

Ćwiczenie IV:

KOROZJA I PASYWACJA STALI

opracowanie: Bogusław Mazurkiewicz

Wprowadzenie

1. Teoria korozji elektrochemicznej

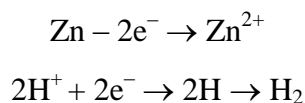
Korozję elektrochemiczną definiuje się jako niszczenie metalu w wyniku pracy ogniwa korozyjnego.

Definicyjnie *ogniwem* nazywamy układ dwóch elektrod, katody i anody, w elektrolicie. Elektrodami są najczęściej metale czyste, stopy metali czy węgiel (grafit) – przewodniki wykazujące przewodnictwo elektronowe pozostające w kontakcie z elektrolitem. Wówczas na granicy faz powstaje *potencjał elektrochemiczny* albo w skutek reakcji metalu typu red - ox albo orientacji polarnych cząsteczek przy powierzchni metalu. Wielkości tej w zasadzie nie potrafimy zmierzyć, natomiast potrafimy określić różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami. Przyjmując jako standard potencjał tzw. normalnej elektrody wodorowej (NEW) o umownym potencjale równym zero, istnieje możliwość porównywania potencjałów różnych metali w różnych środowiskach elektrolitycznych.

Jeśli zatem rozpatrywać ogniwo (układ dwóch elektrod), np. ogniwo Volty zapisane schematycznie:



to stosując miernik napięcia o oporności rzędu $10^{15}\Omega$ możemy zmierzyć różnicę potencjałów obu elektrod (ogniwa otwartego) czyli *SEM tego ogniwa*. Po włączeniu w obwód zewnętrzny ogniwa oporu (R) np. żaróweczki żarzenie włókna będzie związane z wymuszeniem określonych reakcji chemicznych w elektrolicie reakcji utleniania anody i reakcji redukcji na katodzie. W omawianym ogniwie będą to reakcje:



Po zmierzeniu różnicy potencjałów elektrod w tym ogniwie, zwartym żarówką o oporze R, okaże się, że jest ona mniejsza od SEM ogniwa. Zwierając ogniwo oporem o coraz mniejszej wartości – różnica potencjałów będzie maleć zapewne w różnym stopniu dla obu elektrod – proporcjonalnie do polaryzowalności elektrod – i przy oporze równym zero otrzymamy ogniwo krótkozwarte.

Stosując prawo Ohma:

$$U = I \cdot R$$

dla danej różnicy potencjałów w ogniwie przy oporze R płynie prąd o wartości I.

Zatem, zmniejszając opór prąd w ogniwie będzie wzrastał tak, że w przypadku *ogniwa krótkozwartego* - otrzymujemy maksymalną wartość prądu I_{\max} .

Przepływowi ładunków w obwodzie zewnętrznym towarzyszą równoważne procesy w obwodzie wewnętrznym ogniwa i ilości (m) redukowanego, bądź utlenianego pierwiastka pozostają w relacji do przeniesionego ładunku (Q) zgodnie z I-szym prawem Faradaya:

$$m = k \cdot Q$$

gdzie: k – równoważnik elektrochemiczny,

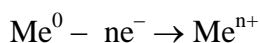
$Q = I \cdot t$ czyli są to wielkości dostępne w pomiarach, gdyż t - to czas procesu, a I - natężenie prądu.

Wracając do korozji elektrochemicznej metali wiemy już, że zniszczenia korozyjne powstają w wyniku pracy krótkozwartego ogniwa korozyjnego. Zatem o szybkości korozji będzie decydować różnica potencjałów składników, elementów makro- i mikrostruktury metalu, rodzaj elektrolitu - ośrodka w którym zachodzi korozja, i opór w ogniwie – np. przewodność ośrodka korozyjnego – zazwyczaj dobra. W stanie krótkozwartym ogniwa o szybkości procesu korozji będzie również decydować polaryzowalność elektrod czyli różnica pomiędzy potencjałem metalu katody i anody w ogniwie otwartym oraz krótkozwartym.

