

OCHRONA PRZED KOROZJĄ

Opracowanie: dr inż. Krystyna Moskwa, dr inż. Bogusław Mazurkiewicz, mgr Magdalena Bisztyga,
dr inż. Zbigniew Szklarz

W przypadku większości materiałów nie jest możliwe całkowite usunięcie korozji, stąd też w praktyce dąży się nie tyle do jej zapobiegania, co do maksymalnego ograniczenia skutków niszczenia korozyjnego. Metale szlachetne (np.: złoto, platyna), występujące w naturze w postaci niezwiązanej, nie wymagają ochrony przed korozją, natomiast w przypadku innych materiałów ochrona przed korozją sprowadza się do spowolnienia tego procesu.

1. Sposoby ochrony przed korozją

1.1. Modyfikacja środowiska korozyjnego

Modyfikacja środowiska korozyjnego polega na usuwaniu składników korozyjnych ze środowiska, w którym pracują lub są magazynowane chronione wyroby. Jako przykłady zastosowania tej metody można wymienić:

- a) wyeliminowanie z wody tlenu (jako depolaryzatora) poprzez nasycenie azotem lub dodatek do wody substancji wiążących tlen,
- b) zobojętnianie substancji kwaśnych w wodzie, np. poprzez dodatek wapna,
- c) usuwanie z wody soli za pomocą wymienniczy jonowych,
- d) obniżenie wilgotności powietrza przez osuszanie lub podwyższanie temperatury w pomieszczeniu magazynowym,
- e) usuwanie cząstek zanieczyszczeń stałych z powietrza lub wody przez filtrację.

1.2. Zastosowanie inhibitorów

Inhibitory są to substancje, które powodują zmniejszenie szybkości reakcji (w przeciwieństwie do katalizatorów). Inhibitorami korozji nazywamy więc substancje, które w środowisku korozyjnym powodują zmniejszenie szybkości korozji w wyniku zahamowania procesu anodowego i/lub katodowego w ogniwach korozyjnych. Rozróżniamy zatem:

- a) inhibitory anodowe hamujące anodowy proces roztwarzania metalu,
- b) inhibitory katodowe hamujące katodowy proces depolaryzacji,
- c) inhibitory organiczne anodowo – katodowe; są to przeważnie inhibitory adsorpcyjne o działaniu podwójnym, co oznacza, że są one zdolne hamować równocześnie procesy anodowe i katodowe.

1.3. Ochrona elektrochemiczna

Metody ochrony elektrochemicznej polegają na zmianie potencjału elektrodowego metalu w celu zapobieżenia lub ograniczenia jego rozpuszczania. W zależności od kierunku przesuwania potencjału elektrodowego chronionego metalu do wartości niższych lub wyższych (do zakresu pasywnego) rozróżniamy metody ochrony katodowej i anodowej.

