



**Pannon Egyetem
Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2025**



**Gyors kikapcsolási tranziensek vizsgálata katódosan védett
laboratóriumi modellrendszereken**

Készítette: Jankovics Péter

Témavezető: Dr. Lukács Zoltán, Dr. Kristóf Tamás

Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Korróziós Kutatócsoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2024. december 19.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Elméleti háttér és módszertan.....	2
2.1. A talajkorrózió.....	2
2.2. Történeti áttekintés	4
2.3. A katódos védelem elvi alapjai és mechanizmusa	5
2.4. A kikapcsolt potenciál és a depolarizáció	7
2.5. A potenciál kritérium	7
2.6. A potenciál kritériumra vonatkozó szabványok.....	10
2.7 A potenciálviszonyok fizikai értelmezése.....	14
3. Kísérleti körülmények	19
4. Kísérleti eredmények és értelmezésük	23
5. Összefoglalás, következtetések	32

1. Bevezetés

Korrózió alatt a különböző szerkezeti anyagok átalakulását értjük a környezeti hatások következtében. Szűkebb értelemben korrózió alatt a fémes szerkezeti anyagok átalakulásait értjük. A korrózió folyamatában a mechanikai és a környezettel való kémiai folyamatok a korróziónak kitett felületen együtt érvényesülnek. A technológia fejlődésével a korrózió okozta károk megelőzésére számos eljárás született. Ezek közé tartozik a katódos védelem, amely jelen dolgozat tárgyát is képezi.

A szerkezeti anyagok idő előtti károsodásának okai lehetnek például a gondatlan üzemeltetés, a szerkezeti anyagok hibás megválasztása, a korrózióvédő bevonatok degradációja vagy a korrózió szempontjából kifogásolható tervezés. A módszerek ugyan fejlődnek, de néhány korróziós kár nem előzhető meg. A védelemre általános elvek és módszerek léteznek, amelyeket minden esetben az egyedi körülmények szerint kell alkalmazni [1].

A korróziós jelenségek a közeg kémiai összetétele szempontjából is csoportosíthatóak. A közeg halmazállapota nyújt egy bizonyos osztályozási lehetőséget. Ez alapján az alábbi három csoportot tudjuk meghatározni:

1. atmoszférikus korrózió, gázkorrózió
2. folyékony közegben történő korrózió
3. talajkorrózió.

A katódos védelmet leggyakrabban a talajban lévő fémes szerkezeti anyagok károsodásának megelőzésére alkalmazzuk, és a dolgozat témájához közvetlenül a talajkorrózió kapcsolódik. Bár a katódos védelem egy jellemzően robosztus és megbízható technológia, de a védettségi kritériumok elméleti és gyakorlati bizonytalanságai hosszú évtizedek óta problémákat okoznak a vezetékek védelmének a minősítésében.

Munkám célja a potenciálviszonyok tanulmányozása a katódos védelem egy alkalmasan megválasztott laboratóriumi modellrendszerében, valamint egy olyan kiértékelési eljárás készítése és tesztelése, amely alkalmas az ismert problémák megoldására.

2. Elméleti háttér és módszertan

2.1. A talajkorrózió

A talaj okozta korrózió elleni védelemnek egyre fontosabb szerepe van a mindennapokban, mivel egyre több fémszerkezet kerül a talajba. Ezek közül a legjelentősebbek az olaj- gáz- és vízvezetékek, de nem elhanyagolható a talajba vagy talajra helyezett tartályok jelentősége sem. Világszerte a föld alá lefektetett csővezeték-hálózat hossza több millió kilométerre becsülhető [2]. A talajkorróziós ismeretek bővítése elősegíti ezen szerkezetek védelmét, valamint a környezeti és anyagi károk csökkentését, ezért nagy gazdasági jelentőséggel is bír.

A talajban lévő sokféle vegyület közül több nem vízzoldható (elsősorban kőzetek), így ezek elsősorban mechanikai tulajdonságaikon és víz- és gázáteresztő/megtartó képességeiken keresztül fejtenek ki korróziós hatást. A talaj analitikai vizsgálatok szabványok által meghatározott eljárások szerint zajlanak, és a korróziós szempontból legfontosabb meghatározandó faktorok a mechanikai és kémiai összetétel, a víz- és sótartalom, a vezetőképesség, a pH és a pufferkapacitás, a redoxpotenciál és a gáztartalom (oxigén, széndioxid, kén-hidrogén), továbbá a szervesanyag-tartalom.

A talaj annak pH értéke szerint lehet savas, semleges, illetve bázikus jellegű. A savas jelleget alapvetően a hidrogénkarbonát-szénsav egyensúly okozza a talajban, de okozhatják szerves vegyületek, például huminsavak, vagy ipari talajokban szerves savak is. A talaj savanyúságának kifejlődését a nedves, nyirkos körülmények között történő mállás is eredményezheti. A bázikus jelleget a karbonát-ionok, illetve a pH-t stabilizáló szilárd karbonátok, valamint az ammóniatartalmú vegyületek okozhatják, melyek nitrifikáló baktériumok jelenlétére utalnak. Fontos a szulfátredukáló baktériumok hatása, ami kötött, kvázi oxigénmentes talajokban a kén-hidrogén termelésével jelentős mértékben növelheti a korrózió sebességét [3].

A talaj korrozivitásának egyik legfontosabb tényezője az elektromos vezetőképesség. A vízzoldható sók minősége és mennyisége, valamint a talaj nedvességtartalma nagyrészt meghatározza a talaj elektromos vezetőképességét. Az alapvető talajtípusok jellemző fajlagos ellenállását és a talajok sav-bázis karakterének a besorolását az 1. és a 2. táblázat tartalmazza.

1. táblázat. *A talajok fajlagos ellenállása [4]*

Talajtípus	Jellemző fajlagos ellenállás [Ohm·m]
(Tengervíz)	0,1
Sós homok, agyag	0,1 – 1
Agyag- és humusztalajok	1 – 10
Homok, tőzeg	10 – 100
Fagyott talaj	10 – 100
Sivatagi talaj	100 – 1000

2. táblázat. *A talajok osztályozása pH-skála alapján [5]*

Talaj jellege	pH érték
szélsőségesen savas	4,5 alatt
igen erősen savas	4,5 - 5,0
erősen savas	5,1 – 5,5
közepesen savas	5,6 – 6,0
gyengén savas	6,1 – 6,5
semleges	6,6 – 7,3
gyengén lúgos	7,4 – 7,8
közepesen lúgos	7,9 – 8,4
erősen lúgos	8,5 – 9,0
igen erősen lúgos	9,1 felett

A talajba fektetett fémszerkezetek korróziós folyamatai elektrokémiai jellegűek, és általánosságban ezekre a folyamatokra is alkalmazhatók az elektrolitokra kidolgozott elméletek és következtetések. Azonban közelebbről megvizsgálva számos eltérést tapasztalhatunk. A talajok bonyolult, heterogén, mikroporózus rendszerében lejátszódó elektrokémiai folyamatok az elektrolit megváltozott jellegével értelmezhetők. A talaj erősen inhomogén és kapillárisan porózus (kolloid) rendszer, a felépítése és tulajdonságai összetettek (a fizikai és kémiai tulajdonságai széles határok között mozognak). A talaj folyadékfázisú elektrolitoktól eltérő sajátságai jelentősen befolyásolják az elektrokémiai korrózió jellegét. A talajban más diffúziós viszonyok uralkodnak, mint az elektrolit oldatokban vagy mint a vékony elektrolit rétegekben. A talaj átjárhatósága, szellőzöttsége szoros összefüggésben van az oxigén-tartalommal (és egyéb gáztartalommal), ami viszont nagy-mértékben meghatározza a korrozivitását. Általában igaz, hogy a nagyobb oxigén-tartalmú talajokban az acélszerkezetek spontán passzíválódása következtében a korrózió sebessége kisebb, illetve a differenciális szellőzésű lokálemekben az alacsonyabb oxigén-tartalmú talajban lévő részek szenvednek erősebb korróziót.

A nagy kiterjedésű korróziós makroelemek (például a talajban futó csővezetékek) működésénél a különböző korróziós faktorok egymással is kölcsönhatásban nagy változékonyságot mutatnak, ezáltal az ohmikus vezetőképesség szerepe erősen fokozódik, annál nagyobb mértékben, minél távolabb van a korróziós elem két elektródja [5].

2.2. Történeti áttekintés

A katódos védelem első gyakorlati alkalmazásáról szóló beszámoló Sir Humphrey Davy nevéhez kötődik 1820-ból. Davy a királyi haditengerészetnek dolgozott, és azt állította, hogy a réz megvédhető tengervízben fellépő korrózióval szemben, amennyiben vassal, cinkkel vagy ólommal ötvözik. Ezt a védelmet nevezte Davy katódos védelemnek. Javaslatát végül nem alkalmazták, mivel a védelem akadályozta volna a hajógyártás gyorsabb fejlődését [6].

A leggyorsabb és legmegalapozottabb fejlődés a katódos védelemben az Amerikai Egyesült Államokban történt a múlt század első felében. Az USA a rohamosan fejlődő olaj- és földgázkitermelés és az ezek nyomán felmerülő csővezeték-korróziós problémák következtében megfelelő helyszín volt ehhez a fejlődéshez.

A katódos védelmet szisztematikusan 1928 óta használják csővezetékeken. Annak ellenére, hogy több évtizede sikeresen alkalmazzák a technológiát, még mindig nem alakult ki egységes álláspont az alkalmazott védelem kritériumairól, a megfelelő küszöbértékekről és az

alapvető mechanizmusokról. A katódos védelem általában robosztus és megbízható, azonban, bár általános egyetértés van abban, hogy a védelem kulcseleme az elektrokémiai polarizáció, sok minden tisztázatlan a védelem mechanizmusában [7].

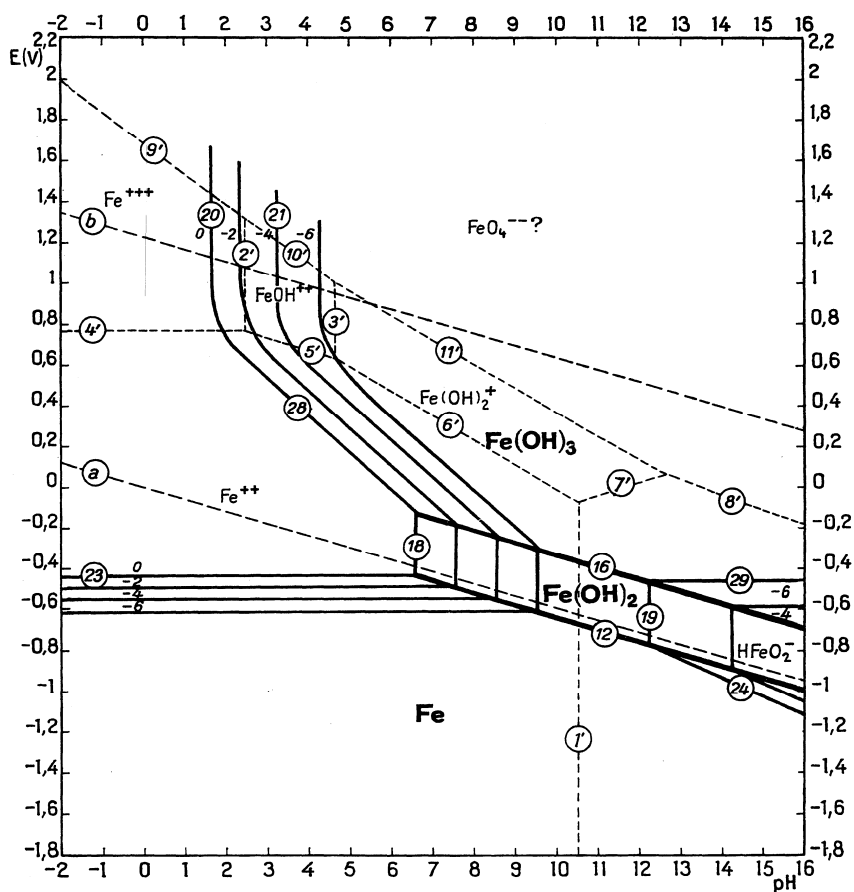
2.3. A katódos védelem elvi alapjai és mechanizmusa