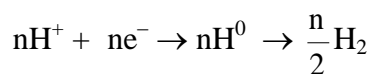
Metal, stop należy uważać za zbiór mikroogniw krótkozwartych powstałych z elementów strukturalnych takich jak ziarna – kryształy stopu, wydzielienia różnych faz czy nawet segregacja składników stopowych. W tym przypadku potencjał metalu w danym ośrodku mierzony względem elektrody porównawczej jest potencjałem wypadkowym spolaryzowanych, krótkozwartych ogniw i potencjał ten nazywamy *potencjałem mieszanym lub korozyjnym metalu*.

Potencjał mieszany jest równocześnie potencjałem, przy którym zachodzą reakcje krótkozwartego ogniwa związane z procesami utleniania – reakcją anodową, utraty metalu, korozji i reakcją redukcji – reakcją katodową, właściwą dla danego ośrodka korozyjnego. Procesy korozji metalu w roztworze kwasu można zapisać reakcjami:

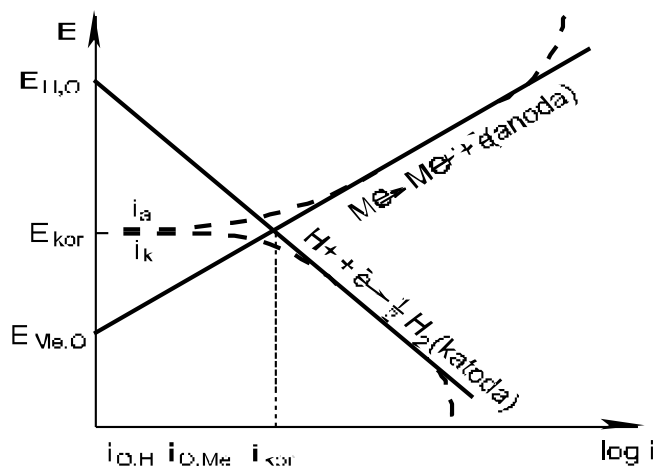
Procesem utleniania, anodowym, jest reakcja:



Procesem redukcji, katodowym, jest reakcja:



Zjawisko *polaryzacji elektrod* w ogniwie przedstawiono na rys. 1. Podaje on zależność potencjału i prądu dla reakcji utleniania metalu i redukcji wodoru.



Rys. 1. Wykres (potencjał - prąd) polaryzacji w ogniwie dla metalu ulegającego korozji w roztworach kwaśnych.

- - rzeczywisty prąd anodowy i katodowy I ;
- - - - mierzony zewnętrznie prąd anodowy I_a oraz I_k
- E_{kor} - potencjał korozyjny,
- I_{kor} prąd korozji

Jak widać w trakcie pracy ogniwa potencjały katody i anody zbliżają się, aby osiągnąć potencjał mieszany, korozyjny – potencjał, jaki posiada metal w danym ośrodku korozyjnym.

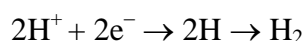
Potencjałowi korozyjnemu odpowiada **prąd korozyjny**, który jest jednakowy dla reakcji katodowej i anodowej i wielkość tego prądu decyduje o szybkości korozji. Należy zaznaczyć, że prąd wypadkowy $I_K - I_A = 0$ jest zatem niemierzalny. Niemniej wielkość tego prądu można oszacować z I prawa Faradaya, znając szybkość korozji, np. z pomiarów grawimetrycznych (utrąty masy metalu). Wykresy tego typu zastosował V.R. Evans i często określa się je mianem diagramów Evansa.

O szybkości korozji decydują obie reakcje, anodowa i katodowa, zatem szybkość korozji będzie zależęć od rodzaju metalu, ośrodka a także zdolności do polaryzacji (polaryzowalności w ogniwie).

