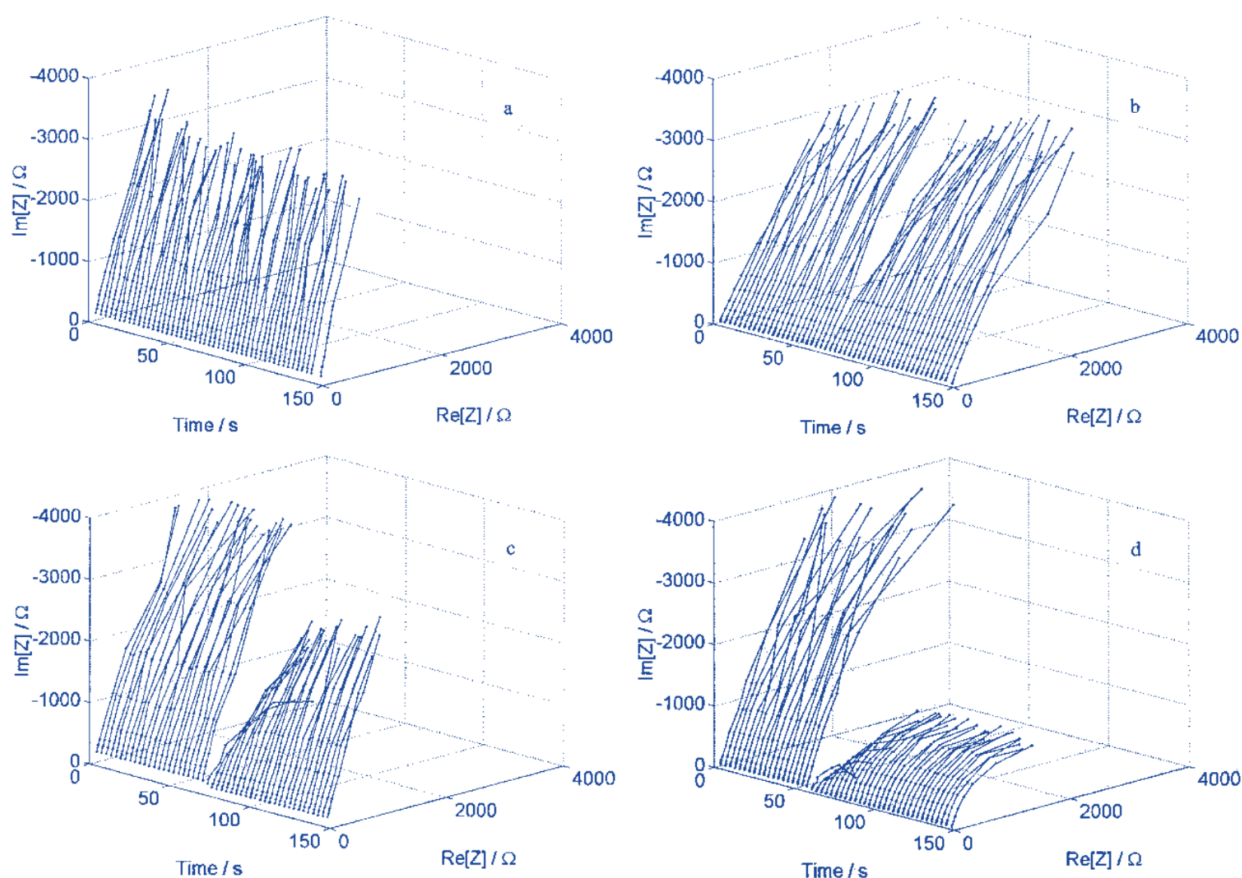
Zjawisko pęknięcia warstwy pasywnej pod wpływem naprężeń rozciągających można ocenić za pomocą dynamicznej spektroskopii impedancji elektrochemicznej. Klasyczne techniki impedancji nie dawałyby precyzyjnych wyników dotyczących tej

dynamiki, ponieważ takie procesy elektrochemiczne zachodzą zbyt szybko. Spektrogramy impedancyjne uzyskane z pomiarów w funkcji wydłużenia rys. 5-16. obrazują dwa obszary. Widma w pierwszym obszarze odnoszą się do stanu pasywnego i mają charakter dyfuzyjny (linie proste), podczas gdy pozostałe odzwierciedlają stan aktywny badanej stali nierdzewnej (półkola). Ponadto te dwa obszary widm impedancji są dobrze skorelowane z naprężeniami rozciągającymi (patrz rys. 5-14). Widma te odzwierciedlają przejście z obszaru pasywnego do aktywnego dla badanych próbek.

Szczegółowa analiza procesów zachodzących wewnątrz warstwy pasywnej jest możliwa przy użyciu odpowiedniego okna analizującego i odpowiedniego zakresu częstotliwości pomiarowych. Moment pęknięcia warstwy pasywnej można zaobserwować wyraźnie. Zmiana rezystancji przeniesienia ładunku warstwy pasywnej jednoznacznie definiuje dynamikę pęknięcia warstwy pasywnej



Eksperyment naprężeniowy przeprowadzono w innej konfiguracji. Nałożono stałą wartość naprężenia 380 MPa i obserwowano zmiany warstwy pasywnej dla różnych nałożonych potencjałów elektrodowych. Po odfiltrowaniu prądu stałego zmiany impedancji w funkcji czasu przedstawiono na rys. 5-17.


Jesteśmy prekursorami badań impedancyjnych szybkich, niestacjonarnych procesów korozyjnych, w tym procesów wymuszonych oddziaływaniami mechanicznymi

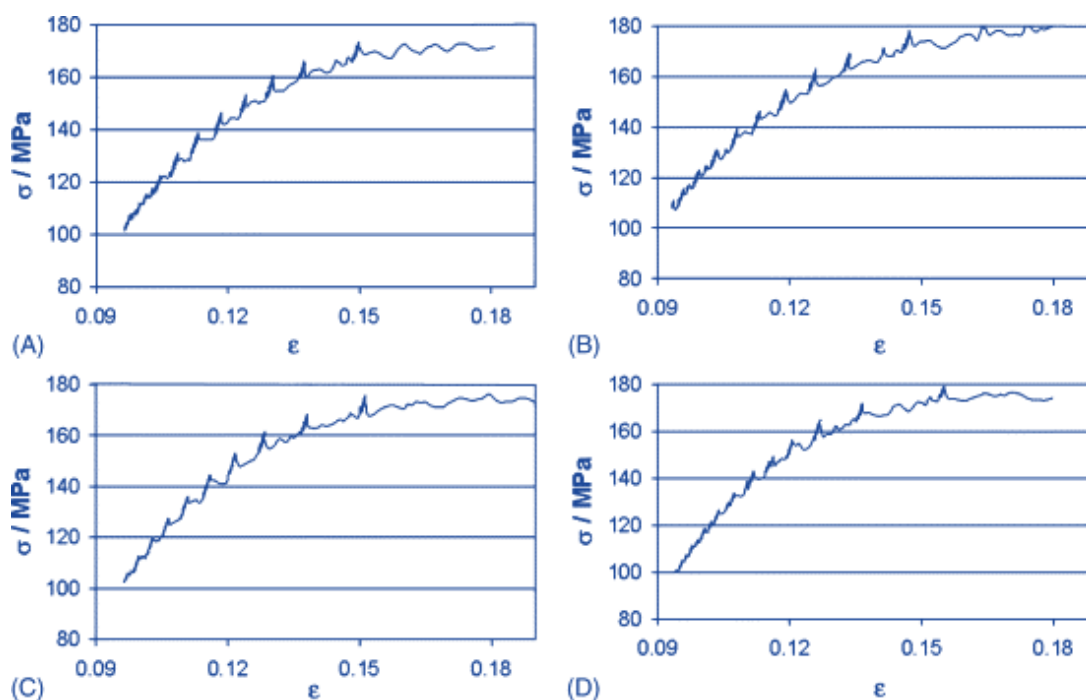


Rys. 5-17. Zmiany impedancji w funkcji czasu próbek naprężonych wykonanych ze stali 304, A)  $E = -0.300 \text{ V}$ ; b)  $E = -0.200 \text{ V}$ , C)  $E = -0.150 \text{ V}$ , D)  $E = -0.000 \text{ V}$

Wyraźnie uwidacznia się zależność czasu pęknięcia warstwy pasywnej od przyłożonego potencjału. Kwestia pęknięcia warstw pasywnych szczegółowo dyskutowana była w pracach [K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Arutunow, Detection of stress corrosion cracking dynamics by dynamic electrochemical impedance Spectroscopy, Corrosion Engineering, Science and Technology, The](#)

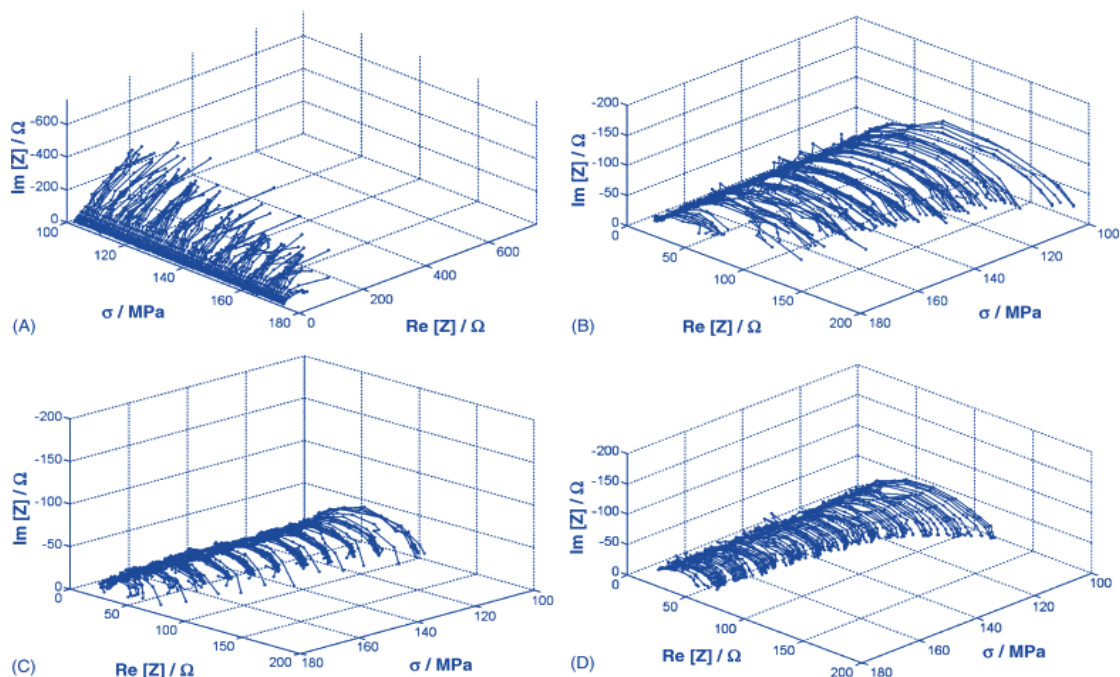
*International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*, Volume 39, Pages 255-260 November 2013;  K. Darowicki, A. Arutunow, J. Orlikowski, *Dynamic electrochemical impedance spectroscopy measurements of passive layer cracking under static tensile stresses*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Volume 8, Issue 6, Pages 352 – 359 May 2004;  K. Darowicki, A. Arutunow, J. Orlikowski, *Analysis of electrochemical parameters in time domain during the passive layer cracking occurring on the 304L stainless steel in chlorides solution under tensile stresses*, *Electrochimica Acta*, Volume 49, Issue 28, Pages 5069 - 50781 November 2004. Zakresy czasowe oraz zakresy względnych wydłużeń dla przejścia ze stanu pasywnego do aktywnego podczas procesu pęknięcia zostały skutecznie ustalone. Wyznaczono zmiany impedancji w tych zakresach. Określono zmiany rezystancji przeniesienia ładunku oraz pojemności podwójnej warstwy elektrycznej. Wykazano istotny wpływ naprężeń rozciągających i potencjału na zmiany impedancji i parametrów elektrochemicznych układu w dziedzinie czasu.

Efekt Portevin-LeChatelier (PLC) ujawnia się na zależnościach naprężenie-wydłużenie jako ząbkowanie spowodowane obciążeniem lub jako nagłe wydłużenie podczas odkształcania plastycznego wielu stopów. Na efekt ten wpływa temperatura, szybkość odkształcania i wstępna obróbka. Jest to najbardziej oczywisty przykład niestabilności plastycznej stopów. Teoretyczne podstawy efektu PLC zostały opracowane przez Cottrela. Zjawisko to było i jest szeroko badane. Naszym celem było zbadanie tego zjawiska w warunkach elektrochemicznych. Innymi słowy chcieliśmy wykryć powierzchniowy efekt Portevin-Le Chatelier. Nasze badania tak jak poprzednie były oryginalne i nigdy wcześniej nie analizowane. Na rys.5-18 przedstawiamy efekt ząbkowania wyznaczony dla stopu aluminium A9 5251. Elektroda poddana oddziaływaniom mechanicznym jednocześnie była analizowana impedancyjnie  K. Darowicki, J. Orlikowski, *Impedance analysis of Portevin-Le Chatelier effect on aluminium alloy*, *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 12, 10 March 2007, Pages 4043-4052.



Rys. 5-18. Zależności  $\epsilon = \epsilon(\sigma)$  wyznaczone dla stopu A9 5251 w buforze boranowym z dodatkiem 2 mM NaCl dla różnych potencjałów elektrodowych, A)  $E = -0,725 V$ , B)  $E = -0,700 V$ , C)  $E = -0,660 V$  i D)  $E = -0,590 V$ . Częstotliwość próbkowania  $f_s = 50 kHz$ , szybkość odkształcania  $d\epsilon/dt = 5 \times 10^{-3} s^{-1}$ .

Efekt PLC jest procesem niestacjonarnym, oscylacyjnym, dlatego zastosowano dynamiczną wersję spektroskopii impedancji elektrochemicznej. Rys. 5-19 przedstawiamy zmiany impedancji elektrody jako funkcję odkształcenia dla różnych potencjałów elektrody.



Rys. 5-19. Zależność  $\varepsilon = \varepsilon(\sigma)$  określona dla stopu A9 5251 w buforze boranowym z dodatkiem 2 mM NaCl dla różnych potencjałów elektrodowych (A)  $E = -0,725 V$ , (B)  $E = -0,700 V$ , (C)  $E = -0,660 V$  i (D)  $E = -0,590 V$ . Częstotliwość próbkowania  $f_s = 50 kHz$ , szybkość odkształcania  $d\varepsilon/dt = 5 \times 10^{-3} s^{-1}$ .

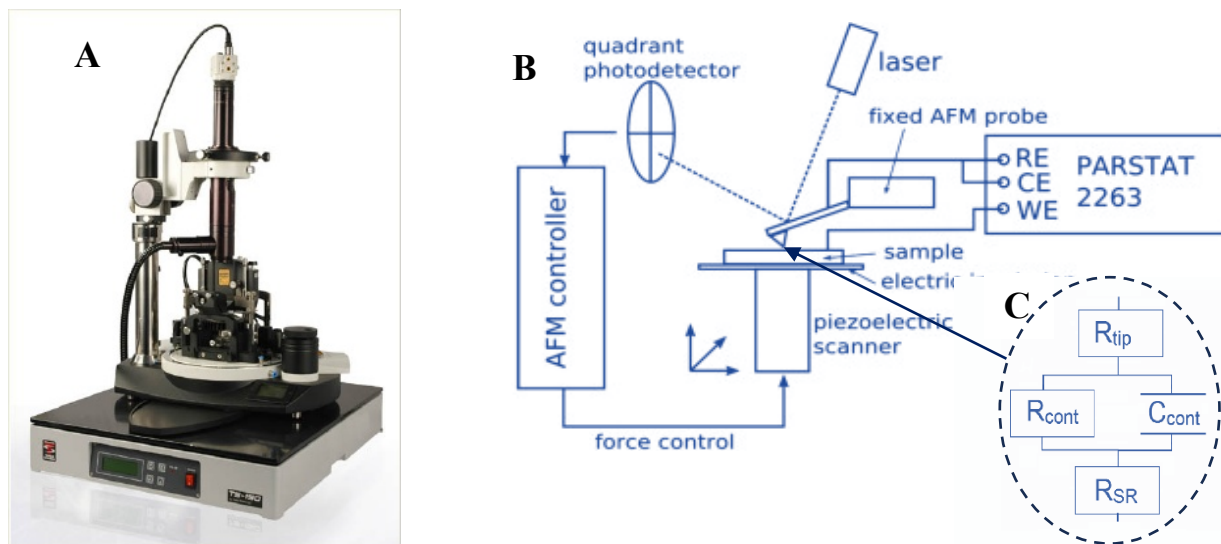
Analiza zmian prądu stałego, uzyskanych przez filtrację z rejestrów DEIS dla różnych poziomów polaryzacji anodowej, wykazała, że oscylacje zarówno prądu, jak i odkształcenia występowały przy identycznych wartościach naprężenia. Można zatem stwierdzić, że kompozycje składowych harmonicznych efektu PLC dla różnych potencjałów są identyczne. Oznacza to, że mechaniczny efekt PLC nie jest związany z warunkami elektrochemicznymi występującymi na powierzchni próbek. Badania wykazały, że elektrochemiczny, powierzchniowy efekt PLC jest związany zarówno z warunkami mechanicznymi, jak i poziomem polaryzacji anodowej. Proces ten jest wieloetapowy, jego przebieg i forma są funkcjami naprężenia. Czynnikiem warunkującym wystąpienie elektrochemicznego, powierzchniowego efektu PLC jest dynamika przejścia ze stanu pasywnego do stanu aktywnego i odwrotnie.