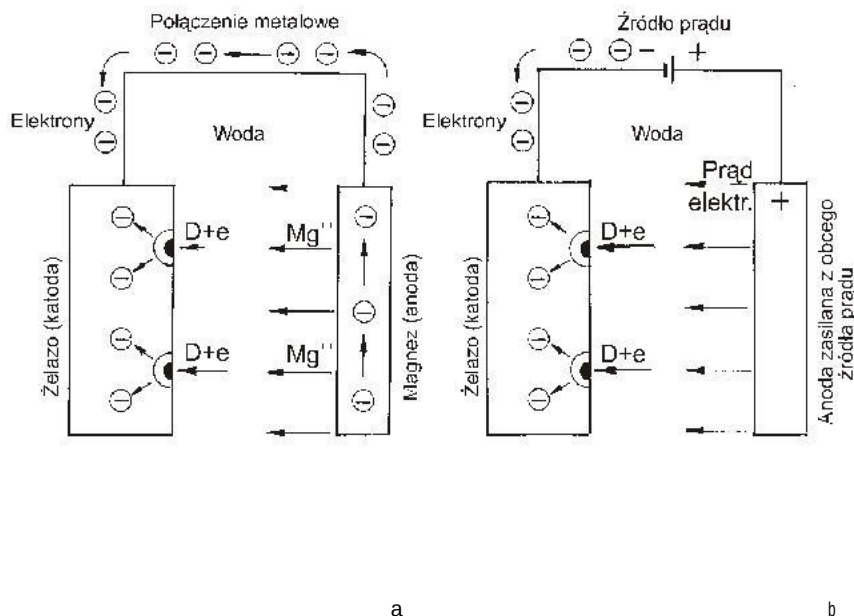
1.3.1. Ochrona katodowa

Ochrona katodowa oznacza, że przedmiot poddany ochronie spełnia rolę katody w korozyjnym ogniwie galwanicznym. Potencjał elektrodowy chronionego metalu przesuwa się w kierunku ujemnych wartości, a więc roztwarzanie (utlenianie) tego metalu jest ograniczone. Metal chroniony jest katodą, na

której mogą zachodzić tylko reakcje redukcji. Rozróżnia się ochronę katodową **galwaniczną** i **elektrolityczną**.

Galwaniczna ochrona katodowa zwana często **protektorową** zachodzi bez użycia zewnętrznego źródła prądu. Chroniony przedmiot jest katodą ogniwa galwanicznego, którego anodę stanowi celowo tracony metal mniej szlachetny (Mg, Zn, Al) zwany **protektorem**. Protektor rozpuszczając się zabezpiecza chroniony przedmiot. Protektorem może być powłoka na metalu chronionym (np. powłoka cynkowa na stali) lub odpowiednio rozmieszczone płyty anodowe. Rysunek 1a przedstawia w sposób schematyczny ten proces.

W **elektrolitycznej** ochronie katodowej chroniony przedmiot jest katodą ogniwa zasilanego prądem stałym z zewnętrznego źródła prądu (prostownika). Pomocnicza anoda jest najczęściej wykonana z materiału nie ulegającego roztrawianiu (Pt, Pb, C, Ni). Rysunek 1b przedstawia schematycznie tego typu ochronę.



Rysunek 1. Zasada ochrony katodowej przy pomocy a) anody protektorowej, b) prądu zewnętrznego.

1.3.2. Ochrona anodowa

Ochrona anodowa stosowana jest głównie dla metali na których tworzą się warstewki pasywne. Zahamowanie korozji można uzyskać przez podwyższenie potencjału elektrodowego próbki, do wartości w której powstanie termodynamicznie trwała faza. Przykładowo dla żelaza jest nią tlenek żelaza na wyższym stopniu utlenienia. Zakłada się, że otrzymany tlenek wytwarza ciekłą, spójną i dobrze przylegającą do metalu warstwę. Ma ona właściwości półprzewodnika o małym przewodnictwie jonowym i dla jej zachowania (utrzymania pasywacji) wystarcza już tylko niewielki prąd dodatkowy. Podobnie jak w wyżej wymienionym przypadku rozróżnia się ochronę anodową galwaniczną lub elektrolityczną, zgodnie z charakterystyką:

- w **galwanicznej** ochronie anodowej stosuje się metale szlachetne (Pt, Pd, Ag, Cu), jako dodatki stopowe, tworzące katody lokalne w procesie korozji lub powłoki na metalach pasywnujących się np. stal nierdzewna, Ti, Ta, Zr,
- w elektrolitycznej ochronie anodowej zapewnia się dopływ prądu stałego ze źródła zewnętrznego przez katodę pomocniczą. Potencjał elektrodowy chronionego metalu (anody) reguluje się za pomocą potencjostatu.