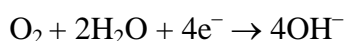
2. Procesy katodowe

W procesach katodowych najczęściej występują reakcje:

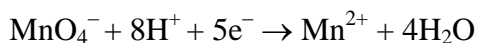
– redukcji, wydzielania wodoru w ośrodkach korozyjnych kwaśnych (**depolaryzacja wodorowa**):



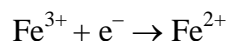
– redukcji tlenu, który występuje rozpuszczony w większości ośrodków wodnych (**depolaryzacja tlenowa**):



– redukcji utleniających kwasów, anionów, np. MnO_4^- :



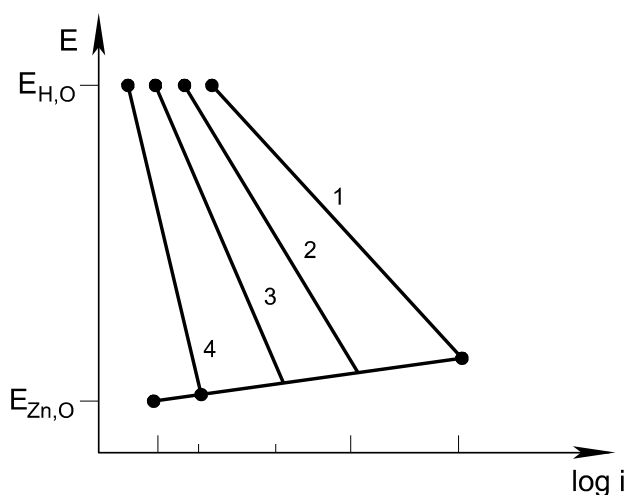
– redukcji utleniających jonów metali np. Fe^{3+} :



Uwaga: Procesy katodowe, reakcji redukcji są zawsze sprzężone z reakcjami anodowymi, reakcjami korozji metali.

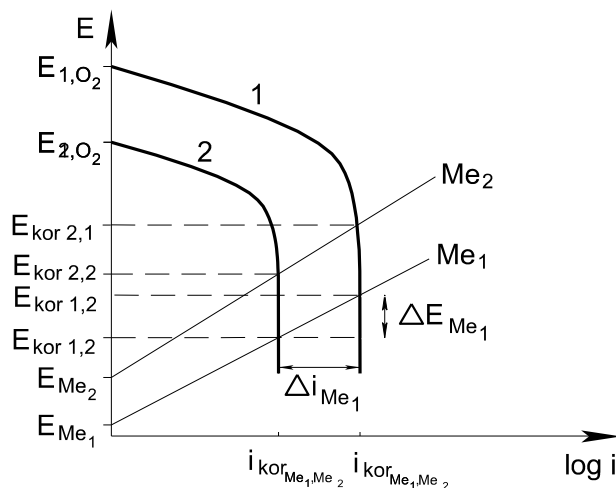
3. Katodowa kontrola procesów korozji

Kontrola katodowa procesów korozji występuje w przypadku trudności w zachodzeniu reakcji redukcji. Takim przykładem może być proces korozji z wydzielaniem wodoru, w którym przy niskiej energii utleniania metalu (np. cynku) redukcja wodoru na tym metalu zachodzi opornie (wysokie nad napięcie wydzielania gazu). Wprowadzenie do cynku np. żelaza powoduje obniżenie nad napięcia wydzielania wodoru i wzrost szybkości korozji (rys. 2).



Rys. 2. Korozja z depolaryzacją wodorową. Wpływ składników stopowych w stopach cynku na wielkość prądu korozji. 1 - Fe, 2 - Cu, 3 - czysty Zn, 4 - Hg.

Przypadek korozji z redukcją tlenu (tzw. depolaryzacja tlenowa) jest znacznie powszechniejszy, niż z depolaryzacją wodorową. Tlen jest obecny w ośrodku jako tlen gazowy, rozpuszczony w ilości pozostającej w równowadze z zawartością tlenu w atmosferze. Pojawia się czynnik – **polaryzacja stężeniowa** – wynikający z ograniczonej ilości rozpuszczonego tlenu. Szybkość korozji będzie w tym przypadku ograniczona, kontrolowana przez szybkość dyfuzji tlenu. Zwiększając koncentrację tlenu możemy spowodować zwiększenie szybkości korozji (Rys. 3).



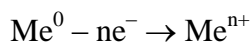
Rys. 3. Korozja z depolaryzacją tlenową przy dwóch stężeniach tlenu $1 > 2$ w warunkach dyfuzyjnej kontroli procesu dla dwóch różnych metali Me_1 i Me_2 . ΔE_{Me_1} - obniżenie potencjału korozji metalu Me_1 wskutek spadku stężenia tlenu; Δi_{Me_1} - zmiana prądu korozji metalu Me_1 wskutek spadku stężenia tlenu.