**Naszym osiągnięciem jest odwzorowanie impedancyjne efektu Portevin-LeChatelier**

Poza korozją naprężeniową i korozją wżerową technika DEIS skutecznie wykorzystana była w badaniach korozji międzykrystalicznej [i](#) A. Arutunow, K. Darowicki, *DEIS evaluation of the relative effective surface area of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion, Electrochimica Acta, Volume 54, Issue 3, Pages 1034 - 10411 January 2009*, [i](#) A. Arutunow, K. Darowicki, *Impact of sensitization on dissolution process of AISI 304 stainless steel during intergranular corrosion evaluated using DEIS technique, Journal of Solid State Electrochemistry, Volume 13, Issue 11, Pages 1687 - 1694 November 2009*. Badaliśmy zjawiska kawitacyjne [i](#) J. Ryl, P. Slepski, K. Darowicki, *Evaluation of cavitation erosion-corrosion degradation of mild steel by means of dynamic impedance spectroscopy in galvanostatic mode, Corrosion Science, Volume 53, Issue 5, Pages 1873 - 1879 May 2011*; [i](#) J. Ryl, K. Darowicki, *Impedance monitoring of carbon steel cavitation erosion under the influence of corrosive factors, Journal of the Electrochemical Society, Volume 155, Issue 4, Pages P44-P49, 2008*. Technika DEIS badano nie tylko korozję wżerową i naprężeniową stali nierdzewnych, ale także korozję wżerową i naprężeniową stopów aluminium i magnezu [i](#) K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Zielinski, *Investigation of changes in the type B PLC effect of Al-Mg-Cu type alloy for inski strain rates, Materials Science and Engineering: A Volume 496, Issue 1-2, Pages 478 - 4825 November 2008*; [i](#) S. Krakowiak, K. Darowicki, *Electrochemical and acoustic emission studies of aluminum pitting Corrosion, Journal of Solid State Electrochemistry, Volume 13, Issue 11, Pages 1653 - 1657 November 2009*, [i](#) J. Orlikowski, K. Darowicki, *Investigations of pitting corrosion of magnesium by means of DEIS and acoustic emission, Electrochimica Acta Volume 56, Issue 23, Pages 7880 - 788430 September 2011*; [i](#) J. Orlikowski, J. Ryl, S. Krakowiak, K. Darowicki, *Instantaneous impedance monitoring of aluminum alloy 7075 corrosion in borate buffer with admixed chloride ions, Corrosion, Volume 71, Issue 7, Pages 828 - 8381 July 2015*. Metodą DEIS badane były własności półprzewodnikowe [i](#) K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Slepski, *Selection of measurement frequency in Mott-Schottky analysis of passive layer on nickel, Electrochimica Acta, Volume 51, Issue 11, 15 February 2006, Pages 2204-2208*.

## 5.6. Mapowanie impedancyjne powierzchni

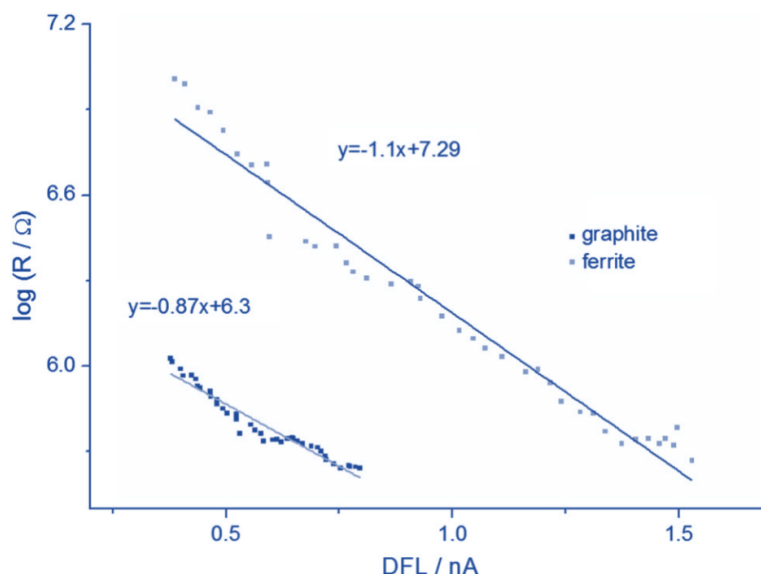
Mikroskopia sił atomowych (AFM) jest techniką stosowaną w analizie powierzchni, niekoniecznie metalicznych. Technika AFM dostarcza jakościowych, jak i ilościowych informacji na temat wielu właściwości fizycznych, w tym rozmiaru, morfologii, tekstury powierzchni i chropowatości. Skanowanie przeprowadza się zwykle na obszarach do 100  $\mu\text{m}$ . AFM zapewnia wysoką rozdzielczość i wizualizację 3D. Zazwyczaj instrumenty AFM mają rozdzielczość pionową mniejszą niż 0,1 nm i rozdzielczość X-Y około 1 nm. Na fot.5-20A przedstawiony jest mikroskop AFM oraz schemat jego działania rys. 5-20B



Fot. 5-20. A) Obraz mikroskopu AFM NTEGRA Aura (NT-MDT), B) Schemat działania mikroskopu AFM, C) Elektryczny schemat kontaktu tip-powierzchnia,  $R_{tip}$  – rezystancja tipu,  $R_{cont}$  – rezystancja kontaktu,  $C_{cont}$  – pojemność kontaktu,  $R_{SR}$  – rezystancja rozproszenia

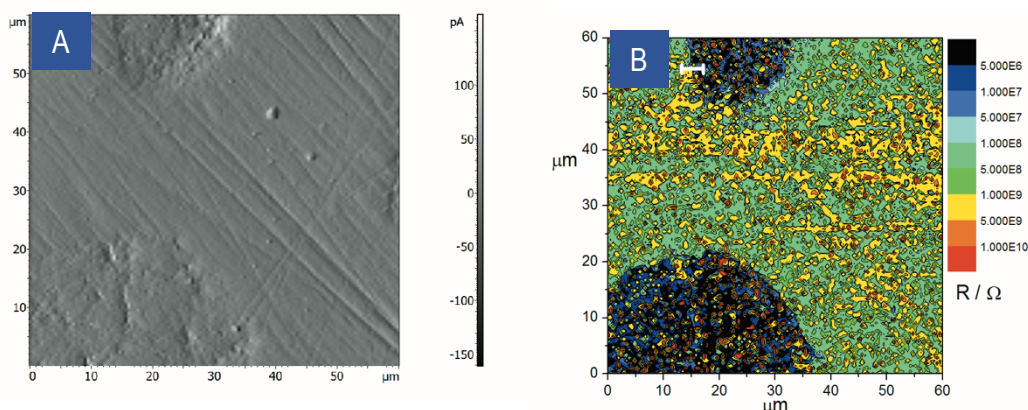
AFM to rodzaj profilometru, sondą skanującą jest tip wykonany z odpowiedniego materiału i odpowiednio ukształtowany w formie ostrza. Ruch tipu dół/góra związany jest profilem skanowanej powierzchni. W ten sposób odzwierciedla się jej morfologia. W naszym rozwiązaniu pomiędzy poruszającym się tipem a analizowaną powierzchnią nałożona została paczka elementarnych sygnałów sinusoidalnych [❶ K. Darowicki, A. Zieliński, K.J. Kurzydłowski, Application of dynamic impedance spectroscopy to atomic force microscopy, Science and Technology of Advanced Materials, Volume 9, Number 4, November 2008;](#) [❷ A Zieliński, K. Darowicki, Implementation and validation of multisinusoidal, fast impedance measurements in atomic force microscope contact mode, Microscopy and Microanalysis, Volume 20, Issue 3, Pages 974 - 981 June 2014;](#) [❸ A. Zielinski, J. Ryl, L. Burczyk, K. Darowicki, Local impedance imaging of boron-doped polycrystalline diamond thin films, Applied Physics Letters, Open Access Volume 105, Issue 1329 September 2014 Article number 131908.](#)

Warunkiem takiej realizacji jest przewodnictwo prądu przez materiał tipu. W ten sposób otrzymano zmiany impedancji w funkcja położenia tipu. W warunkach skanowania, wyznaczana jest impedancja, której widmo przypisywane jest każdemu pikselowi skanowanej powierzchni. Lokalizowane pomiary impedancji zapewniają przegląd elektromechanicznych właściwości powierzchni materiałów, co jest niezbędne w wielu obszarach badawczych. Jesteśmy głęboko przekonani, że lokalne pomiary impedancji w trybie kontaktowym AFM powinny być zawsze uzupełniane o krzywe impedancji/rezystancji DFL. W trybie kontaktowym sygnał DFL jest używany jako parametr charakteryzujący siłę oddziaływania między końcówką a powierzchnią. Istnieje liniowa zależność między wartością DFL a siłą [❹ M. T. Tobiszewski, A. Arutunow, K. Darowicki, Application of Dynamic Impedance Spectroscopy to Scanning Probe Microscopy, Microscopy & Microanalysis, Volume, 20, Pages 582–585, 2014.](#)



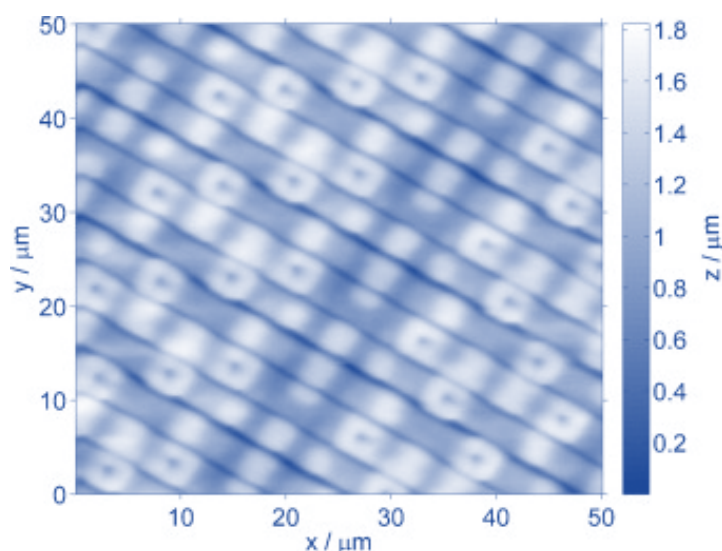
Rys. 5-21. Przykładowe zależności logarytmu rezystancji rozpraszania od siły nacisku wyznaczone dla grafitu i ferrytu.

Ekstrapolacja krzywych do siły  $F = 0$  ( $DFL = 0$ ) daje wyniki dla nieodkształconej powierzchni, gdy wierzchołek początkowo styka się z powierzchnią. Powyższe pozwala na dokładniejsze i unikalne porównanie właściwości elektromechanicznych dla każdej fazy [M. Tobiszewski, A. Zielinski, K. Darowicki, \*Dynamic nanoimpedance characterization of the atomic force microscope tip-surface contact, Microscopy and Microanalysis, Open Access, Volume 20, Issue 1, Pages 72 – 77c February 2014.\*](#) Ponadto przedstawiona tutaj metodologia stanowi dobry punkt wyjścia do pomiarów elektrochemicznej impedancji lokalnej in-situ w trybie kontaktowym AFM. Dla przykładu porównano obraz topograficzny oraz obraz zmian rezystancji kontaktu.

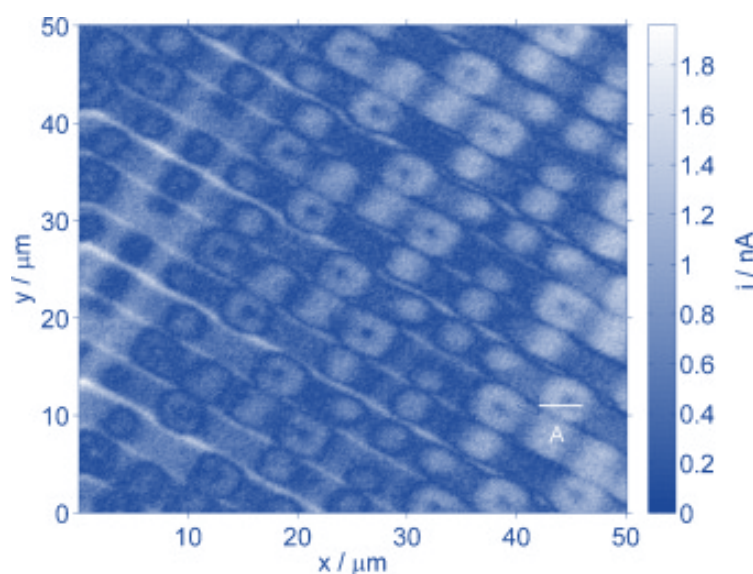


Rys. 5-22. A) Obraz topograficzny AFM próbki żelwnej, B) obraz zmian impedancji tej samej próbki

Opisana wcześniej procedura pomiarów impedancji została zastosowana do badania różnych obszarów układu mikroprocesorowego zawierającego strukturę półprzewodnikową [K. Darowicki, A. Zielinski, \*Mesoscopic impedance analysis of solid materials' Surface, Electrochimica Acta, Volume 55, Issue 26, 1 November 2010, Pages 7761-7765.\*](#) Topografia obszaru jest przedstawiona na rys. 5-23 (wysokość w pasku wyrażona w  $\mu\text{m}$ ). Istnienie kontaktu elektrycznego potwierdzono poprzez pomiary rezystancji rozproszenia. Obraz amplitudy prądu przemiennego uzyskany w trybie opisanym wcześniej w trybie obrazowania impedancji (napięcie polaryzacji 0 V, amplituda napięcia przemiennego 70 mV i punkt nastawczy 2 nA) jest przedstawiony na rys. 5-24 (prąd w pasku wyrażony w nA). Oba rysunki potwierdzają spójny, jakościowy, przestrzenny rozkład amplitudy prądu przemiennego skorelowany z topografią powierzchni.



Rys. 5-23A. Topografia obszaru półprzewodnikowego badanej próbki, wysokość na pasku kolorów wyrażona w  $\mu\text{m}$ . Tryb kontaktowy, punkt nastawy siły 2 nA i szybkość skanowania 1 Hz.



Rys. 5-23B. Obraz amplitudy prądu przemiennego uzyskany dla regionu przedstawionego na rys. 5-23A. (Napięcie polaryzacji 0 V, amplituda napięcia przemiennego 70 mV, częstotliwość sondowania 1 kHz, punkt nastawy 2 nA i natężenie prądu w pasku koloru wyrażony w nA.

### Impedancyjne skanowanie w trybie AFM to nasza koncepcja obrazowania powierzchni

Różne tryby pomiarów AFM są realizowane w praktyce. Natomiast, spektroskopia impedancyjna jest podstawową metodą określania właściwości elektrycznych materiałów. Połączenie obu technik stwarza możliwość rozróżnienia faz stopowych [i](#) A. Arutunow, M. T. Tobiszewski, K. Darowicki, *Electrical and mechanical characterization of two-phase alloys by means of scanning probe microscopy in dynamic impedance spectroscopy mode*, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 619, 15 January 2015, Pages 172-176.