A korrózió egy olyan elektrokémiai folyamat, amely során végbemegy egy mikro- és makroszintű elektrokémiai változás, melyet anódos oxidációnak nevezünk. Ennek során a fém-elektrolit határfelületi kettősrétegén keresztül fémionok lépnek át az oldatba, és a visszamaradó elektronok egy komplementer katódos reakcióban vesznek részt. Ez a komplementer katódos reakció általában a jelenlevő oxigén molekuláinak vagy a víz hidrogénionjainak a redukciója. Az anód és a katód a reakció során lehetnek kisebb vagy nagyobb távolságban elhelyezkedő fémfelületeken (korróziós mikro-, illetve makrocellák). A korróziós folyamat során a korróziós potenciálon a fém anódos oldódása mellett párhuzamosan fut a redukciós reakció, azonos sebességgel (amennyiben nincs külső polarizáló áram). A katódos védelem célja, hogy a korróziós folyamatban résztvevő fémszerkezet katódos (negatív irányú) polarizációjával az anódos fémoldódásnak a sebességét lecsökkentsük. A polarizáció eredményeképpen a fémoldódás sebességének a csökkenésével párhuzamosan a víz, illetve a hidrogénionok redukciója felgyorsul, vagyis több hidrogén fejlődik a folyamat során. A folyamat hatására a fémfelület kémhatása lúgos irányba tolódik el, aminek következtében a korróziós folyamatok tovább lassulhatnak. A lúgosodás szerepét sokáig csak másodlagosnak tekintették, azonban az utóbbi időkben született közlemények feltételezik, hogy bizonyos esetekben a felületi lúgosodás jelentősége meghatározó lehet. A kinetikai kontroll és a lúgosodás összefüggéseit részletesen tárgyalja Angst egy újabb munkájában [8]. Az egészen nyilvánvaló, hogy a katódos védelem indításakor a kinetikai kontroll érvényesül, és a lúgosodás, ha egyáltalán számottevő szerephez jut, csak hosszabb polarizációs idő esetén áll be. Egy EFC/CEOCOR jelentés [9] szerint a kinetikai kontroll alatt kb. 3 nagyságrenddel nagyobb áramsűrűség (1 A/m^2) szükséges a védelem fenntartásához, mint a lúgosodás után. Erre utal az a gyakorlati tapasztalat, amely szerint jelentős pufferkapacitású, hidrogénkarbonátos talajokban a jól beállított katódos védelem is elégtelen lehet [6].

A fentiekből következik, hogy a katódos védelem szempontjából a pH fontos paraméter. Ha a talaj pH-ja és pufferkapacitása engedi, akkor viszonylag alacsony védőáram is eredményezhet jelentősebb növekedést pH-ban. Ez a növekedés lelassítja az anódfolyamatot a

fém felületén, ami csökkenti a korróziót. A modell alapvetően termodinamikai és kinetikai adatokra épül, amelyek magyarázzák, hogy szükséges számolni a pH-változással a katódos védelem során [7, 10].

A védelem mechanizmusával kapcsolatban alapvetően két elmélet létezik [7]. Az ún. kinetikai elmélet szerint a korróziósebesség csökkenését a katódos polarizáció hatására az anódos folyamatok visszaszorulása idézi elő. A termodinamikai elmélet szerint a katódos polarizáció hatására bekövetkező lúgosodás szorítja vissza a korróziós folyamatot. Nagyon valószínű, hogy a gyakorlatban mind a kinetikai, mind a termodinamikai mechanizmus érvényes, a konkrét korrózióvédelmi hatás mértéke és a két mechanizmus súlya pedig a helyi viszonyoktól függ [7]. Az 1. ábra a vas Pourbaix diagramját mutatja, amin látszik az, hogy a rendszert negatív irányba polarizálva nagyon közel kerülhet a fémvas stabilitási tartományához.



1. ábra. A vas Pourbaix diagramja [11]. A folytonos vagy szaggatott vonalakkal határolt tartományokon belül a jelzett specieszek a dominánsak.

2.4. A kikapcsolt potenciál és a depolarizáció

A katódállomás kikapcsolt állapotában (az áram rövid, legfeljebb pár másodperces megszakításával) mérhető az úgynevezett kikapcsolt potenciál. Ez az érték a talajellenállás kikapcsolási tranziensének lecsengésével beáll az ohmikus potenciálesést nem tartalmazó (ohmikusan kompenzált) szerkezetpotenciálra, ami abban az esetben, ha a mérés megfelelően zajlott le, jó közelítése a szerkezet és a talaj közötti határfelületi kettősréteg bekapcsolt állapotban létező potenciálkülönbségének [6]. Ennek az adatnak a mérését nagyon megnehezíti az a körülmény, hogy további tranziensek hatására a potenciál relatíve gyorsan tovább csökken. Ennek következtében a szerkezetpotenciál a szerkezet lassú depolarizálódásával még hosszabb idő után is pozitív irányú változást mutat, majd hosszabb (több napos vagy hetes) depolarizáció után a szerkezetpotenciál eléri az ún. nyugalmi potenciál értékét. Bár a folyamat egyre lassabb potenciálváltozásokat tartalmaz, fontos, hogy egzakt kritériumok szerint válasszuk meg azokat a nevezetes potenciálokat és egyéb paramétereket, amelyek végül majd a katódos védelem minősítéséhez adják az alapot.

2.5. A potenciál kritérium

A potenciál kritériumot, mint a katódos védelem minősítő paraméterét, a szakterület szabványai rögzítik, de ezek érdemi kiértékeléséhez be kell mutatni a szakterület fejlődését és tudományos eredményeit.

A -850 mV kritériumot (ún. potenciál kritérium) Kuhn vezette be a katódos védelem hatékonyságának mérésére, különösen csővezetékek korrózióvédelmére [12]. A potenciál kritérium szerint a katódos védelem hatásos, ha a kikapcsolt (ohmikusan kompenzált) szerkezetpotenciál -850 mV-nál negatívabb a telített Cu/CuSO₄ elektródhoz (CSE, Copper Sulfate Electrode) képest. Rosszabbul szellőző, agresszív (szennyezett), savas, mocsaras, kénhidrogén-tartalmú talajokban a kritérium -850 mV. Ez a kritérium a legáltalánosabban használt védettségi kritérium, amelyet a talajba fektetett csővezetékek, olaj- és gáztermelő kutak béléscsővei, tartályok belső oldala és ritkán a tartályfenék külső védelme esetében alkalmaznak. Nem alkalmazható betonba ágyazott és nem szénacél jellegű szerkezeti anyagokra, mint például a rozsdamentes acélokra vagy ólomra. A -850 mV küszöbérték a termodinamikai elmélet szerint azon alapul, hogy minimális áramerősség is (nagyságrendileg 1-10 mA/m²) elegendő lehet ahhoz, hogy a pH értéket 9 fölé emelje a védett acél felületén. Ilyen nagy pH mellett az anódos folyamatok erőteljes visszaszorulása várható, ami csökkenti a korróziós folyamatok sebességét (v.ö. a vas Pourbaix-diagramjával, 1. ábra). A kinetikai elmélet szerint a rendszer

korróziós potenciáljától (jellemzően -450 mV...-600 mV) legalább 200 mV mértékű negatív polarizáció olyan mértékben elnyomja az anódos részfolyamatot, hogy annak sebessége legalább egy nagyságrenddel csökken. Azonban több tanulmány rámutat, hogy az inhomogén árameloszlás és az egyenetlen eloszlású bevonathibák esetén ez a potenciál nem mindig garantálja a teljes védelmet. Például, ha a bevonathibák nagyobbak, akkor nagyobb negatív polarizáció szükséges a korrózió megakadályozásához [6]. További probléma, hogy ez a kritérium általános, és ezért nem tudja figyelembe venni a lokális viszonyokat, csak legfeljebb úgy, hogy az erősen korrozívnak tekinthető kötött, kén-hidrogén-tartalmú talajokban a potenciál kritérium értékét -950 mV-ra szállítja le. A -850 mV tehát egy olyan védelmi kritérium, amely teljesülése esetén biztosítja, hogy az acél felületén lévő oxidációs folyamatok lelassulnak (kinetikai gátlás), miközben a felület lúgosodása csökkenti a felület reakciókészségét [13, 14].

A Handbook of Cathodic Corrosion Protection című kézikönyv [6] szerint a -850 mV Cu/CuSO₄ referencia elektróddal szembeni védelmi potenciál széles körben használt és elfogadott érték a katódos korrózióvédelem területén. Az ebben az összefüggésben alkalmazott kritérium az acélfelületek védelmére szolgál, amikor az acél korrózióját az oxigén redukciójának megakadályozásával igyekeznek minimalizálni. A kézikönyv szerzői hangsúlyozzák, hogy a potenciálértéket a korrózió elleni védelem maximalizálására használják, figyelembe véve a különböző tényezőket, mint például az alkalmazott áram sűrűségét és a környezet összetételét. Ezzel ellentmondásban van az a tény, hogy minden környezeti állapot esetén (az erősen korrozív talajok kivételével) ugyanazt a potenciál kritériumot alkalmazzák. A könyv külön kitér arra, hogy különböző talajtípusok esetén különböző potenciálokat kell alkalmazni. (3. táblázat) Nagy ellenállású talajoknál kevésbé negatív védelmi potenciálok is elegendőek lehetnek. Például, jól levegőző homokos talajokban az oxigénkoncentráció csökkenése nem mindig teljesül, és ilyenkor a korrózióvédelmi potenciál akár -650 mV is lehet [6]. A különböző szerkezeti anyagok és környezeti feltételek esetén alkalmazandó védettségi potenciál kritériumok adatait a 3. táblázat tartalmazza. Látható, hogy nagyon változatos kritériumok adódnak, ami többféle beépített szerkezeti anyag, illetve változatos talajviszonyok esetén nagyon bonyolulttá teheti a megfelelő potenciál meghatározásának és beállításának a feladatát. Ez a körülmény is aláhúzza a körülményekhez rugalmasabban alkalmazkodó védettségi kritériumrendszer szükségességét.

3. táblázat. A védelmi potenciál értéke különböző fémek esetén [15]

Fémek vagy ötvözetek	Környezeti feltételek	Korróziós potenciál: E_{kor} (V)	Védelmi potenciál: E_p (V, IR-mentes)
Szénacélok, alacsony ötvözetű acélok és öntöttvas	Általános talajok és vizek, kivéve az alább említetteket	-0,65 és -0,40 között	-0,85
Szénacélok, alacsony ötvözetű acélok és öntöttvas	Anaerob körülmények között, ahol szulfátredukáló baktériumok aktivitásának kockázata van	-0,80 és -0,65 között	-0,95
Szénacélok, alacsony ötvözetű acélok és öntöttvas	Aerob körülmények között $T < 40^\circ\text{C}$ és $100 \Omega\cdot\text{m} < \rho < 1000 \Omega\cdot\text{m}$ ellenállású talajban	-0,50 és -0,30 között	-0,75
Szénacélok, alacsony ötvözetű acélok és öntöttvas	Aerob körülmények között $T < 40^\circ\text{C}$ és $\rho > 1000 \Omega\cdot\text{m}$ ellenállású talajban	-0,40 és -0,20 között	-0,65
Auszténites rozsdamentes acélok Pitting Resistance Equivalent < 40	Semleges és lúgos talajokban és vizekben normál hőmérsékleten	-0,10 és +0,20 között	-0,50
Auszténites rozsdamentes acélok Pitting Resistance Equivalent > 40	Semleges és lúgos talajokban és vizekben normál hőmérsékleten	-0,10 és +0,20 között	-0,30
Martenzites vagy duplex (ausztén-ferrites) rozsdamentes acélok	Általános körülmények között	-0,10 és +0,20 között	-0,50
Rozsdamentes acélok	Savanyú talajokban és vizekben normál hőmérsékleten	-0,10 és +0,20 között	Meghatározandó
Réz vagy rézötvözetek	Talajokban és vizekben normál hőmérsékleten	-0,20 és 0,00 között	-0,20
Ólom	Általános körülmények között	-0,50 és -0,40 között	-0,65
Alumíniumötvözetek	Általános körülmények között	-0,70 és -0,50 között	-0,80
Horganyzott acél	Általános körülmények között	-1,10 és -0,90 között	-1,20

Bizonyos esetekben, amikor a potenciál kritérium alkalmazása nem célravezető, például tartályfenék külső védelmének a minősítésében, előnyben részesítik az ún. -100 mV potenciálváltozás kritériumot, ami a szakmai közlemények és a szélesebb gyakorlati tapasztalatok szerint megfelelőnek minősíthető [8, 9, 16].