$I_{kor_{Me_1, Me_2}}$ pokazuje, że dla różnych metali szybkość korozji jest stała dla danego stężenia tlenu, pomimo różnych wartości E_{kor} obu metali.

Wykres ten tłumaczy także, dlaczego szybkość korozji różnych metali Me_1 i Me_2 może być taka sama. Wynika to z faktu, że I_{kor1} oraz I_{kor2} posiadają tę samą wartość pomimo różnych E_{kor1} oraz E_{kor2} . Szybkość dyfuzji oraz polaryzacja stężeniowa zależą w znacznym stopniu od ruchu cieczy, przepływu. Zwiększając ruch cieczy ograniczamy grubość warstwy, w której procesy zachodzą na drodze dyfuzji i z tej przyczyny szybkość korozji wzrasta.

4. Procesy anodowe.

Procesami anodowymi są reakcje utleniania, które w przypadku korozji prowadzą do niszczenia materiału. Można je zapisać równaniem:



Procesy te dla metali tworzących jony o różnym stopniu utlenienia mogą zachodzić następczo aż do utworzenia jonu o największej trwałości.

5. Anodowa kontrola procesów korozji

Kontrola anodowa procesów korozji jest związana z hamowaniem procesów utleniania metali. Szybkość utleniania metali jest oczywiście różna i jak to wynika np. z szeregu aktywności elektrochemicznej metali (szereg napięciowy metali), pozostaje w związku z termodynamiczną aktywnością metali. W grubym przybliżeniu można powiedzieć, że metale o wyższym potencjale normalnym będą metalami o mniejszej podatności na korozję. Sam proces utleniania metalu wiąże się z przejściem metalu z jego sieci krystalicznej w stan jonowy w elektrolicie.

Przejście metalu do elektrolitu związane jest z:

1. opuszczeniem pozycji w stanie krystalicznym,
2. reakcją jonizacji metalu – utleniania,
3. transportem jonu metalu od powierzchni do roztworu,
4. hydratacją jonu (jon jako element obdarzony ładunkiem podlega oddziaływaniu z polarnymi cząsteczkami wody).

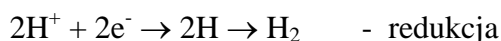
Sama reakcja jonizacji może być komplikowana poprzez zmianę energii aktywacji, np. oddziaływania katalityczne lub w przypadku metali tworzących jony na różnych stopniach utlenienia – przez kolejne reakcje oddawania elektronu.

Dalszym czynnikiem limitującym szybkość korozji – utleniania metali – jest istnienie na powierzchni metalu warstewek o charakterze tlenkowym albo solnym (trudno rozpuszczalnych soli) – tzw. warstewki pasywne. Tworzące się w tych warunkach jony metalu muszą w drodze do elektrolitu pokonać również tę barierę.

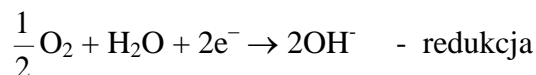
Uwaga: Procesy anodowe – reakcje utleniania, korozji metali są zawsze sprzężone z odpowiednimi reakcjami katodowymi w ośrodku korozyjnym.

6. Korozja żelaza, stali.

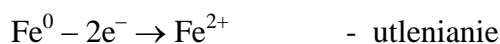
Reakcje katodowej redukcji wodoru i/lub tlenu sprzężone z reakcjami anodowymi utleniania metali prowadzą do korozji metali. W przypadku żelaza (stali) korozję w ośrodkach kwaśnych można przedstawić reakcjami:



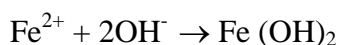
Głównym czynnikiem korozyjnym jest tlen obecny we wszystkich ośrodkach wodnych. Ulega on redukcji według reakcji:



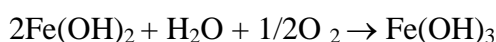
sprzężonej z utlenianiem żelaza:



W pierwszym etapie tworzy się wodorotlenek żelaza (II).