1. 4. Powłoki metalowe

Można tu stosować powłoki izolujące z metalu bardziej szlachetnego od metalu chronionego lub powłoki ekranujące z metalu mniej szlachetnego zapewniające ochronę katodową.

a) Powłoki izolujące

Jeżeli założymy, że materiałem chronionym jest stal to przykładem powłok z metali bardziej szlachetnych są powłoki np. z Cu, Ni, Cr, Pb, Sn, Ag. W wodzie miękkiej nawet Al wykazuje bardziej dodatni potencjał elektrochemiczny (jest bardziej szlachetne) niż stal ze względu na powstawanie warstewki pasywnej, która decyduje o odporności korozyjnej metalu.

Powłoki z metali bardziej szlachetnych od metalu podłoża powinny być całkowicie szczelne. W przypadku występowania w powłoce porów lub rys sięgających podłoża metalu chronionego (anody) powstać może niebezpieczny układ elektrochemiczny. Powierzchnia anodowa jest bardzo mała w porównaniu z powierzchnią katodową co może doprowadzić do korozji lokalnej metalu konstrukcyjnego (chronionego). Powłoki metalowe wykonane z metali bardziej szlachetnych nazywane są *powłokami katodowymi*. Powłoki tego typu stosuje się jako dekoracyjne lub dodatkowe powłoki pod późniejsze procesy (np. chromowanie, niklowanie).

b) Powłoki ekranujące

Pokrywanie metalem mniej szlachetnym niż metal chroniony oprócz ekranującego działania powłoki zapewnia ochronę katodową, ponieważ powłoka z metalu mniej szlachetnego działa w charakterze anody jako protektor w stosunku do metalu chronionego. Powłoki takie nazywane są *powłokami anodowymi*. Najważniejszym z praktycznego punktu widzenia zastosowaniem anodowych powłok metalicznych jest cynkowanie, czyli pokrywanie stali powłoką cynkową.

Zdecydowana większość powłok metalowych nakładana jest albo przez zwykłe zanurzenie w stopionym metalu, zwane *pokrywaniem ogniowym*, albo *elektrolitycznie* z wodnego roztworu elektrolitu przez elektrolizę. W mniejszym stopniu stosuje się inne metody nakładania. Jedną z nich jest *metalizacja natryskowa* wykonana przy użyciu pistoletu, który jednocześnie topi i napyla metal w postaci drobnych cząsteczek na powlekaną powierzchnię. W niniejszym skrypcie szerzej zostanie omówiona elektrolityczna metoda nanoszenia powłok metalowych.

1. 5. Powłoki nieorganiczne

Pośród powłok nieorganicznych wyróżniamy:

- emalie szkliste,
- powłoki tlenkowe,
- powłoki fosforanowe,
- powłoki chromianowe.

1. 6. Powłoki organiczne

W kategorii powłok organicznych znajdują zastosowanie różnego rodzaju tworzywa polimerowe, farby wykazujące działanie inhibitujące (np. farby podkładowe przeciwrzdzewne), oleje i smary z dodatkiem inhibitorów korozji, farby nawierzchniowe itp.

1. 7. Projektowanie a ochrona przed korozją

Przy połączeniach elementów konstrukcyjnych wykonanych z różnych gatunków metali już na etapie projektowania można w znacznym stopniu ograniczyć korozję galwaniczną kontaktową poprzez zastosowanie materiałów izolacyjnych.

W przypadku połączeń spawanych, nitowanych, lutowanych i skręcanych złącze powinno być wykonane z materiału bardziej szlachetnego niż metal konstrukcyjny (ważny jest stosunek powierzchni złącza do reszty konstrukcji).

2. Galwanotechnika jako metoda otrzymywania powłok ochronnych

Pod pojęciem **galwanotechnika** określa się dział elektrochemii zajmujący się teorią i praktycznym zastosowaniem procesów zachodzących na elektrodach, a wymuszonych zewnętrzną różnicą potencjałów i związanych z przepływem prądu w ogniwie galwanicznym. Do procesów tych zaliczamy przede wszystkim elektrolityczne nakładanie powłok metalicznych, elektrolityczne trawienie metali, polerowanie, barwienie metali, metaloplastykę, powlekanie tworzyw sztucznych metalami, wytwarzanie proszków metalicznych, utlenianie (anodowanie) metali – głównie aluminium.