2.6. A potenciál kritériumra vonatkozó szabványok

Az ipari tevékenység jogi és műszaki kereteit a szabványok adják. Bár a szabványok jellemzően az adott tudományterület újabb eredményeit tükrözik, ellentmondásos vagy ismerethiányos esetekben nehéz biztosítani a tudományos eredmények és a szabványok közötti összhangot, de néha még a szabványok közötti vagy a szabványokon belüli egyértelműséget is, amire az alábbiakban majd rámutatok. Az Európai Unióban a katódos védelemre is az ún. EN (EuroNorm) szabványok az irányadók, viszont az olaj- és gáziparban jellemzően az USA szabványai használatosak. A témakör részletes tárgyalásához három általánosan alkalmazott szabványt vettünk figyelembe: BS EN 12954:2019 [15] ; DIN EN 13509:2003 [17] ; NACE Standard TM0497-2012 [18]

A szabványok által alkalmazott potenciál kritériumok megmérése szempontjából központi jelentőségű az ún. OFF potenciál vagy instant OFF potenciál, amire vonatkoztatják a potenciál kritériumot.

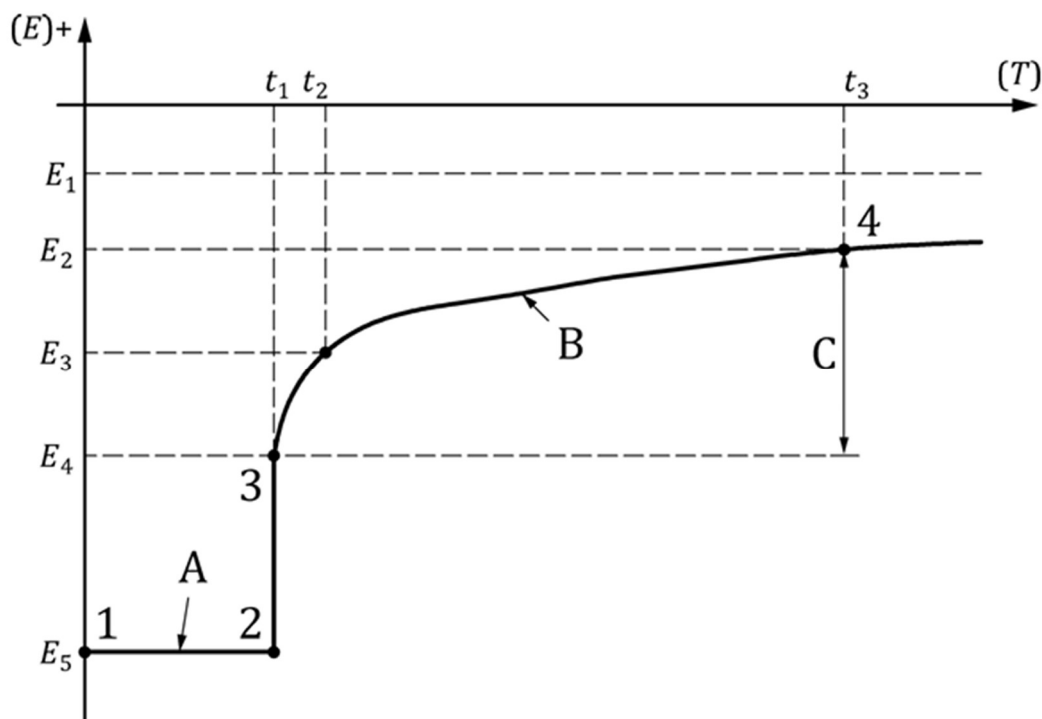
Az OFF potenciál mérési módszere a BS EN 12954:2019 szabvány szerint

A védőáram szinkronizált megszakítása után néhány mikroszekundummal, amikor a talaj RC-körének a tranziens lecsengése már véget ért, mérhető az a kikapcsolt potenciál, mely már árammentesnek tekinthető, azaz nem tartalmazza az áram által a talajban indukált ún. ohmikus potenciálesést, amit a szakmában gyakran „IR-esésnek” („IR-drop”) neveznek. A mérésnek legfeljebb néhányszor száz mikroszekundummal a megszakítás után meg kell történnie, mielőtt a rendszeren jelentős depolarizáció következne be a polarizációs ellenállás és a határfelületi kettősréteg RC-körének a relaxációja következtében. Ezzel biztosítható az, hogy a mért potenciál jó közelítéssel tükrözze a védett szerkezet felületének aktuális IR-mentes (OFF) potenciálját.

A mérés során kapott OFF potenciál érték segítségével ellenőrizhető, hogy a katódos védelem hatékonysága kielégítő-e, tehát a szerkezetpotenciál a megadott korrózióvédelmi kritériumoknak megfelelően, kellően negatív értéket vesz-e fel [15].

A BS EN 12954:2019 szabvány kitér arra, hogy a feszültség egy tranziens lecsengés folyamatán megy keresztül, és a kikapcsolt potenciál értékét valahol a tranziensen belül kell meghatározni. A 2. ábra alapján is látszik, hogy ez egy elég nagy hibalehetőséggel jár, mivel rövid idő alatt jelentős potenciálváltozás történik. A szabvány előírásai szerint a t_1 időpillanatban fennálló potenciálértéket kellene megadni, de ez technikai okokból nem

lehetséges. A ténylegesen mért adat értéke jelentős mértékben függ attól, hogy a lecsengő tranziens melyik fázisába mérünk bele. Ez egy súlyos ellentmondása a feltételrendszernek, amit a gyakorlatban úgy szoktak áthidalni, hogy nagyságrendileg a kikapcsolási tranziens lecsengése után egy másodperccel mérik a szabvány által előírt OFF potenciált, ami egyfelől stabilabb, jobban leolvasható potenciálokat, másfelől jelentős hibákat eredményezhet.



2. ábra. A tranziens lecsengés a BS EN 12954:2019 szabvány szerint [15]

t_1 : A védelem kikapcsolásának időpontja

t_2 : A potenciál mérésének időpontja

t_3 : Depolarizáció számításához szükséges potenciálmérés időpontja

E_2 : Védendő szerkezet – elektrolit potenciálkülönbsége t_3 időpillanatban

E_3 : Kikapcsolt (mért) potenciál

E_4 : Instant OFF potenciál

Az OFF potenciál mérése a DIN EN 13509:2003 szabvány szerint:

A referencia elektródot a talajban kell elhelyezni, a lehető legközelebb a vizsgált szerkezethez, ugyanakkor biztosítani kell, hogy ne érintkezzen közvetlenül a fémme. A gyakorlatban a referencia elektródot a talajfelszínen helyezzük el, kivéve, ha ún. telepített elektródot alkalmazunk.

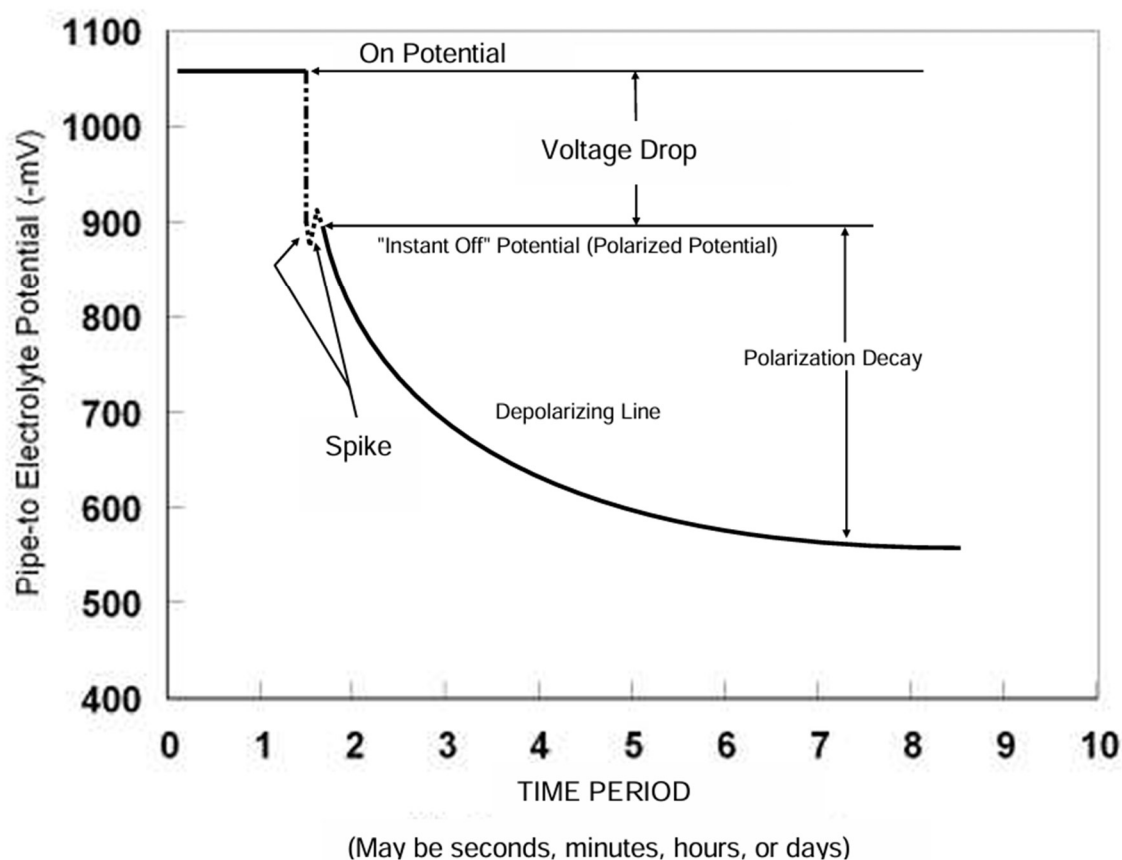
A kikapcsolt potenciál méréséhez a katódos védelmi rendszert rövid időre ki kell kapcsolni. Ez történhet manuálisan vagy automatikus időkapcsolóval. A potenciálmérést közvetlenül a lekapcsolás után kell végrehajtani, hogy elkerüljük a gyorsan változó depolarizációs hatásokat. Ezt az értéket nevezik „instant OFF potenciálnak”, vagy röviden OFF potenciálnak.

A méréshez a referencia elektródot és a védendő szerkezetet csatlakoztatni kell a mérőműszerhez, amely regisztrálja a referencia elektród és a fémes szerkezet közötti potenciálkülönbséget. Az így mért érték a szerkezet kikapcsolt potenciálja. Összhangban az EN 12954 előírásaival, a mérést azonnal a védelmi rendszer kikapcsolása után kellene végrehajtani, hogy elkerüljük a torzítást okozó polarizációs hatásokat, azonban a mérés kikapcsolása után egy gyorsan lecsengő tranziens van, és a gyakorlatban elkerülik azt, hogy ebbe belemérjenek, és megvárják azt, hogy a potenciál beálljon egy stabilabb értékre, és akkor olvassák le a potenciált, ez azonban egy nagyfokú pontatlanságot eredményez.

A mért kikapcsolt potenciált össze kell vetni a szabványban megadott referencia-értékekkel. Általánosan elfogadott, hogy az acél korrózió elleni védelméhez a potenciálnak -850 mV CSE vagy ennél negatívabb értékűnek kell lennie [17]. A szabvány nem említi a feszültségesésben látható tranziens, egyszerűen a leolvasás idejét a védőáram kikapcsolásától számított 1 másodperc környékén jelöli ki.

Az OFF potenciál mérése a NACE Standard TM0497-2012 szabvány szerint

Ez a szabvány a többihez hasonló mérési körülményeket ír elő (Cu/CuSO₄ elektród, szinkronizált védőáram megszakítás). Valamint kiemeli, hogy megfelelő felbontású feszültségmérő vagy oszcilloszkóp használatos, hogy a feszültségesés során keletkező feszültségtüskéket figyelmen kívül lehessen hagyni, és esetlegesen azok ne zavarják a mérést és a leolvasást. A szabvány szerint a feszültségtüskék időtartama tipikusan 0,5 másodperc alatti. A kikapcsolás időtartamát megfelelően rövidre kell választani, hogy a rendszeren ne következhesen be túlzott depolarizáció, viszont ahhoz kellően hosszúra, hogy a feszültségtüskék után leolvasható legyen a potenciál értéke, melynek -850 mV-nak, vagy annál negatívabb értékűnek kell lennie [18].