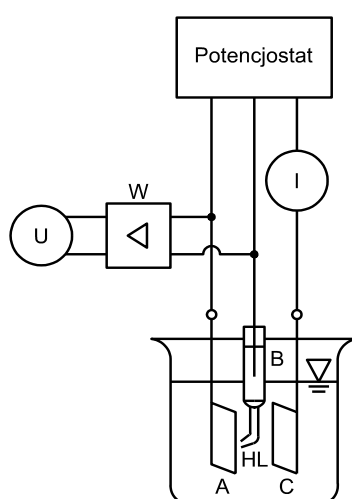
W dalszym etapie korozji w wyniku utleniania tlenem z powietrza tworzy się wodorotlenek żelaza(III) – rdza:



7. Pasywność

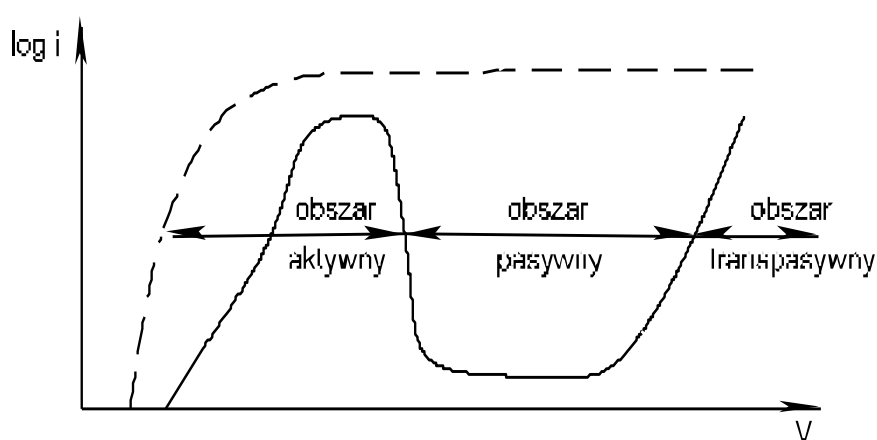
Pasywnością określa się stan podwyższonej odporności korozyjnej metalu aktywnego w wyniku utworzenia na powierzchni stabilnej, w określonych środowiskach, pH, oraz przy danym potencjale, warstewki produktów korozji. Są to najczęściej warstewki tlenkowe i wodorotlenkowe. Takie warstewki tworzą się na metalach, jak np. chrom, nikiel, molibden, tytan, glin, żelazo i stopach tych metali, jak, np. stalach Fe-Cr-Ni. Pojęcie pasywności rozszerzono na warstewki solne trudno rozpuszczalne w danym ośrodku korozyjnym i spełniające rolę warstewek barierowych. Przykładem może być w przypadku ołowiu warstewka siarczanu(VI) ołowiu(II) w kwasie siarkowym(VI). Tworzenie warstewek pasywnych jest w pewnych warunkach procesem samorzutnym, np. warstewka $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, która istnieje na powierzchni Al także na powietrzu i decyduje o jego odporności korozyjnej. W większości przypadków warstewki te otrzymuje się sztucznie. Jedną z metod pasywacji jest utlenianie metalu podatnego na pasywację w odpowiedniej kąpeli utleniającej. Wówczas reakcja utleniania (korozji) jest hamowana na etapie tworzenia warstewki, która może być odporna także w innych ośrodkach. Jako przykład można podać pasywację żelaza czy aluminium w kwasie azotowym(V), stężonym kwasie siarkowym(VI) lub roztworach chromianów(VI). Innym ze sposobów uzyskania stanu pasywnego jest wytworzenie warstewki poprzez polaryzację metalu pasywującego się w odpowiednim ośrodku.

Już wcześniej używaliśmy pojęcia **polaryzacja** i termin ten oznaczał przesunięcie potencjału metalu od potencjału własnego w danym środowisku. Tutaj przedstawimy zjawisko na przykładzie żelaza pasywującego się w rozcieńczonym 1M kwasie siarkowym(VI). Do pomiaru niezbędny jest specjalny układ elektrochemiczny, tzw. potencjostat, w którym obok możliwości zadawania potencjału pomiędzy żelazem i obojętną elektrodą platynową istnieje konieczność kontroli potencjału elektrody żelaznej za pomocą trzeciej elektrody (Rys 4).