2.1. Zarys procesów elektrolizy

W omawianych dotychczas ogniwach galwanicznych, samorzutne reakcje utlenienia i redukcji zachodzące na elektrodach były źródłem energii elektrycznej dostarczanej w czasie pracy tych ogniw. Natomiast w procesie elektrolizy, reakcje redox zachodzące na elektrodach są wymuszone zewnętrzną różnicą potencjałów. Szybkość i rodzaj reakcji zależy od materiału elektrod katody i anody, rodzaju elektrolitu, oraz stosowanego napięcia między elektrodami.

Przykładowo, w roztworze elektrolitu MeA , w którym znajdują się dwie elektrody połączone ze źródłem prądu stałego, ruch jonów staje się uporządkowany. Kationy Me^+ dążą do elektrody połączonej z ujemnym biegunem źródła prądu (katoda), natomiast aniony A^- dążą do elektrody połączonej z dodatnim biegunem źródła prądu (anoda).

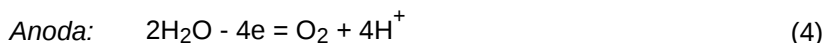
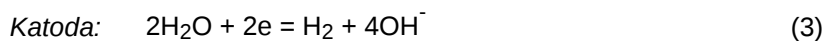
Na katodzie następuje przyłączenie elektronów przez dodatnie jony (kationy) Me^+ (redukcja tych jonów) i tworzenie się atomów Me (reakcja 1):



Na anodzie natomiast, ujemne jony A^- oddają nadmiar swych elektronów – utleniają się (reakcja 2):



W wodnych roztworach elektrolitów obok procesów zasadniczych (utleniania i redukcji jonów elektrolitu), zachodzi reakcja elektrolizy wody (reakcja 3 i 4):



Ilość wydzielonych produktów na elektrodach jest związana z ilością elektryczności, jaka przepłynęła przez roztwór podczas elektrolizy. Zależności te określają prawa Faradaya'a:

I prawo Faraday'a, mówi, że masa substancji wydzielonej na elektrodzie podczas elektrolizy jest proporcjonalna do natężenia prądu i czasu trwania elektrolizy

$$m = k \cdot I \cdot t \quad (I)$$

gdzie:

m – masa substancji wydzielonej na elektrodzie [g]

k – współczynnik proporcjonalności nazwany równoważnikiem elektrochemicznym I – natężenie prądu [A]

t – czas trwania elektrolizy [s]

I prawo Faraday'a można zapisać w podany wyżej sposób (wzór I), kiedy w trakcie elektrolizy natężenie prądu jest stałe. Jeśli zaś natężenie prądu byłoby zmienne, iloczyn $I \cdot t$ należy we wzorze I zastąpić wartością ładunku Q , który przepłynął przez elektrolizer (wzór II).

$$m = k \cdot Q \quad (II)$$

Jeżeli:

$Q = 1$ kulomb [C], to $m = k$, czyli k jest liczbowo równy masie substancji, która zostanie wydzielona na elektrodzie w wyniku przepływu ładunku 1 kulomba [C].

II prawo Faraday'a – masy różnych substancji wydzielone przez jednakową ilość elektryczności są proporcjonalne do równoważników chemicznych tych substancji (wzór III).

Doświadczalnie stwierdzono, że w celu wydzielenia 1 gramorównoważnika dowolnej substancji należy przez roztwór przepuścić 96 500 C elektryczności. Liczbę tę nazwano **stałą Faraday'a**.

$$k = \frac{G}{F} = \frac{M}{n F} \quad (III)$$

gdzie:

G – gramorównoważnik substancji wydzielonej na elektrodzie

M – masa molowa wydzielonej substancji

n – ilość elektronów biorących udział w elementarnym procesie utleniania lub redukcji

F – stała Faraday'a

Obydwa prawa Faraday'a można zatem wyrazić wzorem IV:

$$m = \frac{G I t}{F} = \frac{M I t}{n F} \quad (IV)$$

2. 2. Galwaniczne metody nanoszenia powłok

Z punktu widzenia użytkowego stosuje się oprócz powłok antykorozyjnych katodowych i anodowych, powłoki dekoracyjne złote, rodowe, palladowe, platynowe lub powłoki wielowarstwowe, np. miedziano - niklowo - chromowe. Pomimo, iż technologie nanoszenia powłok, są znane od XIX, to nadal są doskonalone i stanowią przedmiot ochrony patentowej. Podręczniki podają zasadnicze typy kąpiei i warunki prowadzenia procesu. W konkretnym przypadku konieczne jest jednak indywidualne dopracowanie technologii.

2.2.1. Miedziowanie

Miedź, pierwiastek należący do grupy metali szlachetnych ze względu na wysoki potencjał elektrochemiczny jest bardziej odporna na korozję niż inne metale konstrukcyjne takie jak żelazo, cynk, czy aluminium.

Powłoki miedziowe podnoszą odporność korozyjną wyrobu **jedynie przy zachowaniu ciągłości i całkowitej szczelności warstewki**. W innych przypadkach miedź staje się katodą w krótko zwartym ogniwie korozyjnym i przyspiesza korozję metalu pod powłoką. Powłoki miedziowe osadza się w celach dekoracyjnych jako samodzielne warstewki lub jako jedną z wielowarstwowej powłoki Cu-Ni-Cr.

Miedziowanie można wykonać na dwa sposoby:

- a) elektrolitycznie – stosuje się kąpiele siarczanowe i cyjankowe,
- b) metodą bezprądową – poprzez zanurzenie metalu o niższym potencjale elektrochemicznym w roztworze soli miedzi(II); reakcja rozpuszczania (utleniania) metalu mniej szlachetnego i osadzania się (redukcji) miedzi zachodzi samorzutnie.

2.2.2. Cynkowanie

Cynk jest szeroko stosowany jako metal na powłoki szczególnie na stali i żeliwie. Mimo, że jest metalem o niższej termodynamicznej stabilności od żelaza to jednak powłoka cynkowa posiada dobre własności ochronne. Efekt ochronny na żeliwie i stali spowodowany jest:

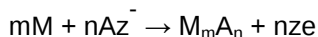
- ochroną protektorową – cynk jest anodą (protektorem) w ogniwie galwanicznym,
- cynk posiada wysokie nad napięcie wydzielania wodoru w środowiskach obojętnych,
- w środowisku atmosferycznym i w obecności CO_2 powierzchnia cynku pokrywa się pasywną warstewką węglanową,
- w środowisku słabo alkalicznym wytwarza się pasywna warstewka $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Cynk jest więc metalem odpornym na korozję w środowiskach, w których pH waha się w granicach 6 – 11. Poza tym obszarem ulega korozji w roztworach kwaśnych z utworzeniem jonów Zn^{2+} , a w alkalicznych ZnO_2^{2-} . W przypadku uszkodzenia powłoki podłoże chronione jest protektorowo. Powłoki cynkowe otrzymuje się:

- a) metodą ogniową – przez zanurzenie chronionego metalu lub wyrobu w kąpeli stopionego cynku,
- b) metodą galwaniczną – w procesie elektrolizy.

3. Powłoki konwersyjne - anodowanie aluminium

Powłoką konwersyjną nazywamy taką powłokę, która w odpowiednio dobranym środowisku tworzy się na powierzchni metalu według reakcji:



gdzie: M - metal reagujący ze środowiskiem, A - anion środowiska.

Proces tworzenia się powłoki konwersyjnej jest sztucznie wywołanym i kierowanym procesem korozji, w wyniku którego na powierzchni metalu tworzy się warstwa (praktycznie nie rozpuszczalna w wodzie i środowisku wywołującym proces) ściśle związana z metalem o właściwościach dielektryka.

Jak więc widać, powłoka konwersyjna w odróżnieniu np. od powłoki galwanicznej jest powłoką, w której skład wchodzi związek metalu, na którym została wytworzona. W rzeczywistości proces formowania się powłok jest bardziej skomplikowany niż przedstawiono równaniem i na skutek złożonych procesów elektrochemicznych i chemicznych, które mogą przebiegać jako procesy towarzyszące lub wtórne, powstająca powłoka nie jest prostą powłoką konwersyjną. Procesy wytwarzania powłok konwersyjnych

można podzielić na procesy chemiczne, gdy powłoka powstaje przez zwykłe zanurzenie metalu w roztworze, oraz procesy elektrochemiczne, gdy czynnikiem kierującym procesem jest prąd elektryczny, a metal obrabiany stanowi anodę.

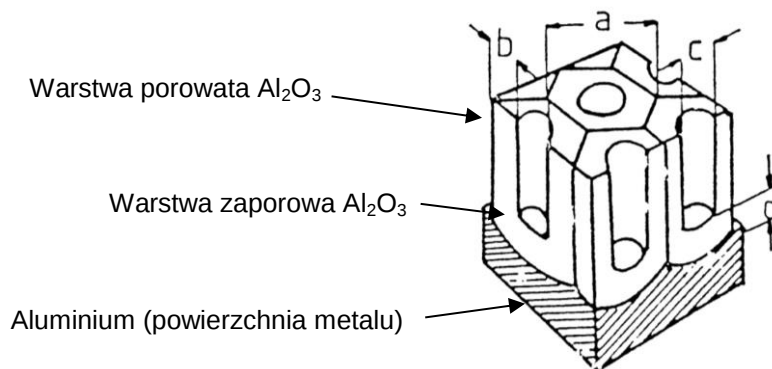
Powłoki konwersyjne mają bardzo szerokie zastosowanie, a stosuje się je głównie w celach ochrony przed korozją. Jednakże w skutek zbyt dużej porowatości większość z nich wymaga dodatkowego uszczelnienia. Proces może polegać na uszczelnianiu w specjalnych roztworach (powłoki tlenkowe na aluminium), wysycaniu olejami mineralnymi względnie na pokryciu powłokami lakierniczymi. W ostatnim przypadku powłoki konwersyjne zwiększają przyczepność warstw lakierowych do podłoża.

Powłoki konwersyjne albo same mają estetyczny i dekoracyjny wygląd i nie wymagają dodatkowego barwienia, albo dzięki ich własnościom adsorpcyjnym dają się barwić na różne kolory przy użyciu barwników organicznych lub nieorganicznych.

Powłoki konwersyjne można otrzymywać na wielu metalach mających szerokie zastosowanie techniczne, jak: aluminium, cynk, kadm, stal, miedź i stopy miedzi, stopy magnezu, srebro.

Glin jest metalem o dużej aktywności chemicznej i w związku z tym powinien reagować gwałtownie z tlenem i wodą - podobnie jak np. sól. W rzeczywistości pokrywa się na powietrzu warstwą tlenkową o znacznej odporności chemicznej, która zabezpiecza metal przed dalszym utlenianiem. Warstewki otrzymywane sztucznie w drodze anodowego utleniania są bardziej odporne niż powstające naturalnie na powietrzu i zapewniają dobrą odporność korozyjną w zakresie pH 4-9.

Stwierdzono, że na początku procesu utleniania anodowego powstaje cienka, zwarta i twarda warstewka zaporowa o strukturze hydrargilitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), na której narastają sześciokątne słupy o strukturze plastra miodu (rysunek 2).



Rysunek 2. Model powłoki tlenkowej na aluminium.

Stwierdzono ponadto, że wielkość porów (c) zależy od rodzaju stosowanej kąpieli, natomiast grubość warstwy zaporowej (d) i ścianek porów (b) od napięcia elektrody.

Zasadniczy proces anodowania poprzedzają procesy przygotowania powierzchni polegające na: obróbce mechanicznej - szlifowanie, polerowanie, głębokim trawieniu wyrobu w przypadku skorodowanej lub nierównej powierzchni, elektrochemicznym lub chemicznym polerowaniu, odtłuszczeniu, usuwaniu utworzonej na powietrzu warstewki tlenkowej, pasywowaniu. Zależnie od rodzaju powłoki i przeznaczenia wyrobu po anodowaniu przeprowadza się barwienie i uszczelnianie warstewki.

W celu usunięcia produktów korozji, lub mało odpornej warstewki tlenkowej utworzonej na powietrzu przeprowadza się trawienie aluminium w roztworach wodorotlenku sodu, kwasu azotowego (V) lub kwasu ortofosforowego (V) i chromowego (VI).

Obok polerowania mechanicznego, wyroby o skomplikowanych kształtach poddaje się polerowaniu w kąpielach alkalicznych lub w kwasie ortofosforowym (V) z dodatkiem kwasu chromowego (VI) i siarkowego (VI). Zasadniczy proces anodowania przebiega w kąpielach, które ze względu na agresywność w stosunku do warstewki tlenkowej można podzielić:

1. Kąpiel o małej zdolności rozpuszczania np. kwas cytrynowy umożliwiającą otrzymanie nieporowatych cienkich powłok grubości 1-2 μm .
2. Kąpiel o średniej zdolności rozpuszczania - np. kwas siarkowy (VI) penetruje powłokę tlenkową, powiększa pory i reaguje z częścią denną warstewki. Ze wzrostem grubości warstewki reakcja ulega zahamowaniu.
3. Kąpiel o dużej zdolności rozpuszczania - powoduje szybkie rozpuszczanie, tak, że nie można otrzymać dobrej porowatej i podatnej na barwienie warstewki.

Po zakończonym anodowaniu powłoki poddaje się uszczelnianiu, które polega na wypełnieniu porów, zasklepieniu obszarów o wadliwej strukturze tlenku. W praktyce stosuje się gotowanie wyrobu w wodzie destylowanej w ciągu takiego samego czasu co anodowanie aluminium.

Dla poprawienia estetyki wyrobu można barwić warstewki anodowe aluminium. Mechanizm barwienia polega na dyfuzji barwnika do wnętrza kanalików warstewki i adsorpcji na ściankach. Niektóre barwniki jak barwniki kwasowo- chromowe mogą ponadto reagować z tlenkiem glinu. Proces prowadzi się w roztworze wodnym przy pH 4,5-6 zależnie od rodzaju barwnika, przy temperaturze około 60°C. Podwyższenie temperatury może prowadzić do zbyt wczesnego uszczelnienia warstewki, a zatem utrudnić barwienie.

PYTANIA KONTROLNE.

1. Jakie są sposoby ochrony elektrochemicznej metali? Omówić ochronę katodową i anodową na dowolnych przykładach.
2. Z jakiego metalu powinny być wykonane połączenia konstrukcyjne dwóch różnych metali?
3. Podać treść praw elektrolizy Faraday'a.
4. Jakie są sposoby miedziowania? Omówić miedziowanie bezprądowe.
5. Dlaczego powłoka cynkowa chroni od korozji wyroby ze stali?
6. Co to są powłoki konwersyjne? Omówić proces anodowania aluminium.

Literatura:

1. Praca zbiorowa pod red. K. Moskwy: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii z elementami teorii i obliczeń dla mechaników, Skrypt AGH nr 1478 str. 142 – 154, Kraków 2000
2. Praca zbiorowa pod red. J. Banasia i W. Solarskiego: Chemia dla inżynierów, AGH OEN, Kraków 2000, rozdz. VII.