3. ábra. A tranziens lecsengés a NACE Standard TM0497-2012 szerint [18].

Átvétel a szabvány 19. oldaláról.

Figyeljük meg az ábrázolt tranziens feszültségtüskéket, amelyek bizonytalanná teszik az (instant) OFF potenciál leolvasását akkor is, ha az egyébként technikailag lehetséges lenne (pl. oszcilloszkópos leolvasással); a gyakorlatban ezek a tüskék akár száz mV nagyságrendűek is lehetnek.

Összefoglalva, a szabványok egybehangzóan az OFF potenciál mérését írják elő, ugyanakkor nem nyújtanak támpontot arra nézve, hogy ezt hogyan lehet elérni. Az OFF potenciál mérése során a lekapcsolási pillanatot követően azonnal kellene leolvasni a potenciált, hogy minimalizáljuk a túlzott depolarizáció hatását. A pontos időzítés kritikus a megbízható eredmények eléréséhez.

A gyakorlatban 0,5–1,5 másodperccel a kikapcsolás után szokták leolvasni a potenciált. A szabványokban megjelölt időintervallum kifejezetten nagynak mondható, ami alatt a védendő objektum jelentősen depolarizálódhat, ezáltal hamis eredményhez vezet a mérés. A DIN EN 13509:2003 a potenciál leolvasását 1 másodperc körül javasolja, mivel a szerint ekkor stabil a feszültség, ami erős ellentmondásban van az OFF potenciál definíciójával. A BS EN 12954:2019 szabvány szerint a mérést valahol a tranziensen belül kell elvégezni, ahol már stabilabb a potenciálérték, de ennek kivitelezése nehézségekbe ütközik, mivel a tranziens lecsengési görbéjén nem igazán van stabil, alig változó potenciálérték. A NACE Standard TM0497-2012 szerint a lecsengési görbében gyakran megjelennek feszültségtüskék, melyek zavarják a mérést. Az ábrán látható, hogy a kikapcsolt potenciál leolvasását a tüske lecsengése utáni időpillanatra javasolják, de ez nagyban eltérhet a valós értéktől.

A szabványokban is tükröződő ellentmondásos feltételrendszer meghaladása érdekében meg kell vizsgálni, hogy fizikailag mi az, ami mérhető és kiértékelhető, és ez milyen viszonyban állhat a védettséggel. A pontos értékeléshez az IR mentes potenciált kell használni, mivel az acél felületén mérhető potenciálban a talaj elektromos ellenállása okozta feszültségesés torzítást okozhat. Azt viszont a jelenleg alkalmazott mérési gyakorlat alapján nem lehet tudni, hogy az OFF potenciál és az adott viszonyok mellett érvényes korróziós potenciál értéke között mennyi a különbség. Termodinamikai megfontolások (ld. pl. a vas Pourbaix-diagramját) alapján feltételezhető, hogy a korróziós potenciál nagyjából -900 mV körül lehet [19]. Ez azonban nem alkalmazható terepi körülmények között, tehát szükség van egy olyan eljárásra, amely pontosan megadja az OFF és a korróziós potenciál értékét az adott hibahelyben, és ha ez megvan, akkor lehet feltételezéseket tenni a védettség mértékéről.

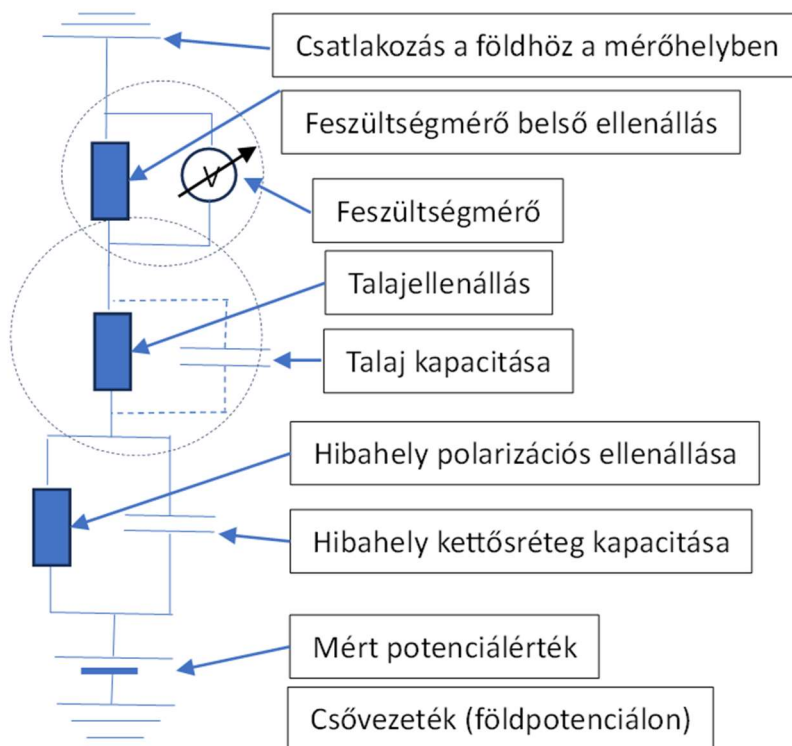
2.7 A potenciálviszonyok fizikai értelmezése

A NACE Standard TM0497-2012 szabványban bemutatott tranziens jól mutatja, hogy a görbének van egy nagyon jól definiált, jól mérhető közbülső szakasza. Mivel a szabványok által előírt potenciál leolvasása mérés technikailag nem kivitelezhető valós terepi körülmények között, vagy nagyon nagy hibával járna, szükséges ennek a szakasznak a vizsgálata, hogy annak

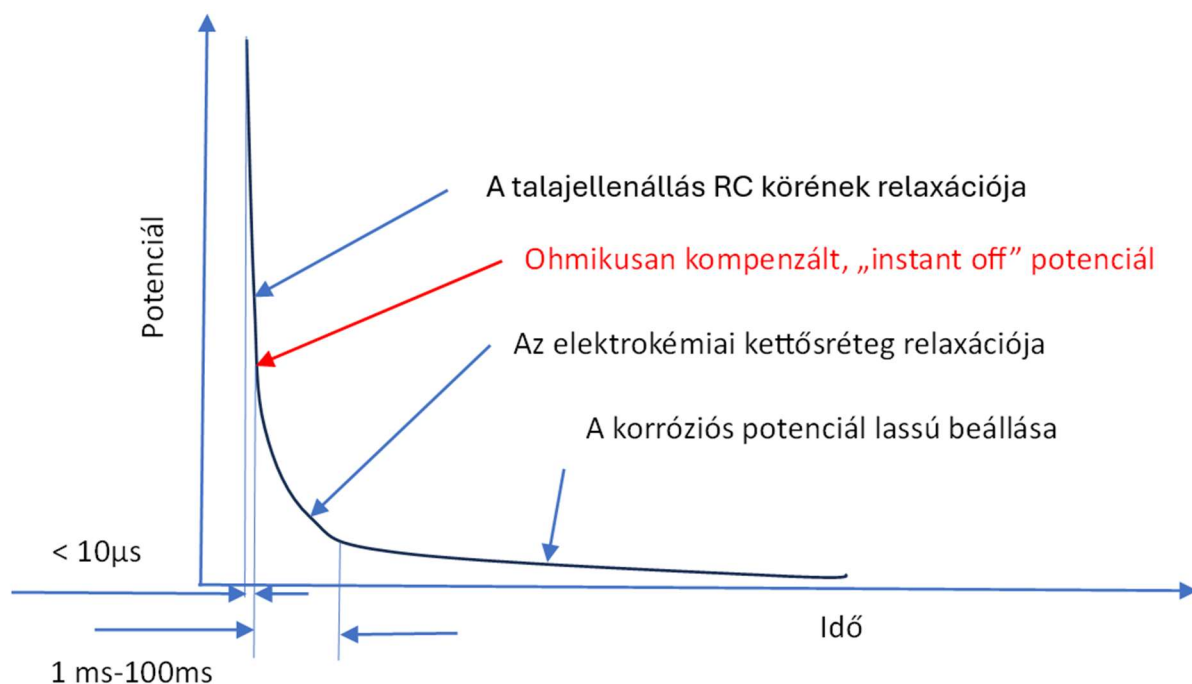
adataiból kifejezhető legyen egy valós OFF potenciál és lehetőség szerint a hozzá tartozó korróziós potenciál értéke. Ennek vizsgálatához figyelembe kell venni a határfelületi kettősréteg fizikai tulajdonságait, valamint a rendszerben található RC körök lecsengési tranzienseit, mivel ez a modell magyarázza legjobban a mért lecsengési görbék fizikai tartalmát.

A határfelületi kettősréteg helyettesítési kapcsolása alapján (4. ábra) a rendszerben két egymással sorba kötött párhuzamos RC kört különböztetünk meg. Az OFF potenciál mérésénél IR mentes potenciált szeretnénk mérni, vagyis ennek a két RC körnek azt az állapotát, amelyben a rendszeren átfolyó áram már megszakad, de a töltésátlépési folyamat RC körének a relaxációja még nem indul meg. Az RC körök lecsengésének tranzienseit az 5. ábrán láthatjuk.

A helyzet pontos matematikai analízisét a töltésátlépési folyamatot meghatározó határfelületi kettősréteg helyettesítő kapcsolása (4. ábra) alapján végezzük el. A határfelületi kettősréteg párhuzamos RC-körének tranziens lecsengése (5. ábra) a klasszikus elektromosság törvényei szerint írható le [20], amit az alábbiakban ismertetek.



4. ábra. A határfelületi kettősréteg sematikus vázlata



5. ábra. A tranziens lecsengés

Az elektrokémiai kettősréteg RC-körének relaxációs egyenlete (elegendően kicsi $E - E_0$ értékekre, ahol a helyettesítő kapcsolás lineárisnak tekinthető [20]):

$-C_{DL} \frac{dE}{dt} = \frac{E - E_0}{R_p} = J$	(1)
---	-----

ahol E és E_0 az elektródpotenciál, illetve a stacioner (egyensúlyi vagy korróziós) potenciál, C_{DL} a kettősréteg-kapacitás, R_p a polarizációs ellenállás és J az áramsűrűség.

Amiből

$-\frac{1}{E - E_0} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{R_p C_{DL}}$	(2)
---	-----

A továbbiakban bevezetjük a $t_0 = R_p C_{DL}$ időállandót:

$-\frac{1}{E - E_0} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{t_0}$	(3)
--	-----

(így ha E és $\frac{dE}{dt}$ ellenkező előjelű, akkor $t_0 > 0$).

Felsorozva és átrendezve kapjuk az alábbi lineáris összefüggést:

$E = -t_0 \frac{dE}{dt} + E_0$	(4)
--------------------------------	-----

E és $\frac{dE}{dt}$ mint mérési adat ismeretében t_0 és E_0 meghatározható abból a tartományból, ahol (4) a legerősebb linearitást mutatja. A módszer előnye, hogy azokat a tartományokat, ahol a mérési adatok bizonytalansága nagyobb, figyelmen kívül hagyhatjuk. Az összefüggésből kiadódik a rendszer stacioner (egyensúlyra vezető elektrokémiai reakcióknál az egyensúlyi, korróziós rendszereknél pedig a korróziós) potenciálja (E_0) és a tranziens lecsengés időállandója (t_0). Az előbbi (E_0) felhasználásával meghatározzuk a polarizáció alappontját (E_0 , η definíciója, (5a,b)) és áttérünk a mért feszültségről a túlfeszültségre, illetve a polarizációra (az utóbbi definíció mellett még t_0 felhasználásával dimenziómentessé tesszük az időt):

$\eta = E - E_0, \tau = t/t_0$	(5a,b)
--------------------------------	--------

Ezzel a (2) egyenlet az alábbi alakúra egyszerűsödik:

$-\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{d\tau} = -\frac{d \ln \eta}{d\tau} = 1$	(6)
---	-----

Azaz a túlfeszültség ill. a polarizáció logaritmusának a redukált idő szerinti deriváltja időfüggetlen és egységnyi.