Rys. 4. Układ do pomiaru polaryzacji metali metodą potencjostatyczną. Rysunek podaje ideowy schemat połączeń oraz naczynia elektrochemicznego: *U* – pomiar napięcia pomiędzy elektrodą badaną – *A* i elektrodą odniesienia – *B* za pomocą tzw. kapilary Habera-Luggina – *HL*; *I* – pomiar prądu pomiędzy elektrodą badaną – *A* i elektrodą polaryzującą – *C*; *W* – wzmacniacz.

W układzie przy braku potencjału zewnętrznego ustala się potencjał korozyjny, przy którym zachodzi samorzutny proces korozji żelaza w kwasie. Zwiększając potencjał żelaza wymuszamy procesy utleniania (polaryzacja w kierunku anodowym), co w układzie mierzone jest jako gęstość prądu i , czyli wielkością prądu na jednostkę powierzchni żelaznej anody lub $\log i$. Gęstość prądu wzrasta stopniowo ze wzrostem potencjału, a przy powierzchni elektrody powstaje FeSO_4 o rosnącym stężeniu. Przy potencjale około $+0.6$ V wzgl. NEW gęstość prądu spada, obniża się szybkość wymuszanego roztwarzania, utleniania żelaza w związku z powstaniem pasywnej warstewki utworzonej z $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Warstewka ta istnieje na powierzchni do potencjału o wartości około 1.4 V, po czym ulega rozpuszczeniu, a szybkość roztwarzania żelaza ponownie wzrasta proporcjonalnie do gęstości prądu (rys. 5).



Rys. 5. Krzywa polaryzacji anodowej żelaza.

- - Fe w $1M \text{H}_2\text{SO}_4$ pasywuje się
- - - - Fe w $0,1M \text{H}_2\text{SO}_4$ roztwarza się aktywnie

Z doświadczenia (Rys. 5) wynika, że żelazo jest podatne na anodową pasywację w ośrodku o własnościach utleniających. Jeśli obniżymy stężenie kwasu żelazo roztwarza się w stanie aktywnym, ponieważ własności utleniające kwasu są zbyt słabe, aby pasywacja była możliwa. Zagięcie krzywej polaryzacji (gęstości prądu) jest efektem hamowania transportu jonów w pobliżu elektrody

Podobnie jak żelazo, pasywacji ulega chrom. Pasywacja tego pierwiastka jest łatwiejsza, tzn. zachodzi przy niższej wartości potencjału i przy niższej gęstości prądu, a szybkość roztwarzania w zakresie pasywnym jest także mniejsza. Możliwa jest, zatem pasywacja tego pierwiastka w ośrodkach o mniejszej zdolności utleniającej. Na tej zasadzie powstały stale nierdzewne i kwasoodporne, w których obok żelaza stosuje się ok. $18\% \text{Cr}$ i $8\% \text{Ni}$. Są to stale łatwo pasywujące się i dlatego dobrze odporne na działanie dość agresywnych kwaśnych środowisk korozyjnych.

Cel ćwiczenia.

1. Porównanie szybkości korozji stali węglowej i kwasoodpornej (1H18N9) w 1M lub 0,1M kwasie siarkowym(VI) przez wyznaczenie wskaźników szybkości korozji.
2. Wyznaczenie potencjałów korozji stali węglowej i kwasoodpornej w kwasie siarkowym(VI) o stężeniu 1M lub 0,1M.
3. Porównanie podatności do pasywacji stali węglowej i kwasoodpornej na podstawie przebiegu polaryzacji anodowej oraz porównanie zdolności utleniających kwasu siarkowego(VI) w zależności od stężenia kwasu (roztwór 1M i 0,1M).

Wykonanie ćwiczenia

1. Wyznaczenie wskaźników szybkości korozji.

Zmierzyć wymiary geometryczne próbek ze stali węglowej i kwasoodpornej typu 18/8 przy pomocy suwmiarki. Oczyszczyć powierzchnie stali papierem ściernym, odtłuścić alkoholem i wysuszyć suszarką. Następnie próbki zważyć na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001g i umieścić w zlewce zawierającej kwas siarkowy(VI) o stężeniu 1M lub 0,1M. Po upływie określonego czasu 0,5 – 1h próbki wyjąć, przemyć wodą, alkoholem, wysuszyć suszarką i ponownie zważyć. Wyniki zapisać w tabeli 1.