Na poniższym diagramie przedstawiono zmiany impedancji wyznaczone dla fazy ferrytowej i fazy austenitycznej stali duplex 2205

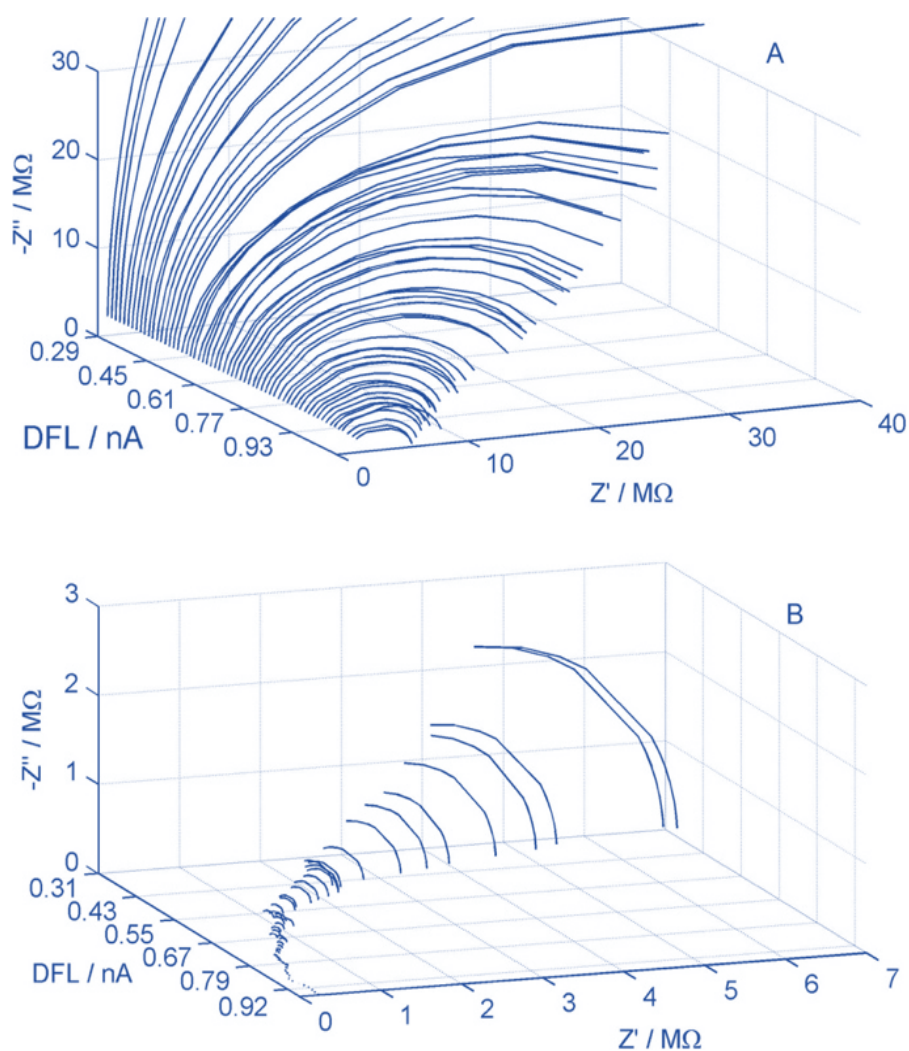
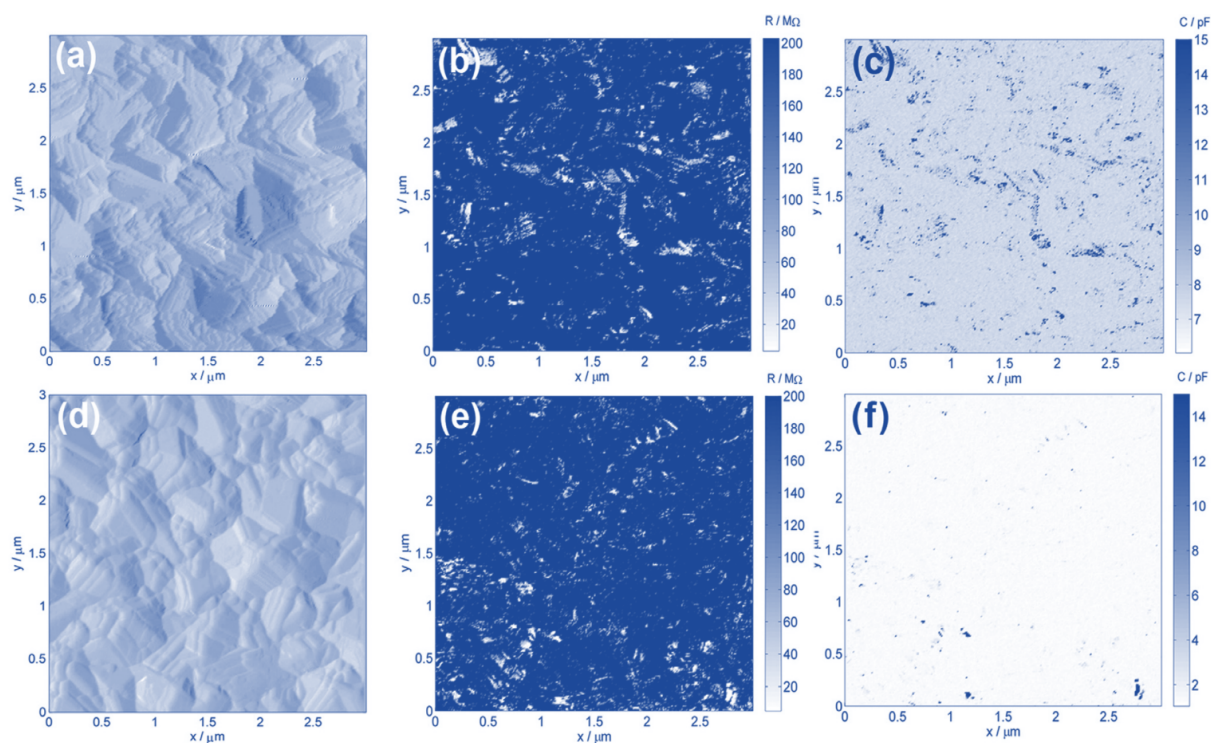


Fig. 5-25. Przykładowe lokalne widma impedancyjne wyznaczone dla stali duplex 2205, A) faza austenityczna, B) faza ferrytyczna.

Porównanie diagramów impedancyjnych w funkcji siły nacisku typu na powierzchnię wskazuje, na możliwość szybkiego rozróżnienia fazy austenitycznej i fazy ferrytycznej [📄](#) K. Darowicki, A. Zieliński, *Application of multisine nanoscale impedance microscopy to heterogeneous alloy surface investigations*, *Surface and Interface Analysis*, Volume 47, Issue 12, Pages 1109 – 1113 December 2015.

Jak już wykazaliśmy pomiary impedancyjne kontaktowe wykonywane z wykorzystaniem pozycjonowania w skali submikronowej, za pomocą AFM, stanowią obiecującą metodologię diagnostyczną we współczesnej technologii materiałowej [📄](#) A. Zieliński, M. Cieslik, M. Sobaszek, R. Bogdanowicz, K. Darowicki, J. Ryl, *Multifrequency nanoscale impedance microscopy (m-NIM): A novel approach towards detection of selective and subtle modifications on the surface of polycrystalline boron-doped diamond electrodes*, *Ultramicroscopy*, Volume 199 Pages 34-45, February 2019.

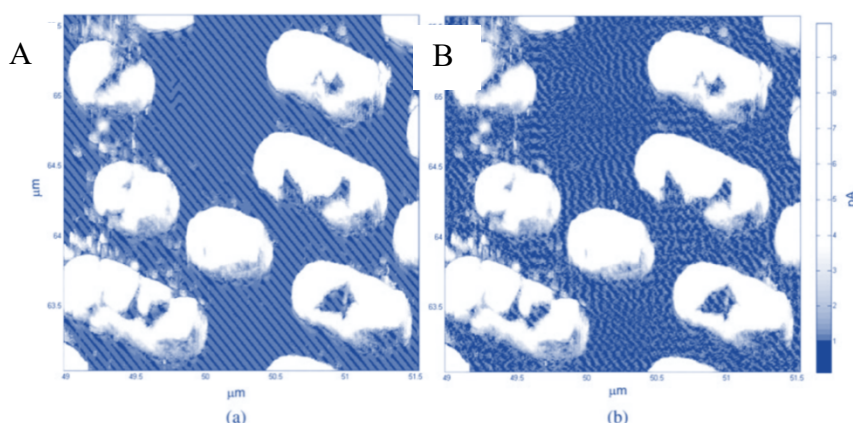
Metoda skanowania impedancyjnego jest użyteczna w badaniach warstw węglowych oraz ich modyfikacji. Poza obrazem zmian rezystancji możliwe jest wyznaczenie mapy pojemności kontaktu.



Rys. 5-26. Obrazy warstw OT-BDT po elektrochemicznym utlenieniu uzyskane dwóch różnych szybkości skanowania, (a-c) 0,1Hz, (d-f) 1 Hz. Obrazy A-D) to mikrografie konturowe AFM. Obrazy (b-e) to rozkłady rezystancji. Obrazy (c-f) to rozkłady pojemności elektrycznej.

Pomiary nanoimpedancyjne w trybie AFM pozwalają na precyzyjną analizę subtelných zmian lokalnych właściwości elektrycznych w skali submikroskopowej. Podstawową zaletą naszego podejścia jest możliwość uzyskania rozszerzonych informacji o naturze elektrycznej powierzchni. Skany nanoimpedancyjne uzyskiwane w trybie AFM bardzo często ujawniają niepożądane efekty typu “rostering”. Usunięcie tego efektu wymagało opracowania skutecznego algorytmu identyfikacji i ograniczenia oddziaływania kilku harmonicznych [M. Kiwliszo, J. Smulko, K. Darowicki, A. Zielinski, Improving AFM Images with Harmonic Interference by Spectral Analysis, Microscopy & Microanalysis, Volume 18, Pages 186–195, 2012.](#)

Najbardziej skutecznym algorytmem, był ten polegający na wykorzystaniu transformacji Fouriera w celu usunięcia brzegowych zniekształceń w kolejnych kolumnach i wierszach zapisanego obrazu. Inne algorytmy okazały się mniej skuteczne. Na poniższym rys. 5-27 przedstawiono efekt naszej modyfikacji.




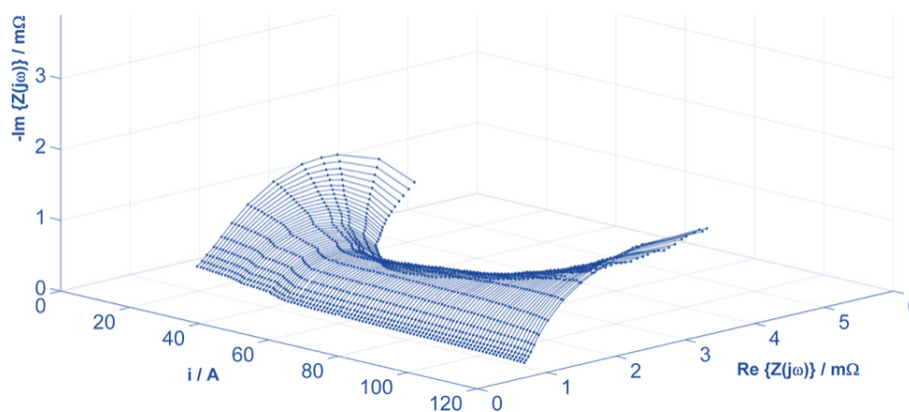
Rys. 5-27. A) Obraz nano-impedancyjny uzyskany w trybie AFM, B) Obraz nano-impedancyjny po zastosowaniu opracowanego algorytmu

Na rys. 5-27A wyraźnie widoczna jest siatka wskazująca na regularną budowę analizowanego materiału. Wykorzystanie algorytmu korygującego rys. 5-27B uświadamia, że jest to efekt cyfrowego przetwarzania obrazu.

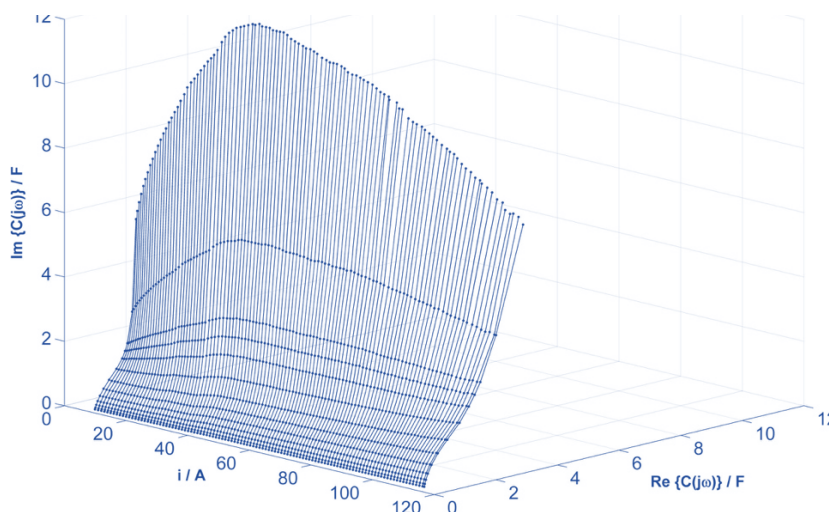
### 5.7. Impedancyjna analiza ogniw paliwowych i ogniw elektrochemicznych

Ogniwa paliwowe stosowane są w wielu sektorach, w tym: w transporcie, budownictwie i jako magazyny energii, w elektrowniach, pojazdach itp. W porównaniu z konwencjonalnymi technologiami opartymi na spalaniu, ogniwa paliwowe mają kilka zalet. Mogą pracować z większą wydajnością niż silniki spalinowe i mogą przekształcać energię chemiczną w paliwie bezpośrednio w energię elektryczną ze sprawnością przekraczającą 60%. Ogniwa paliwowe mają niższą lub zerową emisję w porównaniu z silnikami spalinowymi. Wodorowe ogniwa emitują tylko wodę, rozwiązując krytyczne problemy klimatyczne, ponieważ nie emitują dwutlenku węgla. Nie ma również zanieczyszczeń powietrza, które tworzą smog i powodują problemy zdrowotne w miejscu działania. Ogniwa paliwowe są ciche podczas pracy, ponieważ mają niewiele ruchomych części. Niebagatelną kwestią są także zasoby wodoru, to sprawia, że w niedalekiej przyszłości ogniwa paliwowe staną się jednym z głównych źródeł energii.

Badanie ogniw paliwowych oraz monitorowanie ich pracy stało się jednym z wyzwań. Doskonale rezultaty dało zaimplementowanie DEIS do oceny stanu i efektywności pracy ogniw paliwowych  K. Darowicki, E. Janicka, M. Mieliniczek, L. Gawel, J. Mitzel, J. Hunger, *The influence of dynamic load changes on temporary impedance in hydrogen fuel cells, selection and validation of the electrical equivalent circuit, Applied Energy, Volume 251, 1 October 2019, 113396.*

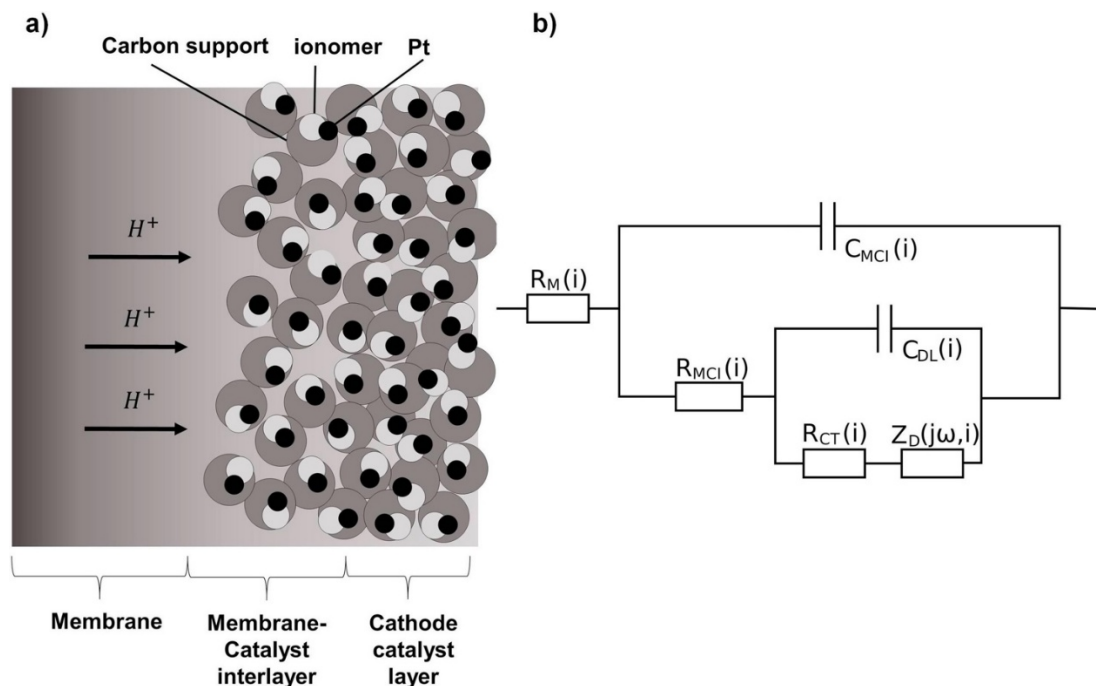


Rys. 5-28A. Impedancjogram ogniwa paliwowego PEM uzyskany w trybie galwanodynamicznym. Powierzchnia geometryczna  $S = 96 \text{ cm}^2$ , szybkość zmiany obciążenia prądem  $di/dt=50\text{mAs}^{-1}$ , zakres częstotliwości pomiarowych od 5Hz do 1123Hz.



Rys. 5-28B. Złożony diagram pojemnościowy dla ogniwa paliwowego PEM uzyskany w trybie galwanodynamicznym. Powierzchnia geometryczna  $S = 96 \text{ cm}^2$ , szybkość zmiany obciążenia prądowego  $di/dt = 50 \text{ mAs}^{-1}$ , zakres częstotliwości pomiarowych od 5Hz do 1123Hz.


Pomiary DEIS umożliwiły wyznaczenie zakresu prądów, którym odpowiada minimum impedancji i maksimum pojemności zespolonej. Szczegółowa analiza uzyskanego spektrogramu impedancyjnego pozwoliła ustalić elektryczny schemat zastępczy reprezentujący anodę ogniwa paliowego rys. 5-29B.

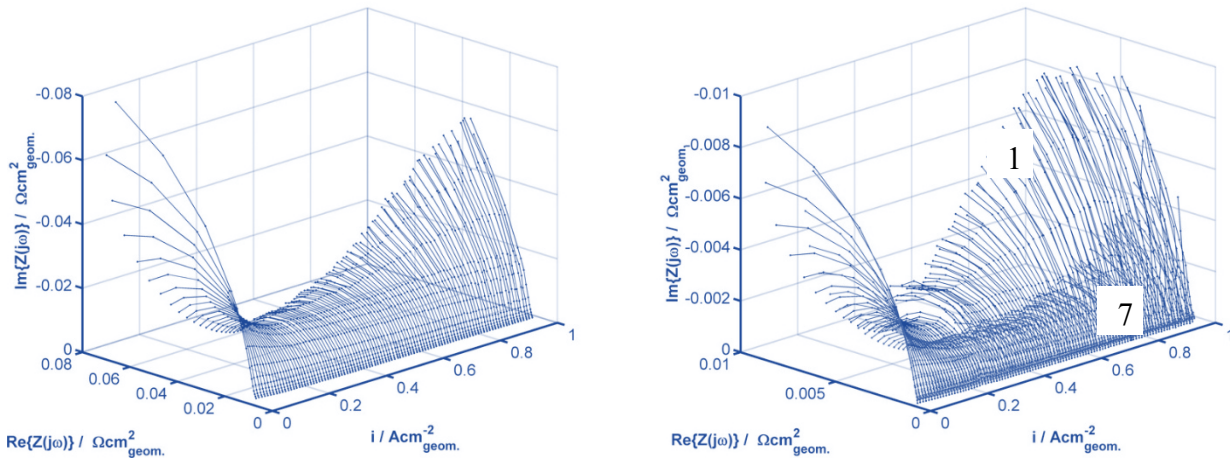


Rys. 5-29. A) Schemat przekroju katodowej części MEA, B) Elektryczny obwód zastępczy zastosowany do analizy widm impedancji chwilowej,  $R_M(i)$  – rezystancja membrany,  $R_{MCI}(i)$  - rezystancja międzywarstwy,  $R_{CT}(i)$  - rezystancja przeniesienia ładunku,  $Z_D(j\omega, i)$  - impedancja elementu opisującego dyfuzję w warstwie o skończonej grubości,  $C_{MCI}(i)$  - pojemność warstwy katalizatora,  $C_{DL}(i)$  pojemność podwójnej warstwy elektrycznej.

Widma pojemności zespolonej ujawniają istnienie dwóch pojemności. W niskim zakresie częstotliwości granicznych widma pojemności zespolonej zmierzają do nieskończoności. Obciążenie prądem stałym ma silny wpływ na kształt widm pojemności zespolonej. Widma przyjmują stosunkowo wysokie wartości dla optymalnego zakresu prądu stałego.


Połączenie pomiarów prądu stałego i przemiennego nie tylko zapewnia weryfikację kompletności i dokładności wyników impedancji, ale co ważniejsze, pozwala uzyskać chwilowe widma impedancji w funkcji prądu. Pozwoliło to na opis wpływu procesów zachodzących w ogniwie paliwowym na jego działanie i przy zmieniającym się obciążeniu prądowym. Przedstawione zależności parametrów obwodu równoważnego w stosunku do prądu dały kompleksową charakterystykę impedancji działania ogniwa paliowego z membraną wymiany protonów. Zakres prądu jest optymalny, gdy rezystancja transferu ładunku i oporu dyfuzyjnego osiągają minimum. Wynika to z faktu, że te procesy elektrochemiczne zachodzą z najmniejszymi przeszkodami. Dla tego samego zakresu prądu obserwuje się również lokalne maksimum wartości pojemności. Ponadto przedstawiliśmy możliwość oceny zmian grubości warstwy dyfuzyjnej w zależności od wielkości generowanej energii. Nie jest możliwe szybkie określenie optymalnych warunków prądowych przy użyciu klasycznych pomiarów impedancji. Przedstawiona metodologia dynamicznej spektroskopii impedancji elektrochemicznej pozwala na uzyskanie wiarygodnych wyników w dynamicznych warunkach pracy. Umożliwia to wykorzystanie tej metody jako narzędzia online do monitorowania i diagnostyki ogniwa paliowego podczas pracy. Pomiar impedancji dynamicznej może być również z powodzeniem stosowany jako pomocne narzędzie w procesie projektowania ogniw paliwowych.

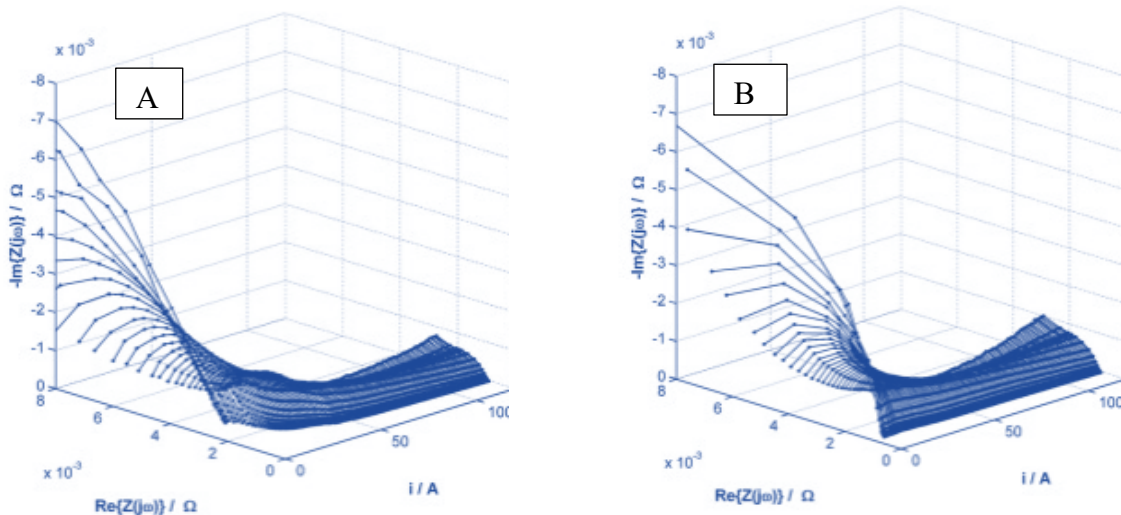
Efektywność pracy całego stosu ogniw paliwowych uzależniona jest od efektywności poszczególnych elementarnych ogniw. Zatem niezwykle ważnym jest możliwość jednoczesnej charakterystyki wszystkich celek w stosie  *K. Darowicki, E. Janicka, M. Mielniczek, A. Zielinski, L. Gawel, J. Mitzel, J. Hunger, Implementation of DEIS for reliable fault monitoring and detection in PEMFC single cells and stacks, Electrochimica Acta, Volume 292, 1 December 2018, Pages 383-389.*

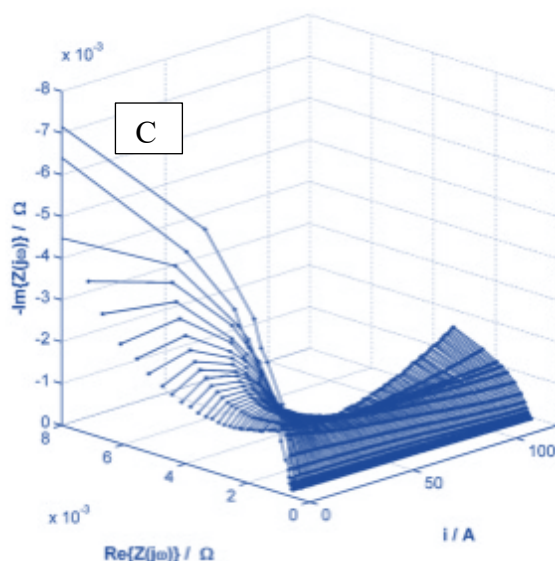


Rys. 5-30. A) Impedancjogram wyznaczony dla stosu 10 celek, B) Porównanie impedancjogramów celki nr 1 (uszkodzona) i celki nr 7 (poprawna prac). Prędkość skanowania prądowego  $di/dt = 20 \text{ mA s}^{-1}$ .

Metoda DEIS została z powodzeniem zastosowana do diagnozy ogniwa odpowiedzialnego za zmniejszoną sprawność całego stosu. Zaproponowana metoda diagnostyczna umożliwia jednocześnie uzyskanie impedancji pojedynczych ogniw i całego stosu w funkcji zmiennych parametrów pracy w układzie dynamicznym, jakim jest stos przy zmianach obciążenia elektrycznego. Zastosowanie proponowanego, preferowanego pod względem statystycznym, równoważnego obwodu pozwala na uzyskanie biblioteki danych wartości parametrów przy zmiennych warunkach pracy stosu. Umożliwia to nie tylko diagnostykę wadliwie działających celek, ale również identyfikację przyczyn awarii. Implementacja proponowanej metody dostarcza informacji, czy awaria jest odwracalna, czy też wiąże się ze złą optymalizacją warunków pracy.

Aby ogniwo paliwowe działało prawidłowo, membrana jonowymienna musi być nawodniona. Jeśli nie jest w pełni nawilżona, przewodnictwo maleje, a zatem podczas zjawiska transportu protonów zużywana jest większa energia. Natomiast, jeżeli będzie nie dostatecznie nawilżona, zasadniczo przestaje działać jako transporter protonów. Ponieważ ogniwo paliwowe wodorowe zużywa wodór i tlen do wytwarzania energii elektrycznej i wody, powstaje relatywnie dużo wody. Stwarza to problem potencjalnego zalania warstwy katalizatora. Z tych względów ocena wilgotności jest jednym z ważniejszych zadań implikujących poprawność pracy ogniwa  E. Janicka, M. Mielniczek, L. Gawel, K. Darowicki, P. Landowska. *The impact of air humidity on the operation of proton exchange membrane fuel cells determined using dynamic electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica Acta, Volume 341, 1 May 2020, 136036.*






Rys. 5-31. Impedancjogramy ogniwa paliwowego wyznaczone dla różnych wilgotności względnych A) 10%, B) 30%, C) 90%. Powierzchnia geometryczna membrany  $S = 96 \text{ cm}^2$ , szybkość zmiany obciążenia prądowego  $di/dt = 50 \text{ mA s}^{-1}$ ,

**Dynamiczna impedancyjna diagnostyka ogniw paliwowych to nasza oryginalna propozycja**

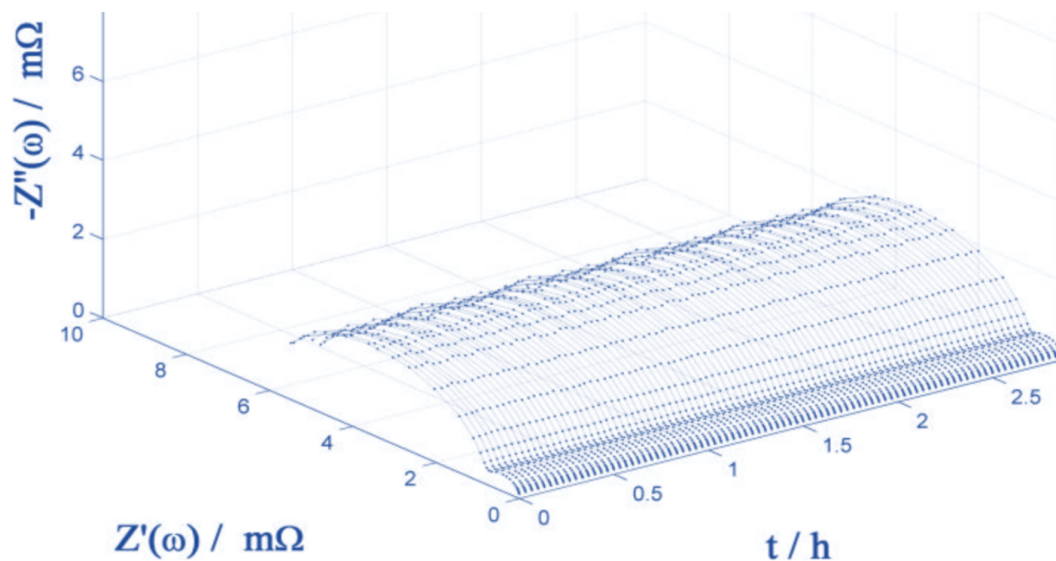
Analiza impedancjogramów w funkcji obciążenia prądowego dla różnych ustalonych poziomów wilgotności względnej zapewnia ustalenie optymalnych warunków pracy. Zaobserwowano monotoniczny spadek rezystancji przenoszenia ładunku wraz ze wzrostem prądu i wilgotności. Zmiany współczynnika Warburga są bardziej wieloaspektowe. Zależność współczynnika Warburga od prądu ma postać krzywej siodłowej. W przypadku ekstremalnie niskich prądów i niskiej wilgotności prędkość transportu jest zmniejszona, podobnie jak w przypadku wysokiej wilgotności i wysokich prądów. Przedstawiona procedura umożliwia jasny wybór optymalnej wilgotności powietrza dolotowego w zależności od ilości energii generowanej przez ogniwo. Wykazano poprzez kompleksową analizę, że aby osiągnąć najlepszą wydajność ogniwa podczas jego dynamicznej pracy, konieczne jest automatyczne dostosowywanie zmian wilgotności. Zmiany wilgotności i prądu powinny być skorelowane w celu osiągnięcia minimalnej impedancji.

- Aby zapewnić najlepszą efektywność, wartość RH dostarczanego powietrza powinna się zmieniać w zależności od bieżącego obciążenia ogniwa paliwowego.
- W przypadku niskich wartości prądu (poniżej 30 A) RH ma największy wpływ na rezystancję membrany i rezystancję międzywarstwy, a optymalną wydajność uzyskuje się przy RH powyżej 35%.
- W przypadku wyższych wartości prądu (powyżej 50 A) wilgotność powietrza ma największy wpływ na procesy dyfuzyjne, a najlepsze wyniki uzyskano przy niskiej RH poniżej 20%.

Innym, może najważniejszym parametrem decydującym o wydajności pracy ogniw paliwowych jest czystość wodoru. Specyfikacje czystości są kluczowe dla zapewnienia optymalnej wydajności sprzętu. Zaawansowane systemy oczyszczania są zazwyczaj stosowane w celu zagwarantowania czystości zgodnie z normami branżowymi, w tym SAE J2719 i ISO 14687:2019 dla jakości paliwa wodorowego. Zanieczyszczenia w paliwie wodorowym, takie jak CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, organiczne związki siarki i węgla oraz związki węgla i wodoru, a także w powietrzu, takie jak NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> i małe związki organiczne, są przenoszone wraz ze strumieniami paliwa i powietrza do anod i katod ogniwa, powodując pogorszenie wydajności, a czasami trwałe uszkodzenie zespołów elektrod membranowych. Istotne jest więc opracowanie metodyki diagnozowania stanu katody.

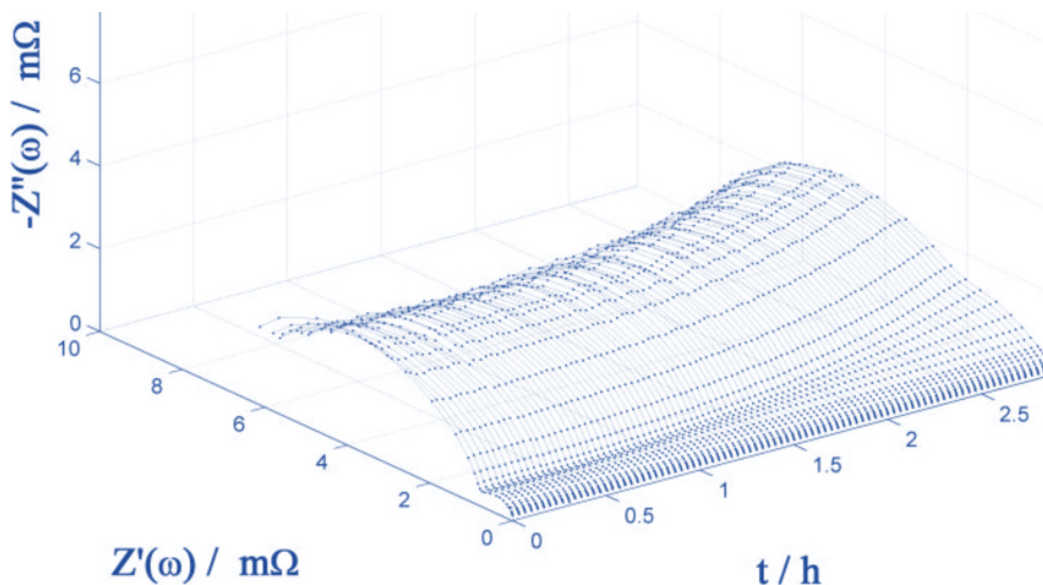
Zastosowaliśmy w tym celu opracowaną przez nas metodykę DEIS  *K. Darowicki, L. Gawel, M. Mielniczek, A. Zielinski, E. Janicka, J. Hunger, L. Jorissen, The impedance of hydrogen oxidation reaction in a proton exchange membrane fuel cell in the presence of carbon monoxide in hydrogen stream, 2020, Applied Energy, p. 115868.*

Na rys. 5-32A, przedstawiony jest impedancjogram czasowy ogniwa paliwowego, którego paliwo, wodór spełnia wymagania normowe.



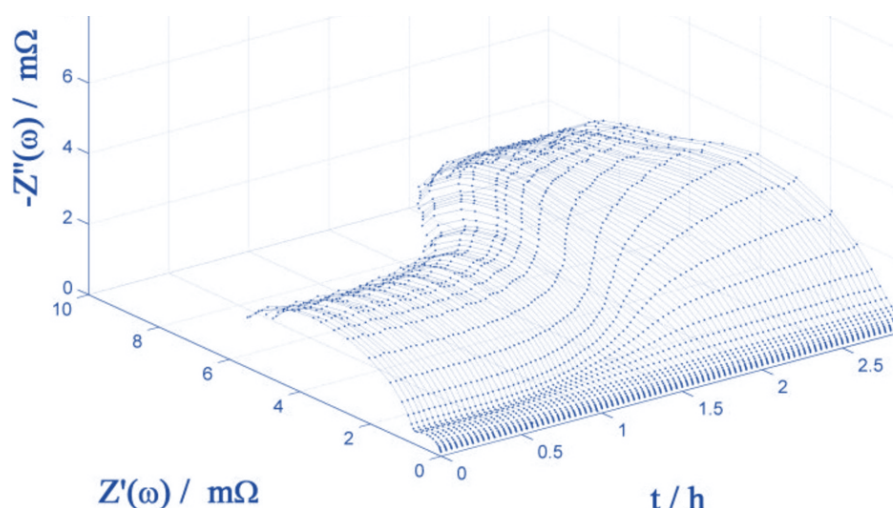
Rys. 5-32A. Chronoimpedancjogram wodorowego ogniwa paliwowego wyznaczonego dla stałej gęstości prąd  $j = 2 \text{ Acm}^2$  w nieobecności tlenku węgla  $CO$ .

Wysokoczęstotliwościowy obszar obejmuje impedancję anody. Niskoczęstotliwościowe łuki to charakterystyka katody. Widma impedancyjne nie zmieniają się w funkcji czasu, obserwowana jest stabilna praca wodorowego ogniwa paliwowego.



Rys. 5-32B. Chronoimpedancjogram wodorowego ogniwa paliwowego wyznaczonego dla stałej gęstości prąd  $j = 2 \text{ Acm}^2$  w obecności 125 ppb tlenku węgla  $CO$ .

Wprowadzenie 125 ppb  $CO$  do paliwa wodorowego spowodowało zmiany widm. Po upływie półtorej godziny, w obszarze wysokich częstotliwości nastąpiło zwiększenie impedancji. Ten efekt z całą ostrością ujawnia się dla wyższych zawartości tlenku węgla  $CO$  w wodorze.



Rys. 5-32C. Chronoimpedancjogram wodorowego ogniwa paliwowego wyznaczonego dla stałej gęstości prąd  $j = 2 \text{ Acm}^{-2}$  w obecności 250 ppb tlenu węgla  $CO$ .

Uzyskane wyniki wskazują na znaczący wpływ tlenu węgla w strumieniu wodoru na impedancję anody podczas pracy ogniwa. Tlenek węgla o stężeniu 125 ppb ma marginalny wpływ na wydajność anody. Zanieczyszczenie wodoru tlenkiem węgla o stężeniu 250 ppb lub większym ma znaczący wpływ na impedancję anody i spadek napięcia na zaciskach ogniwa. Zmiany impedancji całego ogniwa są bezpośrednio spowodowane zmianami zachodzącymi na anodzie ogniwa podczas dostarczania paliwa o różnych stężeniach tlenu węgla [i](#) *K. Darowicki, E. Janicka, M. Mielniczek, L. Gawel, An integral-differential method for impedance determination of the hydrogen oxidation process in the presence of carbon monoxide in the proton exchange membrane fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 45, Issue 51, Pages 27551 – 27562 16 October 2020.*

#### Jesteśmy prekursorami dynamicznych impedancyjnych testów ogniw paliwowych

Technika dynamicznej spektroskopii impedancji elektrochemicznej jest idealnym narzędziem do diagnozowania i monitorowania stanu ogniw paliwowych w rzeczywistych, dynamicznych warunkach pracy, nawet gdy poziom zanieczyszczenia wodorem tlenkiem węgla jest wyjątkowo niski.

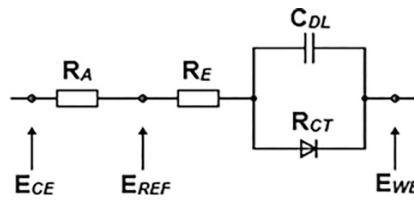
Poza badaniami ogniw paliwowych spektroskopię impedancyjną stosowaliśmy do oceny ogniw elektrochemicznych [i](#) *K. Darowicki, K. Andrearczyk, Determination of occurrence of anodic excursion peaks by dynamic electrochemical impedance spectroscopy, atomic force microscopy and cyclic voltammetry, Journal of Power Sources, Volume 189, Issue 2, Pages 988 – 993 15 April 2009;* [i](#) *P. Slepski, K. Darowicki, A. Kopczyk, K. Andrearczyk, Electrochemical impedance studies of AB<sub>5</sub>-type hydrogen storage alloy, Journal of Power Sources, Volume 195, Issue 9, Pages 2457 – 246 21 May 2010.*

#### 5.8. Analiza wielomianowa, widma różniczkowe i względne

W wyniku pomiarów EIS uzyskujemy widmo impedancyjne, które jest lokalną charakterystyką badanego procesu uzyskaną w warunkach ustalonych, niezmiennych w czasie. Pojedyncze widmo impedancyjne dostarcza nam ograniczonego ładunku informacji. Analiza pojedynczego widma sprowadza się do korelacji wyników eksperymentalnych z przejętymi zastępczymi obwodami elektrycznymi. Jako reprezentatywny obwód elektryczny wybiera się ten, którego błąd dopasowania do wyników eksperymentalnych jest najmniejszy. W praktyce istnieje duża dowolność w doborze elektrycznych schematów zastępczych, a warunki selekcji poprawnego zastępczego schematu elektrycznego też nie są jednoznaczne. Tym niemniej nieliniowa technika najmniejszych kwadratów jest bardzo cennym narzędziem do analizy złożonych dyspersji częstotliwościowych.

W metodzie DEIS otrzymuje się zespół widm impedancyjnych będących funkcją zmiennej niezależnej. Każde z pojedynczych widm można analizować odrębnie nieliniową metodą najmniejszych kwadratów i wyselekcjonowanie reprezentatywnego elektrycznego schematu zastępczego. W ten sposób uzyskuje się zależności poszczególnych parametrów układu zastępczego od zmiennej niezależnej. Opracowaliśmy odmienny, oryginalny wielomianowy sposób zapisu i analizy spektrogramów [i](#) *K. Darowicki, A. Zielinski, M. Mielniczek, E. Janicka, L. Gawel, Polynomial description of dynamic impedance spectrogram — Introduction to a new impedance analysis method, Electrochemistry Communications, Volume 129, August 2021, 107078.*

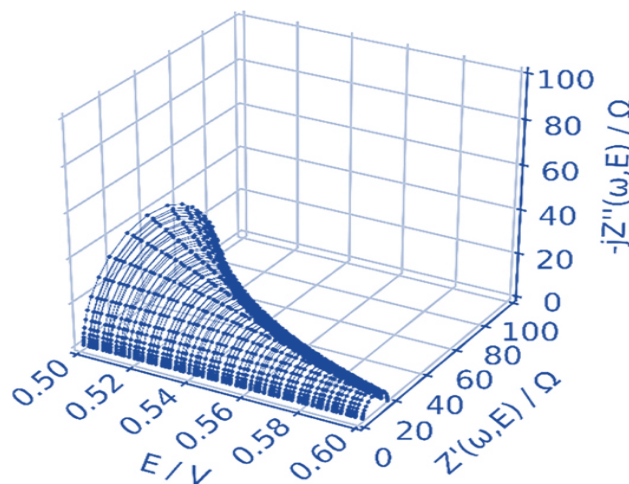
Jak zwykle w takich sytuacjach przeprowadziliśmy analizę impedancyjną modelowego elektrycznego układu



Rys. 5-33. Modelowy układ elektryczny stosowany w pomiarach impedancji dynamicznej.  $R_{CT}$  – rezystancja przenoszenia ładunku,  $C_{DL}$  – pojemność podwójnej warstwy elektrycznej,  $R_E$  – rezystancja elektrolitu.

Punkty zaznaczone na Rys. 5-33 wskazują punkty połączenia elektrod:  $E_{CE}$  – przeciwelektroda,  $E_{REF}$  – elektroda odniesienia,  $E_{WE}$  – elektroda robocza. Rezystor podłączony szeregowo został użyty jako bezpiecznik zapobiegający zwarcie elektrody referencyjnej i przeciwelektrody.

Spektrogram impedancyjny tego schematu elektrycznego przedstawiono na rys. 5-34



Rys. 5-34. Impedancjogram uzyskany metodą DEIS dla układu modelowego podczas zmian napięcia od 0,50 do 0,60 V.

Na widmach impedancyjnych punkty o tej samej częstotliwości układają się w sposób monotoniczny i formalnie można je opisać przy pomocy wielomianów. W rezultacie stworzona została formuła uzyskiwania bardziej złożonych spektrogramów [K. Darowicki, Sz. Wysmulek, A. Karólkowska, Polynomial analysis as a new way of describing dynamic impedance spectra – Differential and relative impedance spectra, Electrochemistry Communications, Open Access, Volume 150 May 2023 Article number 107476.](#)

Dla każdej i-tej częstotliwości otrzymujemy dwa wielomiany:

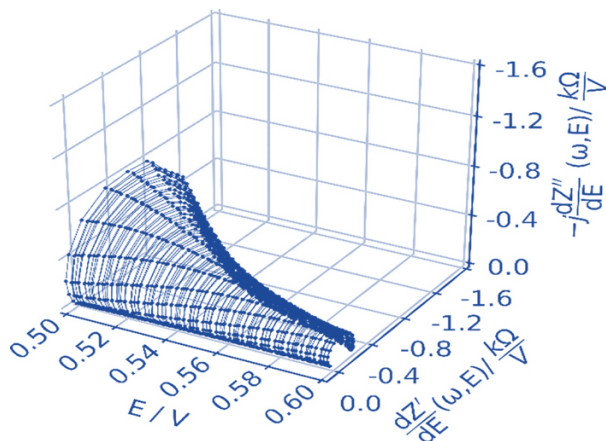
$$f_i \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Z'(f_i, x) \approx a'_1 + a'_2 x + a'_3 x^2 + \dots + a'_n x^n \\ Z''(f_i, x) \approx b''_1 + b''_2 x + b''_3 x^2 + \dots + b''_n x^n \end{array} \right\} \quad (5-3)$$

Notacja wielomianowa jest punktem wyjścia do przeprowadzania szeregu prostych operacji matematycznych na spektrogramach impedancji. Notacja wielomianowa spektrogramów umożliwia dodawanie, odejmowanie, mnożenie, dzielenie, mnożenie splotowe, całkowanie i różniczkowanie. Te operacje arytmetyczne na wielomianach są alternatywą dla cyfrowego całkowania i różniczkowania oraz tworzą nowe możliwości automatyzacji, diagnostyki i monitorowania elektrochemicznych źródeł energii. Operacje te mogą być wykorzystywane do bardziej zaawansowanych celów analitycznych, takich jak:

$$\text{różniczkowanie} \quad f_i \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{dZ'(f_i, x)}{dx} \approx a'_2 + 2a'_3 x + \dots + na'_n x^{n-1} \\ \frac{dZ''(f_i, x)}{dx} \approx b''_2 + 2b''_3 x + \dots + nb''_n x^{n-1} \end{array} \right\} \quad (5-4A)$$

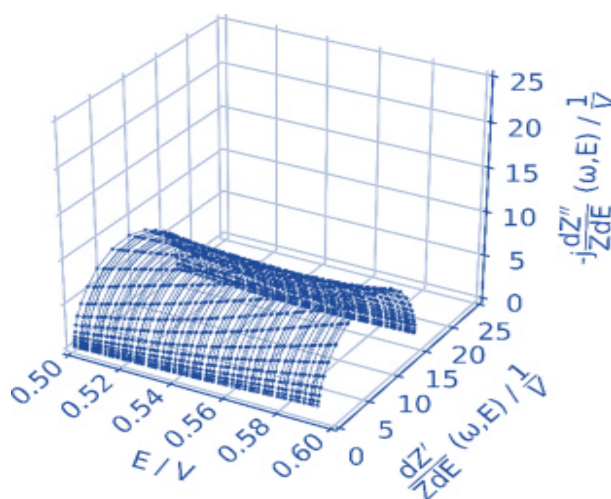
lub całkowanie:  $f_i \rightarrow \begin{cases} \int Z'(f_i, x) dx \approx a'_0 + a'_1 x + a'_2 \frac{x^2}{2} + a'_3 \frac{x^3}{3} + \dots + a'_n \frac{x^{n+1}}{n+1} \\ \int Z''(f_i, x) dx \approx b'_0 + b'_1 x + b'_2 \frac{x^2}{2} + b'_3 \frac{x^3}{3} + \dots + b'_n \frac{x^{n+1}}{n+1} \end{cases}$  (5-4B)

Różniczkowanie wielomianów prowadzi wprost do spektrogramu różniczkowego



Rys. 5-35. Różniczkowy impedancjogram uzyskany drogą różniczkowania wielomianów.

Zestawienie dla każdej i-tej częstotliwości, wielomianów podstawowych (5-3) i wielomianów różniczkowych (5-4) jest drogą do uzyskania względnego spektrogramu impedancyjnego.



Rys. 5-37. Względny spektrogram impedancyjny uzyskana na drodze wielomianowej.

**Różniczkowy spektrogram impedancyjny jak i względny lub całkowity spektrogram to nowe, nasze koncepcje w analizie impedancyjnej**

Połączenie dynamicznej spektroskopii impedancji elektrochemicznej z analizą wielomianową oferuje wiele nowych możliwości. Główną zaletą omawianego podejścia jest względność uzyskanych danych, co umożliwia uniezależnienie badanych procesów od wpływu powierzchni. Ponadto, stosując procedurę analizy wielomianowej, można uzyskać spektrogramy impedancji różniczkowej. Ich różniczkowe charakterystyki umożliwiają określenie szybkości zmian impedancji jako funkcji konkretnej zmiennej, co pozwala na głębsze zrozumienie kinetyki danego procesu. Wykorzystując widma impedancji względnej, możliwe jest bezpośrednie i szybkie porównanie układów elektrochemicznych, takich jak ogniwa paliwowe i superkondensatory, a także wcześniej zbadanych i szeroko omawianych układów, takich jak powłoki ochronne i określone procesy korozyjne.

Każda procedura wymaga wyznaczenia poziomu wiarygodności przeprowadzonych operacji. Taka procedura wymagana jest także w przypadku spektrogramów. Zasadnym jest pytanie w jaki sposób elementarne widmo impedancyjne jest związane z widmem poprzednim i widmem następczym. Innymi słowami jaki jest poziom korelacji.

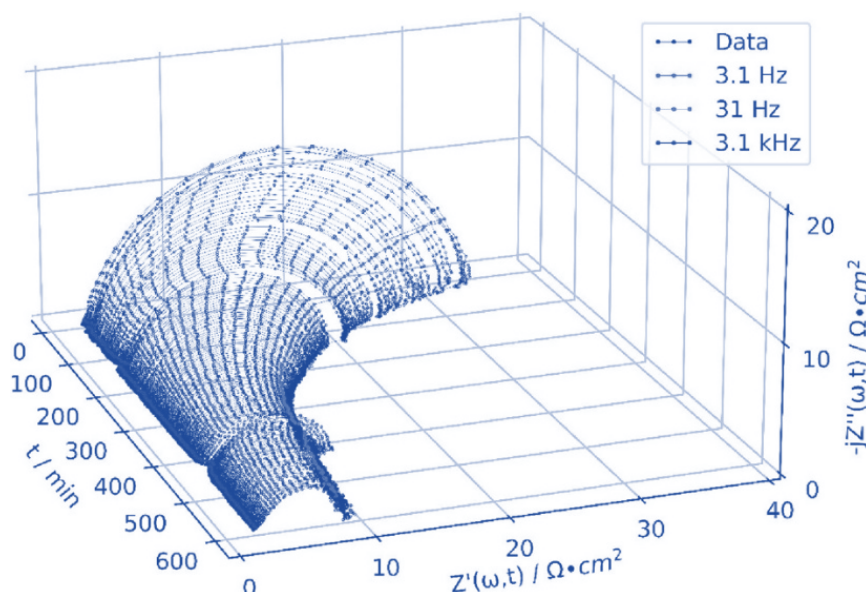
W przypadku pojedynczych widm impedancyjnych walidacja danych impedancji jest niezbędna do sprawdzenia ich wiarygodności. Transformacja Kramersa-Kroniga jest używana do weryfikacji danych uzyskanych z klasycznych pomiarów impedancji elektrochemicznej (EIS). Dane uzyskane z dynamicznej impedancji elektrochemicznej (DEIS) można zweryfikować w ten sam sposób, ale w tym przypadku nie ma informacji o wewnętrznej spójności między każdym pojedynczym widmem w całym spektrogramie. Aby sprościć tym wyzwaniom, zaproponowaliśmy podejście wykorzystujące funkcję autokorelacji ACF do weryfikacji szeregów czasowych DEIS [K. Darowicki, Sz. Wysmułek, A. Karólkowska, L. Gawęł, Validation of dynamic electrochemical impedance spectrograms using autocorrelation function, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 9621 June 2024 Article number 118255](#). Funkcje autokorelacji opisane są przez równania:

$$ACF\{Z'(f_i, t)\} = \frac{1}{T} \int_0^T Z'[f_i, t] * Z'[f_i, (t + \tau)] \quad (5-5A)$$

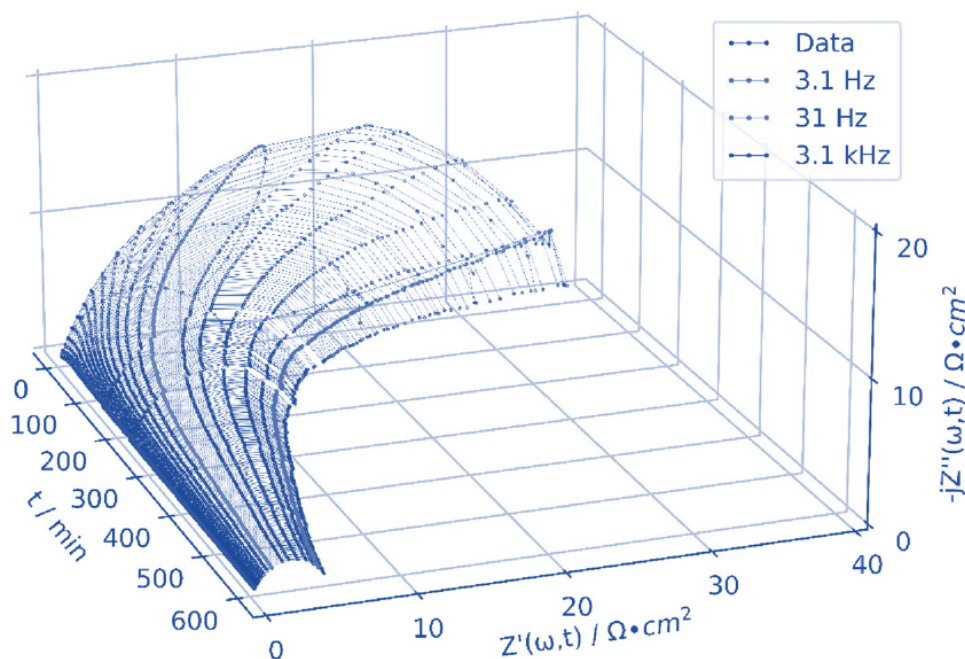
$$ACF\{Z''(f_i, t)\} = \frac{1}{T} \int_0^T Z''[f_i, t] * Z''[f_i, (t + \tau)] \quad (5-5B)$$

gdzie:  $ACF\{Z'(f_i, t)\}$  - funkcja autokorelacji części rzeczywistej impedancji dla i-tej częstotliwości,  $ACF\{Z''(f_i, t)\}$  - funkcja autokorelacji części urojonej impedancji dla i-tej częstotliwości,  $f_i$  - i-ta częstotliwość,  $\tau$  - czas przesunięcia,  $T$  - czas trwania całego rejestru,  $t$  - czas

Przeprowadzono pomiary impedancyjne procesu roztwarzania stali węglowej w środowisku kwaśnym w dwóch wariantach. Pierwszy wariant to pomiary impedancyjne sposobem widmo po widmie (metoda EIS) Drugo wariant to pomiary tego samego procesu metoda DEIS

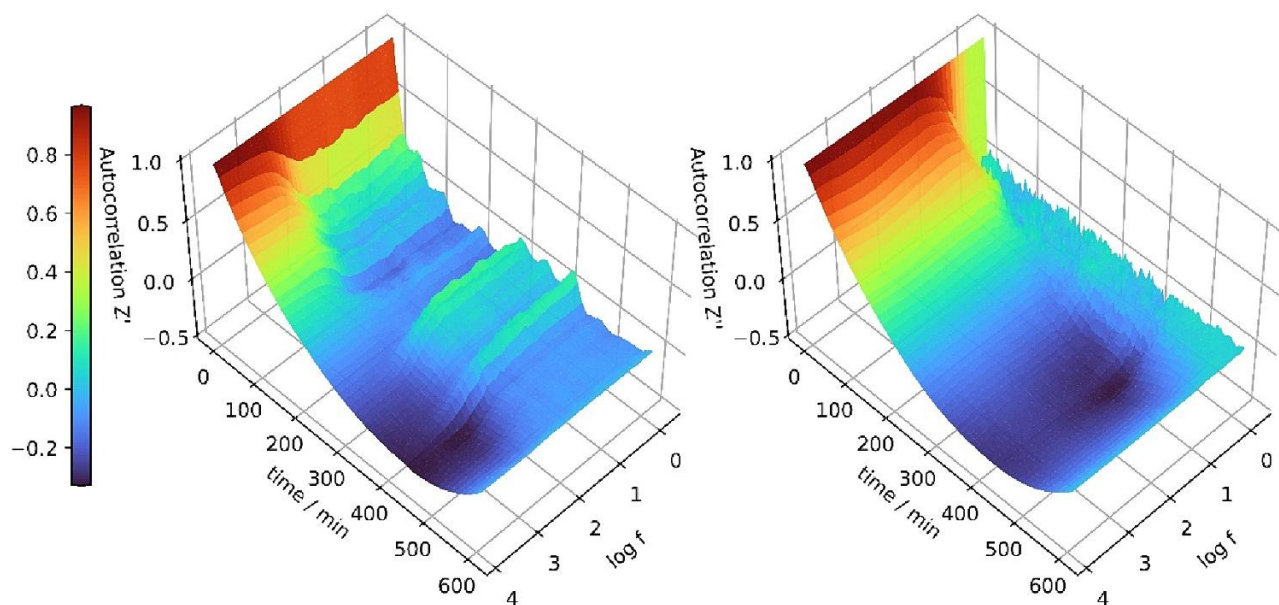


Rys. 5-38A. Spektrogram impedancyjny uzyskany na podstawie sekwencyjnych pomiarów EIS elektrody ze stali węglowej w środowisku 1 M HCl dla stężenia benzoimidazolu  $c = 4$  mM.

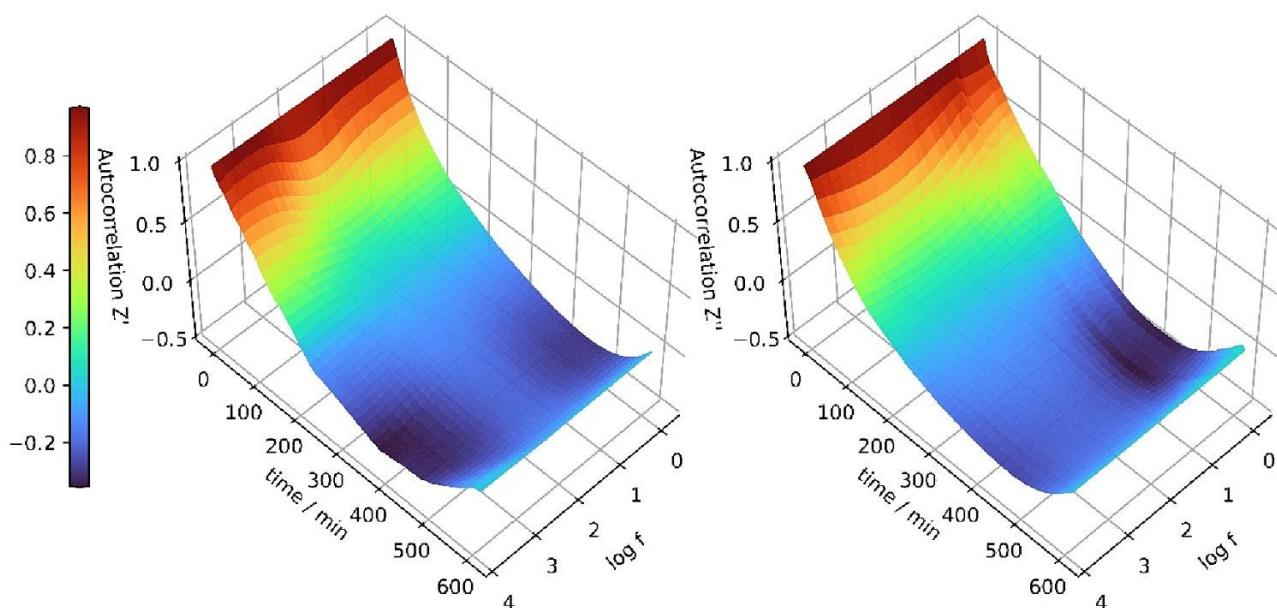


Rys. 5-38B. Spektrogram impedancyjny uzyskany metodą DEIS elektrody ze stali węglowej w środowisku 1 M HCl dla stężenia benzoimidazolu  $c = 4 \text{ mM}$ .

Aby porównać te dwa warianty wyznaczania spektrogramów impedancyjnych przeprowadziliśmy analizę korelacyjną. Na rys. 5-39A zostały przedstawione zmiany funkcji autokorelacji w badanym zakresie częstotliwości i w badanym zakresie czasów dla metody sekwencyjnej widmo po widmie. Natomiast na rys. 5-39B zostały przedstawione odpowiednie funkcje autokorelacji wyznaczone dla pomiarów DEIS.



Rys. 5-39A. Funkcje autokorelacji części rzeczywistej i urojonej impedancji mierzonej metodą statyczną EIS w trybie sekwencyjnym w funkcji czasu pomiaru.



Rys. 5-39B. Funkcje autokorelacji części rzeczywistej i urojonej impedancji mierzonej metodą dynamiczną DEIS w funkcji czasu trwania pomiaru

Zestawienie widm impedancyjnych w funkcji zmiennej niezależnej zwiększa wiarygodność i podwyższa wartość analityczną pomiarów impedancyjnych. Powstałe spektrogramy są pełniejszą charakterystyką badanego procesu elektrochemicznego niż pojedyncze widma impedancyjne. Niemniej jednak wartość analityczna wyznaczonych spektrogramów może się różnić. Zależy to głównie od metodologii pomiaru i spójności wyznaczonych wartości impedancji dla poszczególnych częstotliwości. Porównując wyniki autokorelacji uzyskanych ze statycznych pomiarów EIS i dynamicznych pomiarów DEIS, widać wyraźnie, że dane EIS dla niskich częstotliwości nie są spójne. Wyznaczanie spektrogramów impedancji metodą EIS, tj. metodą widmo po widmie, budzi obawy pomiarowe. Wyznaczony w ten sposób spektrogram impedancji nie jest wewnętrznie spójny. Funkcje autokorelacji dla wyników uzyskanych techniką DEIS są zupełnie inne. W tej sytuacji można znaleźć pełną korelację poszczególnych widm. Pełna korelacja dotyczy zmian rzeczywistej części impedancji w funkcji czasu i urojonej części impedancji w funkcji czasu w całym badanym zakresie częstotliwości. Analizując zmienność impedancji w funkcji wybranej zmiennej niezależnej, w szczególności analizując zmiany impedancji w funkcji czasu, konieczne jest określenie koherentności uzyskanych wyników. Zagadnienie to dotyczy zmian rzeczywistej części impedancji i urojonej części impedancji. Funkcja autokorelacji *ACF* jest odpowiednim narzędziem do walidacji spektrogramów. Dzięki zastosowaniu *ACF* możliwe jest sprawdzenie spójności spektrogramu impedancji w całym zakresie dziedziny czasu, a także w zakresie częstotliwości. Proponowane trójwymiarowe wykresy autokorelacji pokazują wewnętrzną korelację czasową każdego punktu rzeczywistej części i urojonej części impedancji w zastosowanym zakresie częstotliwości.

## 6. Dokumentacja fotograficzna aktów wręczenia nominacji, nagród naukowych i medali



Pałac Prezydencki w Warszawie, Warszawa – 7 lipca 2000 r. Prezydent RP Aleksander KWASNIEWSKI, wręczenie nominacji profesorskiej



Ratusz Głównego Miasta w Gdańsku, Gdańsk – 28 stycznia 2017 r. Prezydent Gdańska Paweł ADAMOWICZ, wręczenie Nagrody Naukowej Prezydenta Miasta Gdańska im. J. Heweliusza



Centrum Wystawienniczo-Kongresowe Gala Evening Amber, Gdańsk – 7 marca 2019 r. Wicemarszałek Senatu RP Bogdan BORUSEWICZ, wręczenie Nagrody Pracodawców Pomorza „Primum Cooperatio” im. prof. B. Mazurkiewicza



Urząd Wojewódzki w Gdańsku, Gdańsk – 30 czerwca 2020 r. Minister Andrzej DERA, odznaczenie Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski



Aula Politechniki Gdańskiej, Gdańsk – 1 października 2021 r. J.M. Rektor PG prof. Krzysztof WILDE, nadanie godności: „Osobowość Politechniki Gdańskiej”



Dwór Artusa w Gdańsku, Gdańsk – 5 grudnia 2024 r. Prezydent Gdańska Aleksandra DULKIEWICZ, Przewodnicząca Rady Miasta Agnieszka OWCZARCZAK oraz Radni Miasta Gdańska, wręczenie Medalu św. Wojciecha



## 7. GENEZA i PODSUMOWANIE PRAC BADAWCZYCH PODSTAWOWYCH

Moja działalność badawcza podstawowa nie jest rozproszona, jest ściśle zdefiniowana i ogniskuje się wokół badań czasowo-częstotliwościowych procesów elektrochemicznych i korozyjnych. Tą tematyką, zainspirował mnie mój opiekun pacy magisterskiej dr hab. inż. Tadeusz Szauer. W ramach pracy magisterskiej oceniałem impedancyjnie inhibitory korozji do olejowych i smarowych środków czasowej ochrony. Aby zrealizować założony program zbudowaliśmy analogowy system do pomiarów impedancyjnych na bazie polskiego analizatora transmitancji UNIPAN 272.

W tym czasie zdobyłem gruntowną wiedzę z teorii obwodów liniowych. Ukierunkowanie elektrochemiczne w swojej pracy badawczej zawdzięczam stażowi jaki odbyłem w pracowniach prof. Zbigniewa Galusa na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W ramach stażu zapoznałem się z metodami elektrochemicznymi i elektroanalizą. Poznałem metodykę badań na elektrodach rtęciowych.

Posiadając, już solidną ugruntowaną wiedzę elektrochemiczną rozpocząłem badania kinetyki i mechanizmu reakcji redukcji jonów kadmu na elektrodach rtęciowych w obecności n-pentanolu. Badalem także kinetykę adsorpcji n-pentanolu na wiszącej elektrodzie rtęciowej. Badania te przeprowadziłem w oparciu o pomiary impedancyjne. Wyniki prac badawczych stały się bazą mojej pracy doktorskiej, promotorem której był prof. Józef Kubicki z Politechniki Wrocławskiej.

Podstawowymi ograniczeniami w stosowalności klasycznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (EIS) są nieliniowość i niestacjonarność badanych procesów elektrochemicznych. Pokonanie tych ograniczeń EIS stało się celem moich dalszych prac badawczych. Wykonałem analizy matematyczne wpływu amplitudy sinusoidalnego napięciowego sygnału pobudzającego na impedancję pierwszorzędowej reakcji elektrodowej i reakcji dwuetapowej z towarzyszącą adsorpcją produktu pośredniego. Wyznaczone teoretycznie impedancje porównywałem z wynikami eksperymentalnymi reakcji rzeczywistych. Badając procesy w warunkach nieliniowych ograniczyłem się do impedancji pierwszej harmonicznej. Określenie zmian rezystancji przeniesienia ładunku w funkcji amplitudy pobudzenia umożliwiło sformułowanie skorygowanej zależności Sterna-Geary'ego. Zależność ta stała się bazą wyznaczania szybkość korozji bez żadnych założeń wstępnych dotyczących wartości współczynników Tafela.

W tym samym czasie zająłem się pogłębianiem wiedzy z analizy sygnałów. Pozyskanie oprogramowania LabView „National Instruments” stało się punktem zwrotnym w kierunku cyfrowych systemów i wyrafinowanych matematycznych metod analizy. Pracownicy Instytutu Matematyki PG zorganizowali na moje zamówienie 30 godzinny cykl wykładów z dystrybucyjnych metod analizy czasowo-częstotliwościowej i transformacji falkowej. W oparciu o metody dystrybucyjne, w szczególności w oparciu o dystrybucję Wignera-Ville'a przeprowadziliśmy analizy czasowo-częstotliwościowe reakcji Biełolusowa-Żabotyńskiego. Były to jedne z pierwszych badań oscylacji chemicznych, a później i elektrochemicznych w łącznej dziedzinie czasu i częstotliwości. Wadą Dystrybucji Wignera-Ville'a jest generowanie interwyrazów oscylacyjnych zaciemniających postać spektrogramów. Wytlumienie tych niepożądanych artefaktów dokonaliśmy przez wykorzystanie zmodyfikowanych dystrybucji takich jak: dystrybucja Choi-Williamsa i dystrybucja stożkowo-kształtna. Ten typ analizy uwidaczniał bardzo wyraźnie ewolucję czasową zmian częstotliwości oraz zmian energii oscylacji.

Mając do dyspozycji wyspecjalizowane cyfrowe karty pomiarowe przystąpiliśmy do rejestracji i analizy szumów elektrochemicznych. Szczególnie przydatna okazała się transformacja falkowa. W oparciu o metodę banku filtrów, rejestry czasowe szumów elektrochemicznych rozkładaliśmy na detale. Okazało się, że szybkość procesów korozyjnych lepiej skorelowana jest charakterystyką odfiltrowanego pasma częstotliwościowego, a nie z charakterystyką globalną całego rejestru. Do badań szumów elektrochemicznych zastosowaliśmy jedną z metod spektralnych wyższych rzędów, metodę bispektralną, która okazała się skuteczna w ocenie intensywności procesów korozji wżerowej.

Krótkoczasowa Transformacja Fouriera (STFT) okazała się bardzo użytecznym narzędziem matematycznym w nieliniowych i niestacjonarnych badaniach procesów elektrodowych. Zastosowanie transformacji STFT uwidoczniło harmoniczną strukturę sygnałów. Najważniejszą kwestią było uzyskanie prawdziwych czasowych zmian amplitud poszczególnych składowych harmonicznych oraz prądu rektyfikacji fardajowskiej. Opracowane teoretyczne zależności harmoniczne zostały zweryfikowane wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi na podstawie analizy nieliniowego układu elektrycznego w warunkach zmiennego potencjału. Przeprowadzenie transformacji STFT pozwoliło rozłożyć zmienny sygnał prądowy na składowe harmoniczne, których analiza pozwoliła odtworzyć bardzo dokładnie parametry elektryczne badanego nieliniowego układu elektrycznego.

Ten sukces stał się punktem wyjścia do opracowania Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (DEIS). Tym razem zamiast pojedynczego napięciowego sinusoidalnego zastosowano paczkę sinusoid o ustalonych amplitudach i wybranych częstotliwościach. Synchroniczne przeprowadzenie transformacji STFT paczki odpowiedzi prądowej i paczki pobudzeń napięciowych zapewniło wyznaczenie impedancji dla wybranych częstotliwości w funkcji czasu lub innej zmiennej niezależnej. Badania DEIS modelowego nieliniowego układu elektrycznego potwierdziły poprawność zastosowanych rozwiązań pomiarowych. Dodatkowym potwierdzeniem była transformacja Kroniga-Kramersa elementarnych widm impedancyjnych. DEIS została także zweryfikowana w badaniach dobrze zdefiniowanych rzeczywistych reakcji elektrodowych.

Opracowanie i wprowadzenie to praktyki pomiarowej techniki DEIS stworzyło nowe możliwości pomiarowe. Naszym dokonaniem jest wykazanie przydatności DEIS w badaniach procesów elektropolimeryzacji, w ocenie procesów inhibicji i ocenie elektrochemicznych zmian zachodzących na warstwach węglowych. Jako pierwsi wykonaliśmy pomiary impedancyjne inicjacji, rozwoju i repasywacji metastabilnych wżerów. Dokonaliśmy impedancyjnej oceny procesu wżerów na stalach stopowych i stopach aluminium. Metoda DEIS okazała się skutecznym narzędziem w badaniach korozji międzykrystalicznej i korozji-erozji. Jako pierwsi ocenialiśmy stan warstw pasywnych w warunkach zmiennych naprężeń mechanicznych. W warunkach elektrochemicznych został ujawniony efekt Portevin Le-Chatelier. Naszym oryginalnym rozwiązaniem była ocena impedancyjna stanu ogniwo elektrochemicznych i ogniwo paliwowych w zmiennych, niestacjonarnych warunkach pracy. Technika DEIS w sprzężeniu z mikroskopią AFM posłużyła do mapowania impedancyjnego powierzchni stopów i oceny stanu powłok polimerowych.

Wynikiem badań DEIS są zespoły widm impedancyjnych tworzące spektrogramy. Wprowadzony przez nas wielomianowy opis spektrogramów otworzył nowe przestrzenie analityczne. Wykazaliśmy, że ten sposób opisu spektrogramów prowadzi wprost do spektrogramów, różniczkowych, całkowych i względnych. To nowa jakość w miernictwie i analizie impedancyjnej.

W obszarze Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej należę do ścisłej czołówki światowej, natomiast w obszarze Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej jestem liderem światowych rankingów. Przedstawione opracowania teoretyczne i wyniki pomiarowe procesów niestacjonarnych i nieliniowych, to moje autorskie koncepcje i dokonania, które zostały dostrzeżone i uhonorowane szeregiem wyróżnień i nagród naukowych. Za opracowanie metody DEIS Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Chemicznego uhonorował mnie Medalem im. Jana Zawadzkiego, a Prezydent Paweł Adamowicz przyznał mi Nagrodę Naukową Miasta Gdańska im. Jana Heweliusza. Za całokształt pracy naukowej podstawowej i stosowanej otrzymałem Medal im. św. Wojciecha, który poza honorowym obywatelstwem jest najwyższym wyróżnieniem w Gdańsku.

Wyniki moich prac badawczych opublikowałem w ponad 260 publikacjach w czasopismach indeksowanych w bazie SCOPUS-ELSEVIER. Publikacje te cytowane były ponad 4600 razy (H=35). Uzupełnieniem tych osiągnięć publikacyjnych jest poniższe zestawienie artykułów, w czasopismach nieindeksowanych w bazach SCOPUS i Web of Science.

#### RECENZOWANE PUBLIKACJE W CZASOPISMACH SPOZA KATALOGU ISI WEB OF SCIENCE

Podstawowym polskim czasopismem dedykowanym nauce o korozji jest „OCHRONA przed KOROZJĄ”. W czasopiśmie tym zamieściłem 49 publikacji. Od roku 2021 czasopismo to jest skatalogowane w bazach Web of Science i SCOPUS

- 1 K. Darowicki, T. Szauer, Z badań nad mechanizmem działania soli amin i kwasów tłuszczowych jako inhibitorów korozji w powłokach ochronnych, OCHRONA przed KOROZJĄ, 1982 Vol. 25 s. 77
- 2 K. Darowicki, T. Szauer, A. Brandt, Wpływ budowy aminy na własności inhibicyjne soli amin i kwasów tłuszczowych w kwaśnym środowisku korozyjnym, OCHRONA przed KOROZJĄ, 1982 Vol. 25 s. 113
- 3 T. Szauer, K. Darowicki, A. Brandt, Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na własności inhibicyjne soli amin i kwasów tłuszczowych w kwaśnym środowisku korozyjnym, OCHRONA przed KOROZJĄ, 1982 Vol. 25 s. 134
- 4 T. Szauer, J. Bordziłowski, K. Darowicki, Ocena mechanizmu działania i własności ochronnych powłok niemetalicznych w oparciu o pomiary impedancyjne, OCHRONA przed KOROZJĄ, 1982 Vol. 25 s. 35
- 5 K. Darowicki, T. Szauer, Antykorozyjna emulsja wodno-olejowa do czasowej ochrony maszyn rolniczych, EKSPLOATACJA MASZYN, 1987 Vol. 16, s. 31
- 6 K. Darowicki, J. Bordziłowski, Wodna emulsja woskowa do zabezpieczania maszyn i urządzeń w przemyśle spożywczym, EKSPLOATACJA MASZYN, 1989 Vol. 18, s. 35

7	Ż. Polkowska, K. Darowicki, J. Bordziłowski, Ocena szybkości korozji konstrukcji elementów żeliwnych w środowisku alkalicznym, EKSPLOATACJA MASZYN 1990 Vol. 19, s. 18
8	K. Darowicki, J. Bordziłowski, Impedancyjne badania w ocenie kinetyki i mechanizmu procesów korozyjnych, EKSPLOATACJA MASZYN 1990 Vol. 19, s. 38
9	K. Darowicki, W. Szczap, J. Bordziłowski, Zastosowanie w ciepłownictwie antykorozyjnej emulsji wodno-olejowej, CIEPŁOWNICTWO OGRZEWNICTWO WENTYLACJA 1991 Vol. 23, s. 171
10	K. Darowicki, Badania efektywności inhibicyjnej inhibitora "FAR", OCHRONA przed KOROZJĄ, 1992 Vol. 35, s. 220
11	K. Darowicki, Ochrona czasowa elektrofiltrów, OCHRONA przed KOROZJĄ 1992 Vol. 35, s. 195
12	K. Darowicki, Korozja i ochrona przed korozją elektrofiltrów, PRZEGLĄD MECHANICZNY, 1992 Vol. 51, s. 9
13	K. Darowicki, Wpływ energetyki zawodowej na zanieczyszczenie atmosfery i ochrona elektrofiltrów przed korozją, ENERGETYKA, 1993 Vol. 47, s. 118
14	K. Darowicki, S. Krakowiak, Ecological importance and anticorrosion protection of electrical precipitators, ARCHIVES ENERGETIC 1995 Vol. 1-2, s. 57
15	K. Darowicki, Wpływ amplitudy sygnału pobudzającego na immitancję procesu elektrodowego, ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ 1995 Vol. 32, s. 1-110
16	S. Krakowiak, K. Darowicki, Odporność na korozję wżerową stali stopowych stosowanych w instalacjach odsiarczania spalin, INŻYNIERIA MATERIAŁOWA 1996 Vol. 17, s. 162
17	K. Darowicki, S. Krakowiak, Construction materials in flue gas desulphurization installation, ARCHIVES MATERIAL SCIENCE 1997 Vol. 18, s. 111
18	S. Cebulski, K. Uchacz, K. Darowicki, S. Krakowiak, Chemoodporne powłoki epoksydowe, OCHRONA przed KOROZJĄ 1997 Vol. 11, s. 313
19	A. Miszczyk, K. Darowicki, Determination of the protective properties from impedance data of polymer coatings on steel, POLISH JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, 1998 Vol. 42, s. 71
20	K. Darowicki, J. Orlikowski, S. Krakowiak, Rola elektrycznego schematu zastępczego w badaniach impedancyjnych, PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I NAWOZÓW MINERALNYCH POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ 1998 Vol. 42, s. 167
21	K. Darowicki, J. Kubicki, P. Wysocki, Szum elektrochemiczny, analiza, system pomiarowy PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I NAWOZÓW MINERALNYCH POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ 1998 Vol. 42, s. 14
22	K. Darowicki, P. Wysocki, Zastosowanie transformacji Gabora w badaniach makro i metastabilnych wżerów, PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I NAWOZÓW MINERALNYCH POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ 1998 Vol. 42, s. 131
23	K. Darowicki, J. Orlikowski, Ocena mechanizmu reakcji metodą nieliniowej spektroskopii impedancyjnej, PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I NAWOZÓW MINERALNYCH POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ 1998 Vol. 42, s. 202
24	K. Darowicki, S. Krakowiak, S. Cebulski, Badania impedancyjne powłok barierowych w układach niewodnych, PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I NAWOZÓW MINERALNYCH POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ 1998 Vol. 42, s. 85
25	K. Darowicki, S. Janicki, Ocena wpływu dwutlenku rutenu na własności polimerowych materiałów anodowych, PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I NAWOZÓW MINERALNYCH POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ 1998 Vol. 42, s. 271
26	K. Darowicki, J. Majewska, Wpływ sposobu wyznaczania wartości składowych harmonicznych na dokładność parametrów opisujących modelową reakcję elektrodową, PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I NAWOZÓW MINERALNYCH POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ 1998 Vol. 42, s. 73
27	Z. Klenowicz Z., A. Miszczyk, K. Darowicki, Interpretacja okresowych wzrostów impedancji układów stal/powłoka organiczna w elektrolitach, PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I NAWOZÓW MINERALNYCH POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ. 1998 Vol. 42, s. 143
28	J. Bordziłowski, K. Darowicki, Korozja niskotemperaturowa w gazach spalinowych, OCHRONA przed KOROZJĄ 1998 Vol. 9, s. 243
29	K. Darowicki, Teoretyczny opis składowych harmonicznych prądu niestacjonarnej pierwszorzędowej reakcji elektrodowej, OCHRONA przed KOROZJĄ 1999 Vol. XLII, s. 37

30	K. Darowicki, S. Krakowiak, Ocena stanu stali stopowych wykorzystywanych w instalacjach odsiarczania spalin, OCHRONA przed KOROZJĄ 1999 Vol. XLII, s. 213
31	K. Żakowski, K. Darowicki, Przegląd metod oceny zagrożenia korozyjnego wywołanego przez prądy błądzące, OCHRONA przed KOROZJĄ 1999 Vol. XLII, s. 112
32	Z. Klenowicz, S. Krakowiak, K. Darowicki, W. Kuś, Zabezpieczenie przed korozją transformatorów w miejscu zainstalowania z uwzględnieniem warunków ekologicznych OCHRONA przed KOROZJĄ 1999 Vol. XLII, s. 98
33	A. Miszczyk, K. Darowicki, Zastosowanie techniki analizy harmonicznej w ocenie własności ochronnych powłok, OCHRONA przed KOROZJĄ 1999 Vol. XLII, s. 89
34	J. Bordziłowski, K. Darowicki, Metody ochrony przeciwkorozyjnej kominów przemysłowych, OCHRONA przed KOROZJĄ 1999 Vol. XLII, s. 155
35	K. Darowicki, S. Krakowiak, J. Orlikowski, Electrical equivalent circuits and electrochemical impedance spectroscopy, ANNALES UNIVERSITATIS MARIEA CURIE-SKŁODOWSKA, 1999/2000 Vol. 34/35, s. 302
36	J. Bordziłowski, K. Darowicki, Problemy korozyjne i postępy w zabezpieczaniu przeciwkorozyjnym duktów spalin i kominów przemysłowych, EKOTECHNOLOGIA 2000 Vol. 4, s. 13
37	A. Miszczyk, K. Darowicki, Korozja i zabezpieczenia przeciwkorozyjne w instalacjach odsiarczania spalin metodą moką, EKOTECHNOLOGIA 2000 Vol. 4, s. 1
38	K. Darowicki, S. Krakowiak, Zwiększenie niezawodności instalacji przemysłowych przez zastosowanie nowoczesnych stopów, EKOTECHNOLOGIA 2000 Vol. 4, s. 5
39	K. Darowicki, Polskie Stowarzyszenie Korozyjne, KONSTRUKCJE STALOWE 2001 Vol. 45, s. 17
40	J. Orlikowski, S. Krakowiak, K. Darowicki, Badania eksploatacyjne żelbetonu podczas realizacji ochrony katodowej, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 254-259
41	K. Darowicki, P. Ślepski, Teoretyczny opis metody pomiaru chwilowego widma impedancyjnego, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 61-64
42	K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Ślepski, Impedancyjne badanie korozji wżerowej, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 56-60
43	K. Darowicki, A. Miszczyk, M. Szociński, Degradacja powłokowych systemów ochronnych w zmiennych temperaturach, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 372-376
44	J. Orlikowski, S. Cebulski, K. Krakowiak, K. Darowicki, Badania elektrochemiczne wpływu powłok zawierających grafit na korozję stali konstrukcyjnej, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 367-371
45	K. Darowicki, R. Szczęsny, S. Krakowiak, J. Orlikowski, Doświadczenia w badaniach terenowych powłok i wykładzin organicznych OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 260-263
46	K. Żakowski, K. Darowicki, Diagnozowanie systemów ochrony katodowej techniką spektroskopii impedancyjnej, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 186-189
47	W. Felisiak, K. Darowicki, Zastosowania pomiarów elipsometrycznych w badaniach korozyjnych, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 181-185
48	Kawula J, K. Darowicki, Zastosowania elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej w badaniach korozyjnych, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 177-180
49	K. Darowicki, A. Krakowiak, Zastosowanie transformacji STFT w monitorowaniu korozji techniką intermodulacji częstotliwościowej, OCHRONA przed KOROZJĄ, 2002 Vol. 45, s. 172-176
50	K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Ślepski, A. Krakowiak, Zastosowanie technik harmonicznych w ocenie korozji wżerowej, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 167-171
51	K. Darowicki, A. Zieliński, Analiza szumu elektrochemicznego z wykorzystaniem transformacji falkowej, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 163-166
52	K. Darowicki, A. Mirakowski, Zastosowanie techniki emisji akustycznej w badaniach korozji wżerowej stali austenitycznej, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 158-162
53	K. Darowicki, P. Ślepski, Zastosowanie transformacji STFT z oknem analizującym o zmiennej długości w pomiarze impedancji elektrodowej metodą ciągłego skanowania częstotliwościowego, OCHRONA przed KOROZJĄ 2002 Vol. 45, s. 153-157
54	K. Darowicki, Katedra Technologii Zabezpieczeń Przeciwkorozyjnych: działalność dydaktyczna, OCHRONA przed KOROZJĄ, 2002 Vol. 7, s. 211-216
55	K. Darowicki, Katedra Technologii Zabezpieczeń Przeciwkorozyjnych: działalność badawcza, OCHRONA przed KOROZJĄ, 2002 Vol. 7, s. 153-157

56	K. Darowicki, Katedra Technologii Zabezpieczeń Przeciwkorozyjnych: działalność technologiczna, OCHRONA przed KOROZJĄ, 2002 Vol. 9, s. 244-246
57	K. Darowicki, S. Krakowiak, R. Szczęsny, Nieniszcząca i szybka metoda oceny stanu wykładzin gumowych w instalacjach oczyszczania spalin, ENERGETYKA 2003 nr 7 s. 487-491
57	K. Darowicki, W. Felisiak, A. Zieliński, Study on the time-frequency analysis on nonstationary, electrochemical and corrosion processes, INZYNIERIA POWIERZCHNI 2005 Vol. 2A, s. 27-32
59	K. Darowicki, A. Zieliński, Application of electrochemical noise technique in corrosion monitoring, INZYNIERIA POWIERZCHNI 2005 Vol. 2A, s. 59-62
60	K. Darowicki, A. Mirakowski, Detection and localization of corrosion process' effect by means of acoustic emission technique, INZYNIERIA POWIERZCHNI, 2005 Vol. 2A, s. 71-76
61	K. Darowicki, J. Orlikowski, S. Krakowiak, P. Ślepski, Automatic system of constructions corrosion risk assessment, INZYNIERIA POWIERZCHNI 2005 Vol. 2A, 89-94
62	K. Darowicki, M. Szociński, Assessment of fatigue damage of organic coatings subjected to cyclic mechanical stress, INZYNIERIA POWIERZCHNI 2005 Vol. 2A, s. 123-12
63	K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Arutunow, W. Jurczak, Electrochemical analysis of aluminum passive layer, INZYNIERIA POWIERZCHNI 2005 Vol. 2A, s. 121-128
64	K. Darowicki, K. Zakowski, Time-frequency method of investigation of stray currents interference on underground structures, INZYNIERIA POWIERZCHNI 2005 Vol. 2A, 221-226
65	K. Darowicki, A. Miszczyk, Qualification of interlayer adhesion in protective coating systems using impedance spectroscopy, INZYNIERIA POWIERZCHNI 2005 Vol. 2A, s. 183-188
66	K. Darowicki, J. Kawula, Influence of polyaniline primer on the corrosion properties of St3S steel – coating system, INZYNIERIA POWIERZCHNI 2005 Vol. 2A, 197-204
67	J. Smulko, A. Zieliński, K. Darowicki, Correlation between destruction of the metal surface caused by pitting corrosion and intensity of the observed electrochemical noise, SENSOR STANDARDS 2005 Vol. III, 57-62
69	K. Darowicki, Nowa oferta dydaktyczna – Inżynieria Korozyjna, OCHRONA przed KOROZJĄ 2005 Vol. 7, 89-97
70	Z. Klenowicz, K. Darowicki, Anticorrosion protection of heat exchange, CHEMIA PRZEMYSŁOWA, 2005 Vol. 4, 21-26
71	A. Miszczyk, K. Darowicki, Evaluation of Coating Systems Using Impedance Spectroscopy, POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES, 2005 Vol. 14, Supplement I s. 176-179
72	K. Zakowski, K. Darowicki, Evaluation of Electric Fields Influence on Hyrotechnical Constructions Using STFT, POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES, 2005 Vol. 14, Supplement I s. 192-195
73	K. Darowicki, A. Zieliński, Applications of Electrochemical Noise Technique in Stress Corrosion Cracking Diagnosis, POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES, 2005 Vol. 14, Supplement I s. 186-191
74	K. Darowicki, A. Mirakowski, Detection of Corrosion Process in Marine Environment by Means of Acoustic Emission Technique. POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES, 2005 Vol. 14, Supplement I s. 157-160
75	K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Arutunow A, W. Jurczak, Novel Method of the Initiation Stage of Stress Corrosion Cracking Monitoring with Respect to Marine Constructions, POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES, 2005 Vol. 14, Supplement I s. 161-165
76	K. Darowicki, M. Szociński, On Organic Coatings in Marine Applications, POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES, 2005 Vol. 14, Supplement I s. 166-170
77	S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Ślepski, Pitting Corrosion of Al-Mg Alloys in Chloride Containing Media, POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES, 2005 Vol. 14, Supplement I s. 171-175
78	J. Orlikowski, K. Darowicki, Corrosion monitoring system of water installations - water quality, part. I, CHEMIA PRZEMYSŁOWA, 2006, Vol. 1, 32-33
79	J. Orlikowski, K. Darowicki, Corrosion monitoring system of water installations – water quality. part. II, CHEMIA PRZEMYSŁOWA, 2006, Vol. 2, 23-25
80	J. Ryl, K. Darowicki, Cavitation-erosion, Influence of Electrochemical Corrosion on Cavitations - A Review, PHYSICO-CHEMICAL MECHANICS OF MATERIALS, 2006 Vol. 1 102-105
81	S. Krakowiak, K. Darowicki, Comparison of Corrosion Resistance of Al-Alloys by Means of Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, PHYSICO-CHEMICAL MECHANICS OF MATERIALS 2006, Vol. 1, 370-375

82	P. Ślepski, K. Darowicki, Application of the Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy to Investigation of Spontaneous Electrochemical Oscillations, PHYSICO-CHEMICAL MECHANICS OF MATERIALS 2006 Vol. 1, 390-393
83	K. Darowicki, H. Gerengi, G. Bereket, P. Ślepski, A. Zielinski, Corrosion behavior of low carbon steel in artificial seawater using TP, LP, EIS, Harmonic Analysis (HA) and new method Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS), THE JOURNAL OF CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING 2006 Vol. 10, 123
84	K. Darowicki A. Andrearczyk, J. Ryl, Cuprous oxide formation on copper electrode analyzed with dynamic impedance methods, OCHRONA przed KOROZJĄ 2007 Vol. 11, 23-26
85	M. Szociński, K. Darowicki, Evaluation of organic coating resistance to mechanically induced fatigue, CHRONA przed KOROZJĄ 2007 Vol. 11, 65-69
86	K. Darowicki, J. Ryl, Estimation of erosion-corrosion cavitations failure effects by means of impedance spectroscopy, OCHRONA przed KOROZJĄ 2007 Vol. 11, 331-334
87	K. Darowicki, A. Zieliński, Scanning atomic force microscopy impedance, OCHRONA przed KOROZJĄ 2007, Vol. 11 335-339
88	S. Krakowiak, K. Darowicki, Application of acoustic emission and dynamic impedance spectroscopy to investigation of corrosion resistance of aluminum alloys, OCHRONA przed KOROZJĄ 2007 Vol. 111, 348- 351
89	Miszczuk, K. Darowicki, Non-destructive estimation of intercoat adhesion in protective coating systems, OCHRONA przed KOROZJĄ 2007 Vol. 11, 363-365
90	P. Ślepski, K. Darowicki, Impedance measurement by means of frequency scanning, OCHRONA przed KOROZJĄ 2007 Vol. 11, 371-376
91	K. Żakowski, K. Darowicki, Time-frequency analysis of stray current field signals, OCHRONA przed KOROZJĄ 2007 Vol. 11, 377-383
92	A. Arutunow, K. Darowicki, DEIS assessment of intergranular corrosion process proceeding on AISI 304 stainless steel, OCHRONA przed KOROZJĄ 2007 Vol. 11, 383 – 386
93	J. Orlikowski, K. Darowicki, Electrochemical investigation of Al-Mg alloy during tensile stress, OCHRONA przed KOROZJĄ, 2007 Vol. 11 387-390
94	M. Szociński, K. Darowicki, R. Rasmus, M. Paćko, Korozja w przemyśle rafineryjnym, część I, CHEMIA PRZEMYSŁOWA 2008 Vol. 2 34
95	M. Szociński, K. Darowicki, R. Rasmus, M. Paćko, Korozja w przemyśle rafineryjnym, część II, CHEMIA PRZEMYSŁOWA 2008 Vol. 3 24
96	J. Orlikowski, K. Darowicki, System monitorowania szybkości korozji instalacji wodnych, AGRO PRZEMYSŁ 2006 Vol. 3 47
97	K. Darowicki, J. Ryl, Estimation of erosion-corrosion cavitations failure effects by means of impedance spectroscopy, OCHRONA przed KOROZJĄ, 11, 331-334, 2007
98	K. Darowicki, A. Andrearczyk, J. Ryl, Cuprous oxide formation on copper electrode analyzed with dynamic impedance methods, OCHRONA przed KOROZJĄ 11, 23-26, 2007
99	M. Szociński, K. Darowicki, Evaluation of organic coating resistance to mechanically induced fatigue, OCHRONA przed KOROZJĄ, 11, 65-69, 2007
100	A. Miszczyk, K. Bruski, K. Darowicki, Nowoczesne systemowe rozwiązanie optymalizacji zabezpieczeń antykorozyjnych w kopalniach węgla brunatnego, GÓRNICTWO i GEOINŻYNIERIA, 2007, Vol. R31, s. 141-150
101	A. Andrearczyk, K. Darowicki, Inspekcja konstrukcji żelbetonowych, I. Inspekcja wizualna i chemiczna, ENERGETYKA CIEPLNA I ZAWODOWA, 2008 Vol. 4 76-82
102	A. Andrearczyk, K. Darowicki, Inspekcja konstrukcji żelbetonowych, II. Elektrochemiczna diagnostyka stanu, ENERGETYKA CIEPLNA I ZAWODOWA, 2008 Vol. 5 65-66
103	K. Żakowski, K. Darowicki, Metody badania interferencji wywołanych przez prądy błądzące na przykładzie pomiarów wykonanych na terenie Mazowieckiej Spółki Gazownictwa sp. z o.o., OCHRONA przed KOROZJĄ
104	P. Ślepski, K. Darowicki, Badanie procesu trawienia stali wysokostopowej za pomocą spektroskopii impedancyjnej, OCHRONA przed KOROZJĄ, 2011 Vol. 7, s. 54-59
105	M. Szociński K. Darowicki, Ocena stanu organicznych powłok ochronnych w skali mikro za pomocą mikroskopu sił atomowych, OCHRONA przed KOROZJĄ, 2011 Vol. 3, s. 52-57
106	S. Krakowiak, K. Jurak, K. Darowicki, Zwiększanie odporności stali austenitycznych poprzez obróbkę chemiczną powierzchni, OCHRONA przed KOROZJĄ, 2012 Vol. 4, s 71-73

- 107 K. Darowicki, E. Janicka, P. Slepski, On-line Impedance Monitoring of Direct Methanol Fuel Cell, INTERNATIONAL JOURNAL OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2011 Vol. 2, pp. 172-176
- 108 S. Babicz, A. Zieliński, J. Smulko, K. Darowicki, A measurement system for nonlinear surface spectroscopy with an atomic force microscope during corrosion process monitoring, POMIARY AUTOMATYKA KONTROLA, 2013, Vol. R59, s. 287-291
- 109 K. Darowicki, Konserwacja i Degradacja Materiałów, OCHRONA przed KOROZJĄ, 2014 Vol. 3, s. 81-84

Koniec części drugiej