A (6) differenciálegyenlet megoldása nagyon egyszerű:

$\ln[\eta(\tau)] = \ln[\eta(0)] - \tau$	(7)
---	-----

Amiből egy rendkívül egyszerű kifejezés adódik $\eta(0)$ értékére, ami az OFF potenciál és a korróziós potenciál különbségének az értéke:

$\ln[\eta(\tau)] + \tau = \ln[\eta(0)]$	(8)
---	-----

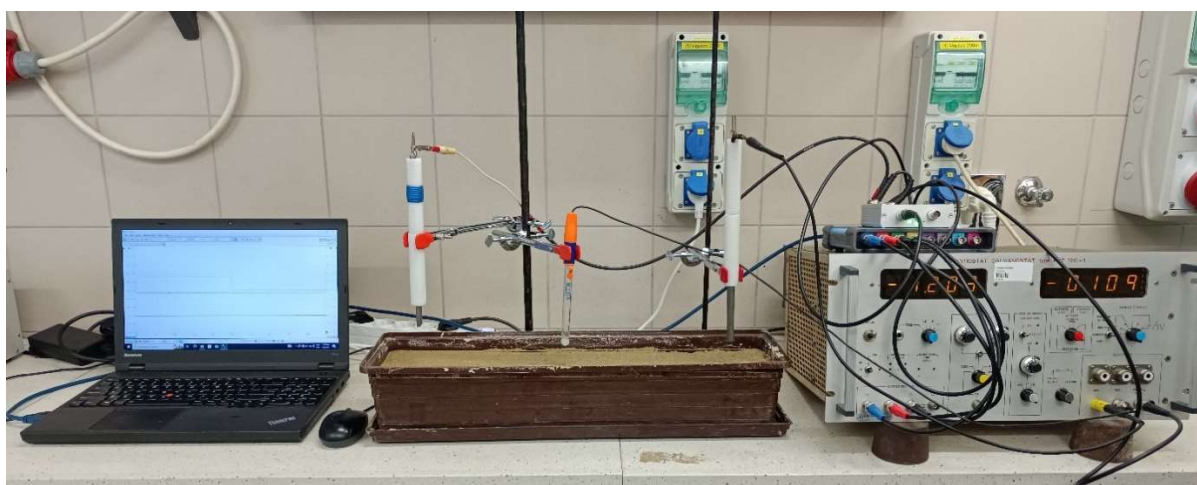
A (8) egyenlet alapján a $\eta(0)$ értékére minden mérési pontból adódik egy érték. A legvalószínűbb $\ln[\eta(0)]$ értéket a halmaz mediánjából határozzuk meg, mert nem valószínű, hogy a hiba normális eloszlású.

A (4) és a (8) egyenletekkel tehát biztosítható, hogy az OFF potenciált, illetve a tranziens lecsengésben levő rendszer korróziós potenciálját, továbbá a lecsengés időállandóját a legjobb

közbülső adatokból meghatározzuk. Az OFF potenciál és a korróziós potenciál különbsége a lecsengés kezdeti polarizációja ($\eta(0)$ v.ö. a (8) egyenlettel), most már megszabadítva az ohmikus potenciálesés által okozott hibáktól, azaz alkalmassá téve a katódos védelem minősítésére.

3. Kísérleti körülmények

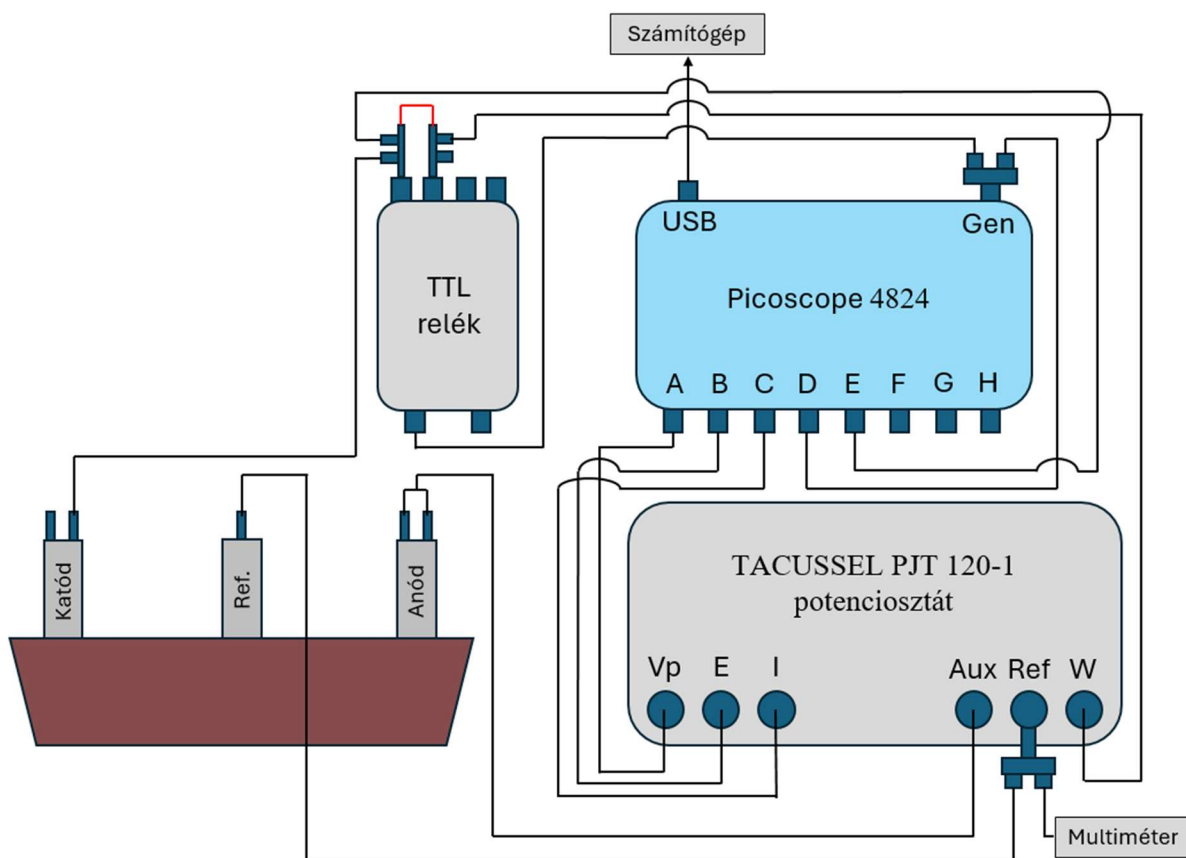
A mérés során a mérőcella összeépítésénél törekedtem a minél átláthatóbb és egyszerűbb felépítésre. A cella alapja egy, kb. 60 centiméter hosszú műanyag kád (virágláda), melyet mosott tengeri homokkal töltöttem meg. A mosás többszöri ioncserélt vizes dekantálást jelentett. Az utolsó mosást pedig 500 mg/dm^3 koncentrációjú nátrium-klorid oldattal végeztem. Ez az oldat biztosította a rendszer ellenőrzött kloridtartalmát, mely a mérés során a talaj szokásos kloridtartalmának a beállítására és a korrózió előidézésére szolgál. Az a katódosan védett szerkezetet modellező munkaelektrod és az anód anyaga DIN ST-52 típusú szénacél elektrod volt. A rendszer két anódot tartalmazott, átmérőjük 8 mm, hosszuk 80 mm volt, valamint két elektródot, melyből az egyiket katódos védelemmel láttam el, míg a másikat nem. Ezen elektródok (9. ábra) 6 mm átmérőjűek és 30 mm hosszúak voltak. A referencia elektrod egy Ag/AgCl elektrod volt, melyben a telített kálium-klorid oldat szintjét folyamatosan ellenőriztem. Az Ag/AgCl elektrod potenciálja mintegy 100 mV-tal negatívabb a telített Cu/CuSO₄ elektródénál, de a közölt adatok mind átszámításra kerültek és a Cu/CuSO₄ elektróddal mérhető adatokat tükrözik. A rendszeren a védelmi feszültséget egy TACUSSEL PJT 120-1 típusú potenciosztát biztosította (potenciosztatikus üzemmódban). Az oszcilloszkóp egy PICOSCOPE 4824 típusú készülék volt (7. ábra). Az áramellátás megszakítását egy egyedi készítésű egység biztosította, mely az oszcilloszkóp által kivezérelt jelre kapcsolta ki-be az áramot. Ennek kímélése érdekében a mérési alkalmakon kívül egy megkerülő vezetékkel volt összekötve a készülék be- és kimenete (7. ábrán a piros vezeték). Az oszcilloszkóp összekötésre került egy számítógéppel, mely a mérés során vizualizálta és tárolta az adatokat. (6. ábra)



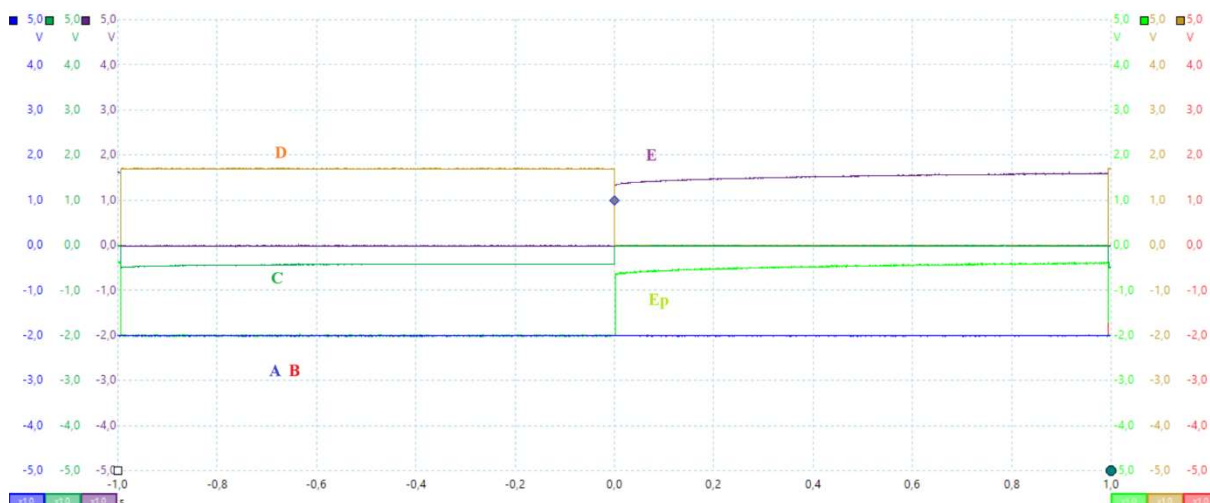
6. ábra. Az összeállított mérőcella, és a mérési elrendezés

A mérés elindításakor a nedves homokba beleszúrtam a fém elektródokat, és a homokágy tetejére óvatosan ráhelyeztem a referencia elektródot. A rendszer nedvességtartalmának megóvása érdekében a modellrendszer műanyag fóliával került lefedésre. Természetesen ez a cella szellőzését nem akadályozta a kellő mértékben, ezért időnként a nedvességet pótolni kellett ioncserélt vízzel. De a tökéletlen zárás a rendszer pangását is megakadályozta.

A rendszer polarizálása előtt megmértem annak nyíltáramköri potenciálját. Erre egy megfelelő pontosságú multimétert használtam. Az áram rákapcsolása után elvégeztem az első mérést. A multiméterrel megmértem a feszültséget a tápegység bekapcsolt állapotában a védett és a nem védett elektródon is, a védőáram nagyságát pedig a potenciosztárról olvastam le. Ezután egy előre elkészített programmal, melyben az oszcilloszkóp potenciál-idő függvényét központosztam egy bizonyos potenciálértékre, meghatároztam azt az időpontot, amikor az áram megszakad és az ohmikus potenciálesés bekövetkezik. Ez a program vezérelte a kapcsolóegységet is, az oszcilloszkópon keresztül. Ezzel a programmal mértem minden egyes alkalommal a védett és a nem védett elektródon is a kikapcsolt potenciált.



7. ábra. A rendszer kapcsolási rajza



8. ábra. Az oszcilloszkóp mérési görbéi

A 8. ábrán látható görbék:

- A: Potenciosztát által generált feszültség
- B: Potenciosztát potenciálmérési kimenete
- C: Rendszeren átfolyó áramerősség (mikroamperben)
- D: Jelgenerátor visszamért feszültsége
- E: Munkaelektrodon mért feszültségkülönbség
- Ep: Munkaelektrodra számított feszültség

A 4. táblázatban mutatom be, hogy a védelmi potenciált hogyan változtattam a kísérlet során. A polarizáció növelésére azért volt szükség, mert a meghatározott paraméterekben (időállandók, korróziós és kikapcsolt potenciálok) nem láttam változást az idővel.

4. táblázat. A védelmi potenciál névleges értéke a mérés során

Védelmi potenciál (mV)	Időszak (h)	
	Kezdet	Vége
-1500	0	700,34
-2000	700,34	1176,17
-3000	1176,17	1390,17

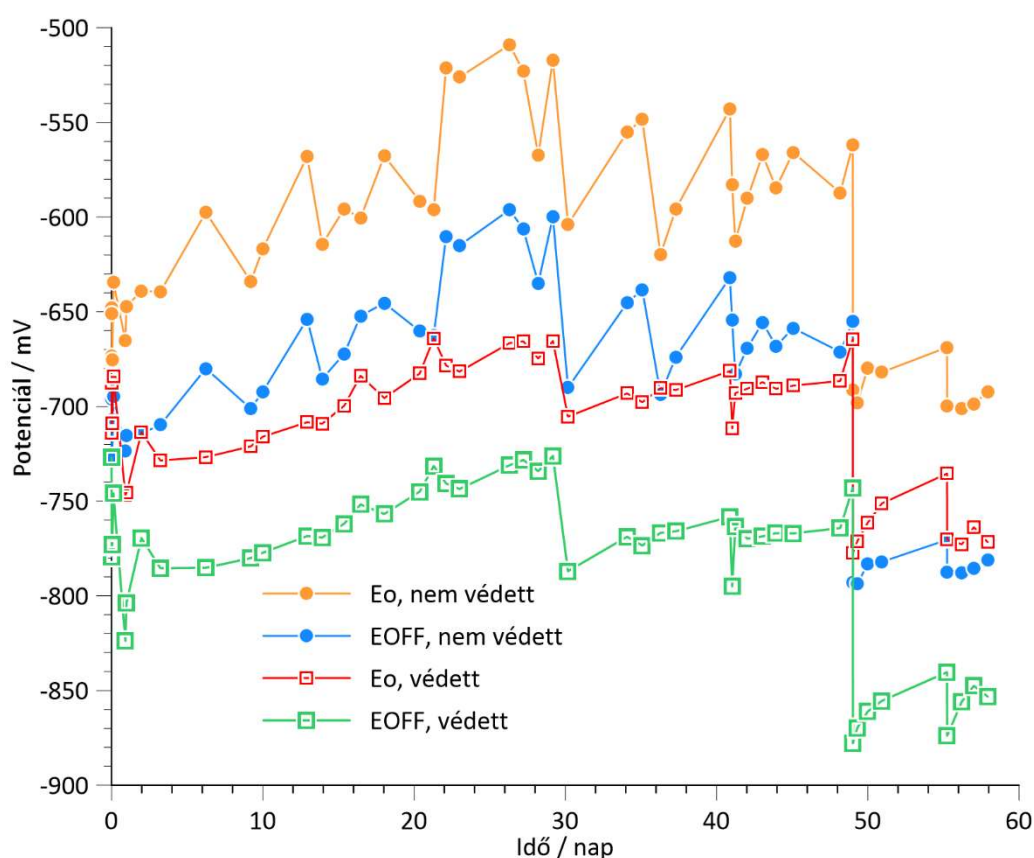


9. ábra. A védett és nem védett elektródok a mérés kezdete előtt

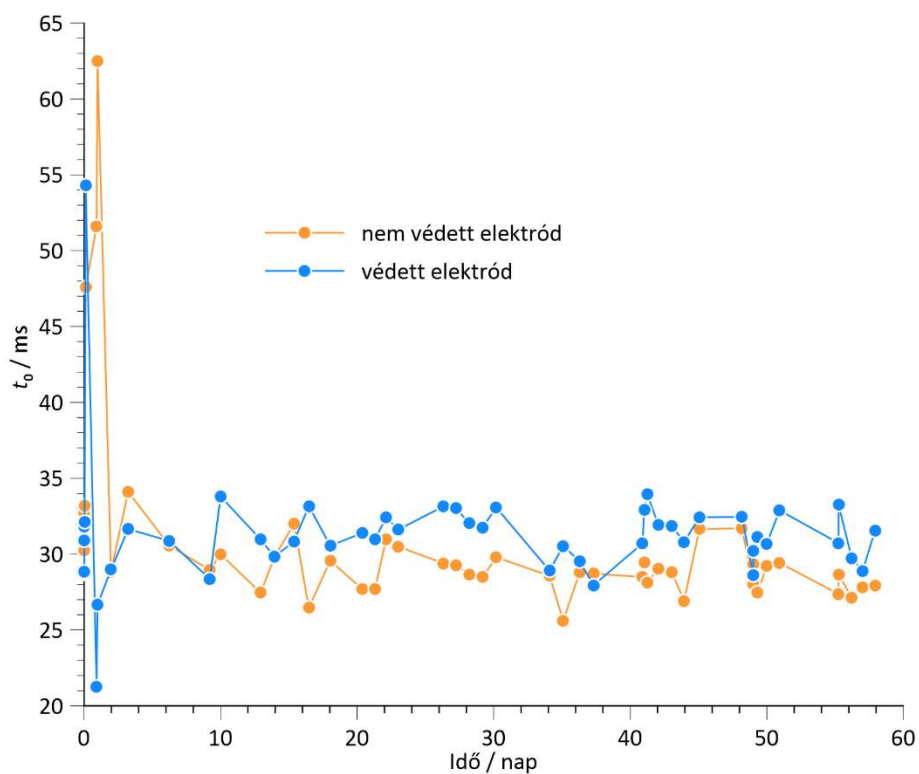
4. Kísérleti eredmények és értelmezésük

A kísérletsorozat hossza 1390 óra és 10 perc volt. Ez alatt összesen 48 mérést végeztem, melyek során mértem mind a védett, mind pedig a nem védett elektród lecsengési tranzienseit.

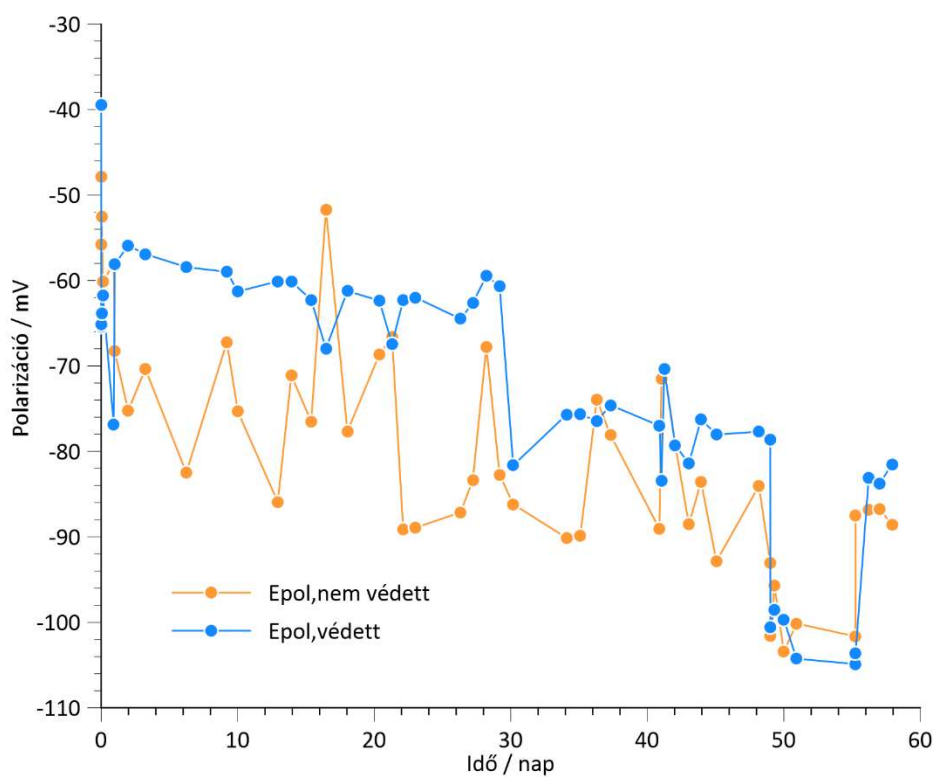
A mérési eredmények a 10-12. ábrán szerepelnek. A 13. ábra fotóján az látható, hogy a nem védett elektród mutat némi korróziós károsodást, míg a védett elektród felülete fémtiszta maradt. Így látható, hogy a rendszer védelme kellően hatékony volt. A mérés során kapott hosszútávú adatsorok időben jelentős varianciát mutatnak, ennek ellenére nem figyelhető meg jelentős trendszerű változás, csupán a potenciál értékek mutatnak némi korrelációt a polarizáló feszültség változásával (10. és 12. ábra), de ezek is részben visszaállnak a korábbi értékekre. Az időállandók a mérés során szintén nem változnak jelentősen (11. ábra). A korróziós potenciál változása sem mutat egyértelmű trendet az időben (10. ábra), ebből az a következtetés vonható le, hogy változása nem jellemzi a védettség szintjét. A fotó (13. ábra) bizonyítja, hogy a katódos védelem működött. Az ismert adatokból arra következtethetünk, hogy a potenciál változásai nem befolyásolják a védelem minőségét, hanem a katódos polarizáció a védelem forrása.



10. ábra. A mért korróziós és OFF potenciálok a védett és nem védett elektródokon



11. ábra. A (4) egyenlettel meghatározott időállandók a védett és nem védett elektródokon



12. ábra. A (4) egyenlettel meghatározott polarizáció a védett és nem védett elektródokon

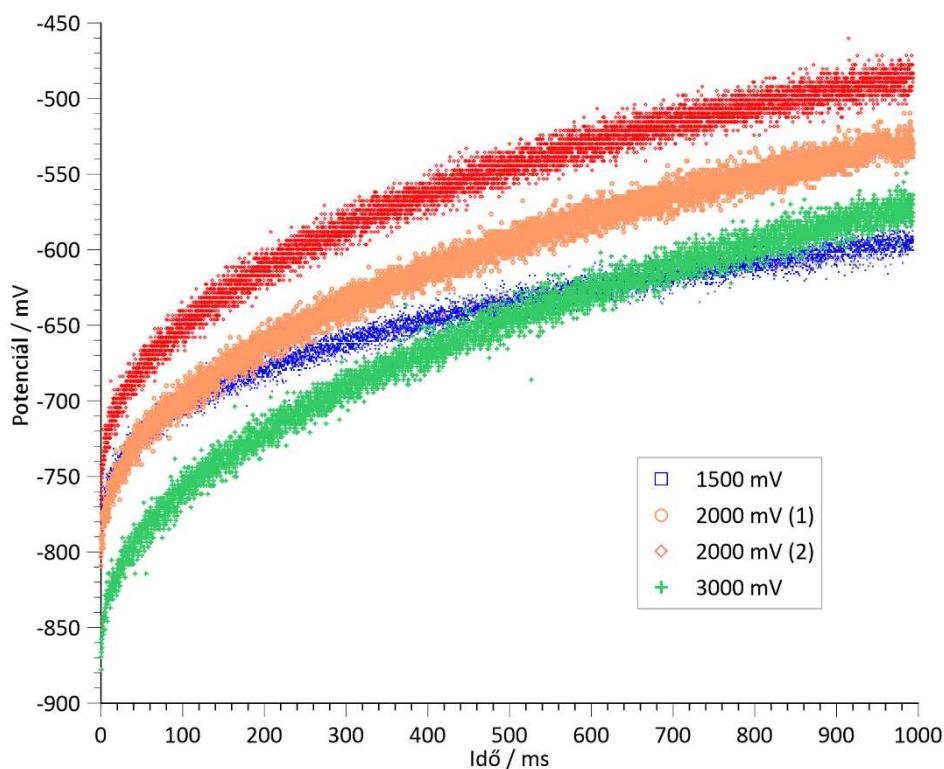


13. ábra. A védett (jobb) és nem védett (bal) elektródok a mérés befejezésekor

A részletes kiértékelés 4 adatsoron (1500 mV; 2000 mV (1); 2000 mV (2); 3000 mV) kerül bemutatásra. A mérések időpontja az 5. táblázatban található.

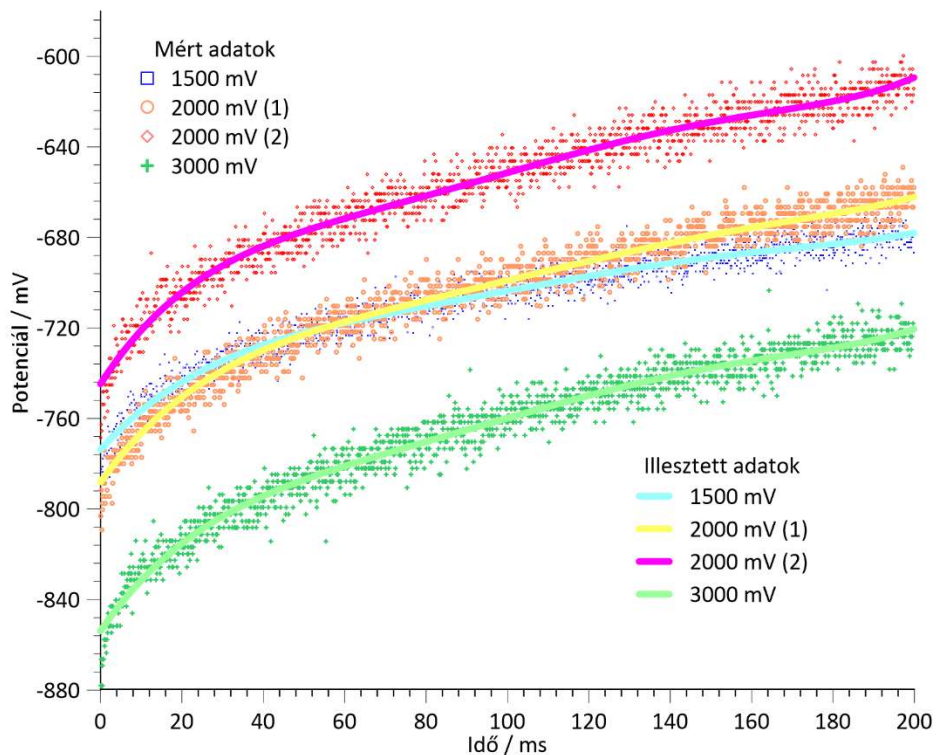
5. táblázat. A bemutatott mérések időpontja a vizsgálat kezdetéhez viszonyítva

Mérés neve	Mérés időpontja a vizsgálat kezdetétől (h)
1500 mV	0,917
2000 mV (1)	724,25
2000 mV (2)	1176,167
3000 mV	1390,167

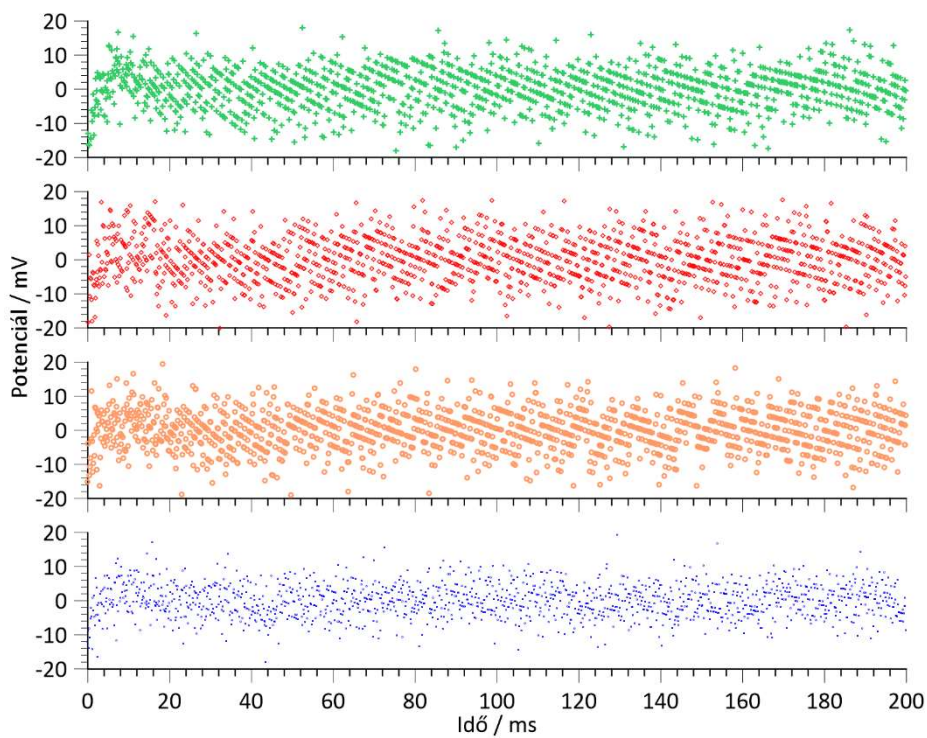


14. ábra. A töltésátlépési folyamat RC-körének tranziens lecsengési görbéi 1000 ms-ig
követve.

A mért adatokból (14. ábra) jól kivehető két, egymástól eltérő módon változó szakasz. Az első egy láthatóan exponenciális lecsengésű tartomány, mely azonosítható a töltésátlépési folyamat RC-körének tranziens relaxációjával, és ezért megfelelő alap a további adatok meghatározásához. Azonban a görbe átmegy egy közel lineárisan változó (illetve nagyon nagy időállandójú lecsengő) tartományba, és így változik pozitív irányba tovább a rendszer potenciálja. Ez a lineáris szakasz feltehetően a töltésátlépés RC körének relaxációja után bekövetkező korróziós potenciálváltozás, aminek a koncentrációgradiensek időbeni csökkenése az oka, és nagyban rontja az RC-relaxáció kiértékelésének a pontosságát: bizonytalanná teszi az első, gyors, exponenciális lecsengésű depolarizációs szakasz során fennálló korróziós potenciál értékének a meghatározását, ezért annak során fontos ennek a résznek az elhagyása a kiértékelésből. A két állapot (a gyors tranziens lecsengés és az azt követő lassú, kvázi-lineáris potenciálváltozás) különböző kinetikai állapotokat jelent a rendszeren. Az exponenciális szakasz adja vissza a talaj helyettesítő RC-körének lecsengését, ezért ez használható a korróziós potenciál meghatározásához.



15. ábra. Nyers mérési adatok és az illesztett polinom a kiértékelés alapját képező 200 ms-ig tartó időtartományban

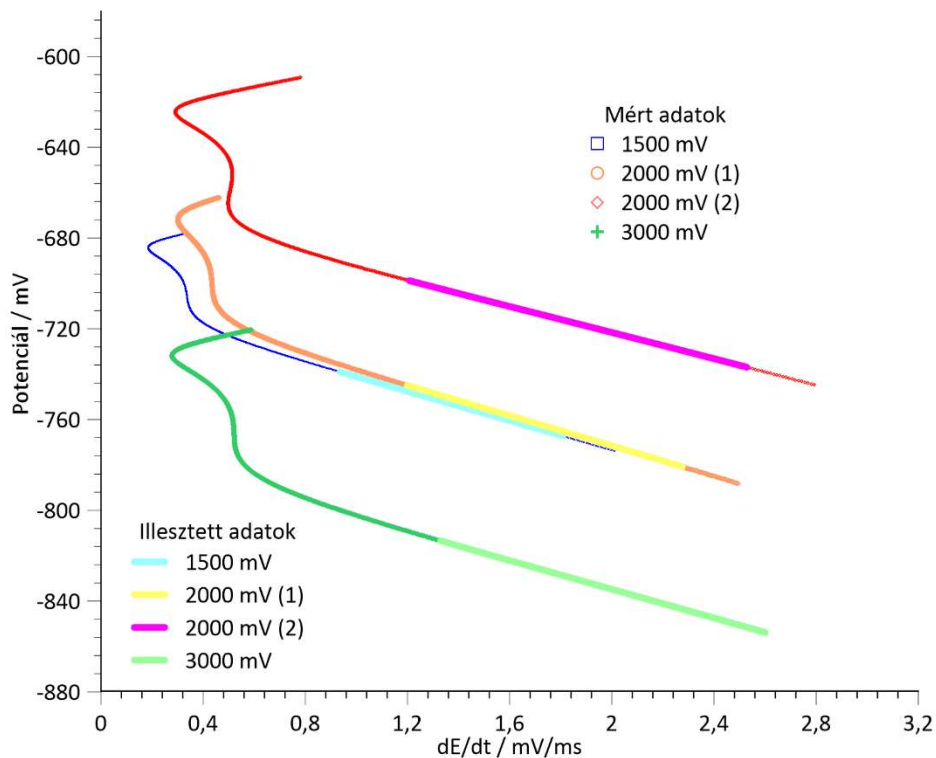


16. ábra. Az illesztett polinomhoz tartozó variancia. A színek megegyeznek a 15. ábrával

A potenciáladatok láthatóan erősen zajosak. Ez egy kedvezőtlen körülmény, de mivel terepi körülmények között a potenciál zaja amúgy is nagyon jelentős lehet, ezért olyan kiértékelési módszert kell keresni, amelyik elég robosztus ahhoz, hogy ilyen nagyságrendű zajokat kezelni tudjon. Az exponenciális szakasz (nagyjából az első 200 ms) szűrésére és zajmentesítésére egy zajszűrésre is alkalmazható módszert, a polinomillesztést használtam (15. ábra). Az illesztett polinom ötödfokú, mivel kisebb fokszámnál nem ad elég pontos illesztést, nagyobb esetén pedig az ún. „túlillesztés” következtében adna pontatlan értékeket. A túlillesztés kisebb mértékben meg is jelenik a görbék hosszabb időtartományokhoz tartozó részein, de ez azért nem okoz kiértékelési hibát, mert a paramétereket a legjobb linearitást mutató, relatíve rövid tartományból határozzuk meg. A módszer alkalmazhatóságát bizonyítja a nulla középpontú, véletlenszerű zaj a polinom helyettesítési értékéhez képest (16. ábra). Ha nem ilyen módon oszlana el a zaj a rendszeren, akkor abból az következne, hogy a polinom nagy lokális hibákkal illeszti az adatokat. A véletlenszerű („random”) zaj alapján feltételezhetjük, hogy a polinom alkalmazása a további kiértékeléshez várhatóan megfelelő eredményeket ad.

Az illesztett polinom deriválásából származó, dE/dt értékek függvényében ábrázolva az elektródpotenciál E értékeit, egy egyenest kapunk, melynek tengelymetszetéből és meredekségéből meghatározható a korróziós potenciál és a tranziens időállandója, a (4) egyenletnek megfelelően. Az egyenesre csúszó kiértékelést alkalmazva (17. ábra), minden lépésben 161 pontot véve, meghatároztam az adatok korrelációját (6. táblázat). Ahol ez az adat a legnagyobb értéket veszi fel, az ahhoz tartozó E_0 és t_0 értéket vettem figyelembe a kiértékelés folytatásában. A 6. táblázatban a meredekség az időállandóval, míg a tengelymetszet a korróziós potenciállal hozható függésbe.

Nagyon jó lineáris korrelációkat kaptam, és emiatt az adatokban zavaróan sok 9-es kellene olvasni; ennek kiküszöbölésére a $\rho = -\log_{10}(1 - \text{Korreláció}^2)$ összefüggést alkalmaztam a korreláció bemutatására (ha pl. egy korrelációs együttható értéke 0,9999, akkor ennek a kifejezésnek az értéke 4 lesz).



17. ábra. A „csúszó” illesztés görbéi, kiemelve a kiértékeléshez használt szakaszt. A kis dE/dt értékeknél található erős nemlinearitások a 15. ábrán a hosszabb idők tartományában az illesztési polinomokon látható kanyarokkal vannak összefüggésben.

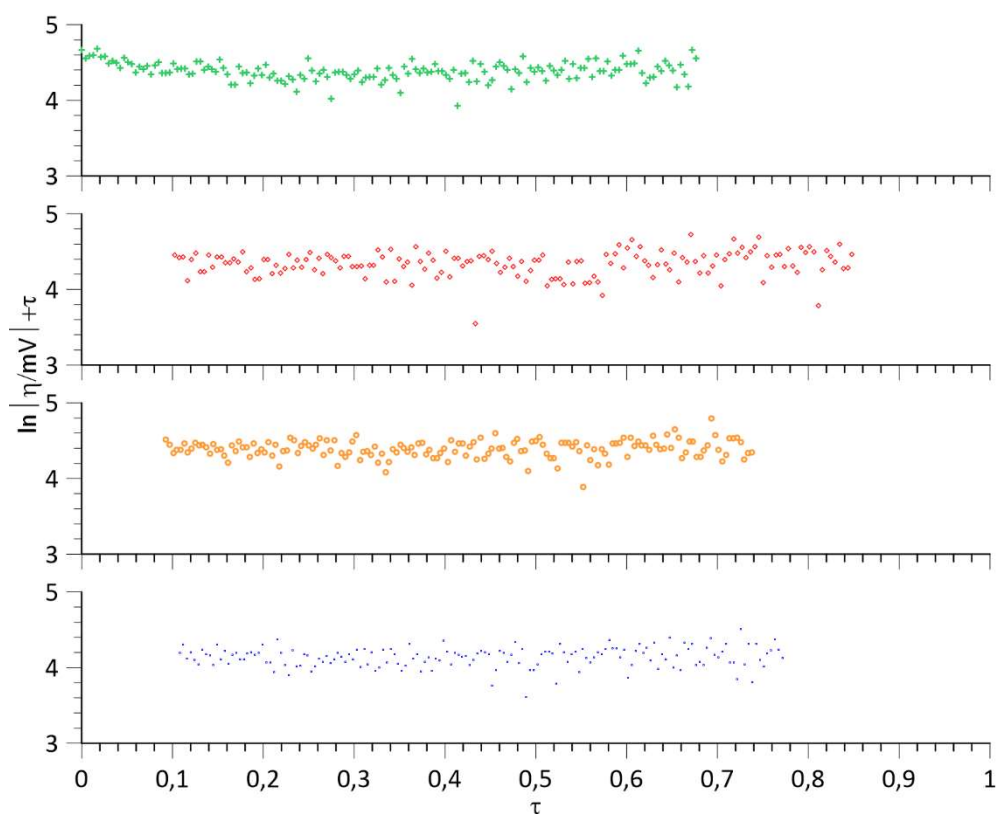
6. táblázat. A 4 mérés során kapott paraméterek

Azonosító	Meredekség / ms	Tengelymetszet / mV	Korreláció	ρ
1500 mV	-32,2622	-608,843	-0,999998581	5,54704
2000 mV (1)	-33,2010	-605,169	-0,999998725	5,59359
2000 mV (2)	-28,7582	-564,140	-0,999997468	5,29554
3000 mV	-31,6892	-671,390	-0,999997425	5,28827

Az OFF potenciál meghatározása az áram megszakításakor esetlegesen jelentkező feszültségtüskék és egyéb tranziensek hatására pontatlan lehet, amint azt az elméleti részben fentebb tárgyaltam. Ennek kiküszöbölésére a (6) egyenletet integrálásával, majd átrendezésével (v.ö. (8) egyenlettel) minden mérési pontra meghatároztam az $\ln(\eta(0))$ és $\tau = t/t_0$ értékeket. Ez utóbbiakat összeadva egy konstans értéket kellene kapnunk minden vizsgált időpillanatra, ami az $\ln(\eta(0))$, azaz az OFF potenciálhoz rendelhető kezdeti polarizáció (7. táblázat)

értékének a logaritmus. Ez többé-kevésbé teljesül is, azonban mivel a kapott adatok nem mutatnak normál eloszlást, ezért nem átlagolhattam azokat. Ehelyett az adatsor mediánját vettem, és ebből kaptam meg a korróziós potenciálhoz viszonyított polarizáció értékét. A polarizáció és a korróziós potenciál összege az OFF potenciál, amit a vonatkozó szabványok a védettség kritériumának írnak elő. Mivel időközben sikerült a korróziós potenciálra pontos értékeket kapni, ezért az OFF potenciálokat nem a polinomiális illesztés adataiból, hanem az eredeti mért potenciáladatokat és a számított korróziós potenciál értékeinek a különbségéből számított polarizációadatokkal számítottam (18. ábra).

A 18. ábrán látható értékek mediánjának az exponenciális hatványát hozzáadva a korróziós potenciálhoz, a kapott érték megadja a legvalószínűbb OFF potenciált (ld. (8) egyenlet). A 7. táblázat tartalmazza az ebből meghatározott és a görbékről leolvasott OFF potenciál értékeit. A számítással meghatározott OFF potenciál értékei mindenhol 10-20 millivolttal pozitívabbak, mint a mérésről leolvasott értékek. Ez az eltérés arra utal, hogy az első néhány milliszekundumban a tranziens lecsengési folyamat nem követi pontosan az (1) egyenlet által meghatározott elméletet. Ez az eredmény a későbbiekben további vizsgálatokat tesz szükségessé.



18. ábra. A lineáris illesztésekből kapott korróziós potenciál és a mérési adatok felhasználásával a (8) egyenlet szerint adódó polarizáció logaritmusának értéke. Az ábra színkódjai megegyeznek a 17. ábrával

7. táblázat. A (8) egyenlet alapján a 18. ábra értékeiből számított instant OFF potenciál, illetve ezek leolvasott értékei (E_{OFF})

Mérés neve	t_0 / ms	E_{kor} / mV	$\ln(\eta)$ / mV	$\eta(0)$ / mV	E_{OFF} számított / mV	E_{OFF} leolvasott / mV	Stacioner áramsűrűség / $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
1500 mV	32,26	-708,84	4,1744	64,99	-773,8	-785	52
2000 mV (1)	33,20	-705,17	4,4175	82,89	-788,1	-818	68
2000 mV (2)	28,76	-664,14	4,3885	80,52	-744,7	-768	63
3000 mV	31,69	-771,39	4,4103	82,30	-853,7	-884	145

A kapott eredmények összhangban vannak Mahlobo és munkatársai [21] eredményeivel, akik szerint a kinetikai kontroll esetén nagyságrendileg $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a védelemhez szükséges áramfelvétel.

5. Összefoglalás, következtetések

Az eredményeim alapján megállapítható, hogy a katódos védelem itt alkalmazott kiértékelési eljárása megfelelő, kellően pontosnak tekinthető. A korróziós potenciál, az időállandó és az OFF potenciál jól meghatározható a lecsengési görbe közbülső, jól mérhető szakaszából, még nagyon zajos adatsorból is. Ez azért is nagyon fontos, mivel így a tranziens lecsengés legmegbízhatóbb adattartományából lehet dolgozni torzításmentesen. Ez jelentősen növeli és statisztikailag kiértékelhetővé teszi a meghatározás pontosságát.

A hosszú távú kísérleti adatsorok tanúsága alapján látszik, hogy a védett és nem védett elektródok paraméterei megközelítőleg együtt futnak. Ebből arra lehet következtetni, hogy a védelem, tehát a tartós polarizáció nem változtatja meg a felületi állapotokat, hanem csak a kinetikát befolyásolja az anódos folyamatok elnyomásával. Adott kísérleti körülmények mellett tehát egyértelműen kinetikai kontroll tapasztalható.

Az elektródok fotói bizonyítják, hogy nagyságrendileg 100 mV polarizáció elegendő volt a felület tartós védelmére, összhangban az ún. 100 mV-os potenciál kritériummal [16]. Az áramsűrűségek értéke továbbá arra utal, hogy a kísérlet feltételei mellett a kinetikai védelmi mechanizmus érvényesül [21].

Jelen eredmények alapján megalapozható lehet a katódos védelem egy új, kinetikai védelmi kritériuma, melyhez rendelkezésre áll egy statisztikailag kiértékelhető és minősíthető mérési eljárás. A kapott eredmények természetesen további laboratóriumi és terepi mérésekkel történő ellenőrzésre szorulnak, mielőtt általánosabb következtetések lennének levonhatóak belőlük.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőimnek: Dr. Lukács Zoltánnak és Dr. Kristóf Tamásnak, hogy lehetőséget biztosítottak arra, hogy a dolgozatomat a Természettudományi Központ Korróziós Kutatócsoportjánál készíthettem el, valamint annak elkészítésében nyújtott segítségükért, és a szakmai fejlődésemért megtett erőfeszítéseikért.

Ez a dolgozat a Pannon Egyetemért Alapítvány Tudományos Diákköri Ösztöndíj által finanszírozott szakmai támogatással készült.

Irodalomjegyzék

- [1] Dr. Dévay József: Fémek korróziója és a korrózió védelme. Bp., Műszaki Könyvkiadó. 1979.
- [2] The World Factbook 2021. Washington DC, Central Intelligence Agency. 2021.
- [3] Talajvédelem, talajtan. 2. bővített kiadás. Szerk.: Dr. Fülekgy György, Dr. Domokos Endre. Veszprém, Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet. 2011.
- [4] Dr. Lukács Zoltán: A talajkorrózió alapjai. Egyetemi tananyag, Pannon Egyetem, Veszprém, 2022.
- [5] Dr. Bácskai Gyula: Talaj okozta korrózió. Bp., Tankönyvkiadó. 1967.
- [6] Walter von Baeckmann, Wilhelm Schwenk, Werner Prinz: Handbook of Cathodic Corrosion Protection. Houston, TX., Gulf Publishing Company. 1997.
- [7] Markus Büchler, Ueli Angst, Bruce Ackland: Cathodic protection criteria: A discussion of their historic evolution. In: European Corrosion Congress, EUROCORR. 2017, Prague.
- [8] Ueli Angst: A critical review of the science and engineering of cathodic protection of steel in soil and concrete. NACE International. 2019.
- [9] Cathodic protection criteria for buried carbon steel structures. Joint EFC/CEOCOR Working group. 2021.
- [10] Gósi Gabriella: A katódos védelem mechanizmusának vizsgálata különböző pufferkapacitású talajokban. Tudományos diákköri dolgozat, Pannon Egyetem, Veszprém, 2019.
- [11] Marcel Pourbaix: Atlas of Electrochemical equilibria in Aqueous Solutions. NACE. 1974.
- [12] Richard J. Kuhn: Cathodic Protection of Underground Pipe Lines from Soil Corrosion. API Proceedings. 1933.

- [13] Markus Büchler: Alternating current corrosion of cathodically protected pipelines: Discussion of the involved processes and their consequences on the critical interference values. In: *Materials and Corrosion*, (2012) p. 1-7.
- [14] Markus Büchler, Dr. Hanns-Georg Schöneich: Investigation of Alternating Current Corrosion of Cathodically Protected Pipelines: Development of a Detection Method, Mitigation Measures, and a Model for the Mechanism. In: *Corrosion*, Vol. 65. (2009) No. 9. p. 578-586.
- [15] BS EN 12954 – General principles of cathodic protection of buried or immersed onshore metallic structures. British Standards Institution. 2019.
- [16] Mehdi Attarchi és munkatársai: Selecting Appropriate Cathodic Protection Criteria for Tank Bottom Using Polarization Method. In: *European Corrosion Congress, EUROCORR* (2015) No. 3. p. 1611-1617
- [17] DIN EN 13509 – Cathodic protection measurement techniques. 2003.
- [18] NACE Standard TM0497-2012 – Measurement techniques related to criteria for cathodic protection on underground or submerged metallic piping systems. NACE International. 2018.
- [19] Ueli Angst és munkatársai: Cathodic protection of soil buried steel pipelines – a critical discussion of protection criteria and threshold values. In: *Materials and Corrosion*, Vol. 67. (2016) No. 11. p. 1135-1142.
- [20] Baccilieri Dávid: Tranziens módszerekkel kapott korróziósebességek összehasonlító vizsgálata. Tudományos diákköri dolgozat, Pannon Egyetem, Veszprém, 2019.
- [21] Mandlenkosi G.R. Mahlobo és munkatársai: Application of voltammetry as a technique to monitor cathodic protection performance of steel in simulated soil solution. In: *Electrochemistry Communications*, Vol. 166. (2024) No. 107777