2. Pomiar potencjału nieodwracalnego, korozji stali

Próbki (elektrody) ze stali węglowej i kwasoodpornej typu 18/8 oczyścić papierem ściernym, przemyć wodą, odtłuścić alkoholem i umieścić w naczyniu pomiarowym. Do naczynia włożyć także elektrodę odniesienia, którą jest elektroda kalomelowa lub chlorosrebrna. Elektrodę odniesienia połączyć z gniazdem miernika potencjału oznaczonym COM. Badaną próbkę podłączyć do gniazda oznaczonego V mierząc przemiennie potencjał stali węglowej i kwasoodpornej. Pomiar wykonywać co 3 minuty do czasu ustalenia potencjału na przykład w ciągu 15 – 30 minut. Wyniki zapisać w tabeli 2.

3. Wyznaczenie polaryzacji katodowej i anodowej stali węglowej i kwasoodpornej.

W naczyniu do pomiarów polaryzacyjnych zawierającym kwas siarkowy(VI) o stężeniu 1M lub 0,1M umieścić oprawioną w teflon próbkę stali węglowej lub kwasoodpornej, przygotowaną jak w punkcie 2, elektrodę odniesienia – kalomelową lub chlorosrebrną i elektrodę polaryzującą – siatkę platynową. Krzywą polaryzacji należy wykonać dla stali węglowej i kwasoodpornej typu 18/8 dla jednego stężenia kwasu wg wskazań prowadzącego. Po zakończeniu pomiaru wyjąć elektrodę badaną, którą należy przemyć wodą i wysuszyć.

Opracowanie wyników:

1. Obliczyć wskaźniki szybkości korozji V_c [$g/(m^2doba)$] znając Δm próbki, czas pomiaru i powierzchnię korodującej próbki.

2. Porównać graficznie przebieg zależności potencjału korozyjnego od czasu dla stali węglowej i kwasoodpornej na podstawie wyników z tablicy 2. Wyjaśnić zależność potencjału korozji od stężenia kwasu siarkowego(VI).
3. Na podstawie krzywych polaryzacji wyznaczonych w punkcie 3 objaśnić podatność do pasywacji stali węglowej i kwasoodpornej oraz własności utleniające kwasu siarkowego(VI) – zdolność do pasywacji metali, która zależy od stężenia kwasu.

Najważniejsze zagadnienia (pytania)

1. Praca ogniw korozyjnych, procesy anodowe i katodowe.
2. Anodowa i katodowa kontrola procesów korozyjnych.
3. Korozja żelaza z depolaryzacją wodorową i tlenową.
4. Stan pasywny metali. Pasywacja anodowa.
5. Metody ochrony metali przed korozją.

Literatura

Chemia dla inżynierów, praca zbiorowa pod red. J. Banaś, W. Solarzski, AGH – OEN Kraków 2000,
A. Kiswa, Elektrochemia, WNT Warszawa 2000,
H. Bala, Korozja materiałów – teoria i praktyka, WIPMiFS Częstochowa 2000,
J. Banaszkiwicz, M. Kamiński, Podstawy korozji materiałów, Oficyna Wydawnicza PW Warszawa 1997.

Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru

KOROZJA I PASYWACJA STALI

Nazwisko: Imię:	Wydział: Grupa: Zespół:	Data: Podpis prowadzącego:
--------------------------------------	--	---

Tabela 1. Wyznaczenie wskaźników szybkości korozji

stal	czas [min]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	Δm [g]	wymiar Ø/h [mm]	powierzchnia [mm ²]	Vc [g m ² doba]
węglowa							
kwasoodporna							

Tabela 2. Pomiar potencjału nieodwracalnego, korozji stali

czas [min]	Potencjał wzgl. [NEK] [V]	
	stal węglowa	stal kwasoodporna
0		
3		
6		
9		
12		
15		
18		
21		
24		
26		
30		

Analiza wyników: