

KOROZJA, AKTYWACJA i PASYWACJA METALI

Cel ćwiczenia

Obserwacja procesów korozji, zapoznanie się z metodami ochrony.

Zakres wymaganych wiadomości

1. Rodzaje korozji
2. Szybkość korozji
3. Metody zapobiegania korozji

Korozją nazywamy niszczenie elementów konstrukcji, maszyn, instalacji w wyniku oddziaływań chemicznych i fizykochemicznych otaczającego środowiska (np. tlen, woda, pyły). Uwzględniając rozmiar i charakter zniszczeń korozję można podzielić na: ogólną i lokalną, galwaniczną, wżerową, szczelinową, międzykrystaliczną, selektywną, naprężeniową, zmęczeniową i korozję - erozję. W zależności od środowiska i mechanizmu korozję dzieli się na chemiczną i elektrochemiczną.

5.1. Rodzaje korozji

Korozja chemiczna polega na niszczeniu metali w środowisku nieelektrolitycznym (cieczy niejonowych i gazów).

Korozja elektrochemiczna zachodzi w roztworach elektrolitów, a towarzyszy jej powstanie ogniw korozyjnych i przepływ prądu elektrycznego. Charakter powstałego ogniw zależy zarówno od własności metalu (rodzaju, struktury, niejednorodności, obecności warstewki lub powłoki), jak i rodzaju środowiska, stężenia elektrolitu, temperatury, kwasowości.

Korozja ogólna jest najczęściej spotykana w praktyce. Obejmuje ona całą powierzchnię metalu stykającą się ze środowiskiem korozyjnym. Korozji ogólnej można zapobiegać przez właściwy dobór metali lub stopów, stosowanie powłok ochronnych, ochronę inhibitorową lub ochronę elektrochemiczną.

Korozja galwaniczna jest skutkiem pracy ogniw powstałego w wyniku kontaktu między dwoma lub więcej różnymi metalami w środowisku elektrolitycznym.

Korozja wżerowa lub **punktowa** zachodzi w określonych miejscach na powierzchni metalu gdzie powstają ogniw korozyjne, np. galwaniczne, stężeniowe, temperaturowe. Powodują one znaczne zniszczenia w głębi metalu, tzw. wżery.

Korozja międzykrystaliczna występuje na skutek wytworzenia wzdłuż granic ziarn metalu lub stopu obszarów anodowych. Przyczyną występowania korozji międzykrystalicznej stali nierdzewnej jest obniżenie koncentracji chromu na granicy ziarn powstałe podczas nieprawidłowej obróbki cieplnej lub przy spawaniu.

Korozja selektywna polega na utracie jednego składnika stopowego, przez co następuje zmiana spójności i wytrzymałości materiału przy niezmiennych wymiarach i niewielkiej na ogół zmianie wyglądu zewnętrznego. Najczęściej spotykanym rodzajem korozji selektywnej jest odcynkowanie mosiądzów.

Korozja naprężeniowa spowodowana jest współdziałaniem rozciągających naprężeń statycznych i środowiska korozyjnego. Szczególnym przypadkiem korozji naprężeniowej jest pękanie korozyjne: międzykrystaliczne, tzn. przebiegające wzdłuż granic ziarn, lub śródkrystaliczne - przebiegające przez ziarna, zależnie od rodzaju metalu, jego obróbki cieplnej i środowiska.

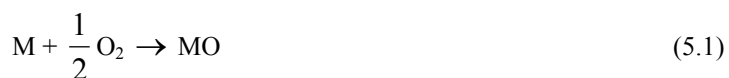
Korozja zmęczeniowa, tj. obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej metalu w obecności środowiska korozyjnego, powoduje przedwczesne niszczenie elementów konstrukcji, takich jak: wały napędowe, resory pojazdów mechanicznych, liny wyciągowe, rurociągi parowe, pompy, silniki, itp. Zasadniczymi czynnikami powodującymi ten rodzaj korozji są przemieszczenia dyslokacji i tworzenie lokalnych skupień lub zaników dyslokacji w ziarnach metalu.

Erozja - korozja spowodowana jest mechanicznym i erozyjnym oddziaływaniem środowiska.

5.2. Podstawy teoretyczne korozji metali

Proces korozji metali jest wynikiem reakcji chemicznych lub elektrochemicznych zachodzących pomiędzy metalem a jego środowiskiem.

Korozja chemiczna metali przebiega między metalem, a gazem lub cieczą. Czynniki powodującymi ten rodzaj korozji mogą być gazy (np. O₂, H₂S, H₂, CO, CO₂, NH₃) lub ciecze nie będące elektrolitami (np. benzen) a ogólną reakcję można zapisać według równania:

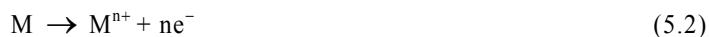


Korozja elektrochemiczna metali przebiega w obecności wodnych roztworów elektrolitów (woda wodociągowa, gleba, roztwory związków chemicznych) i związana jest z reguły z przepływem elektronów lub jonów przez granicę faz metal - elektrolit i tworzeniem się ogniw galwanicznych:

- submikroogniw (korozja ogólna),
- mikroogniw (korozja lokalna),
- makroogniw (korozja galwaniczna),
- ogniw niejednakowego napowietrzenia,
- ogniw stężeniowych.

W pracy ogniwa wyróżniamy następujące procesy:

a) proces anodowy:

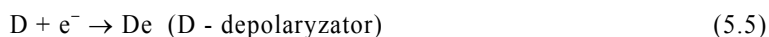


np.:



w którym metal przechodzi do roztworu w postaci kationów, czyli utlenia się.

b) proces katodowy (katoda nie ulega korozji):



w którym następuje redukcja atomów, cząsteczek lub jonów roztworu np. jonów wodorowych w środowisku kwaśnym:



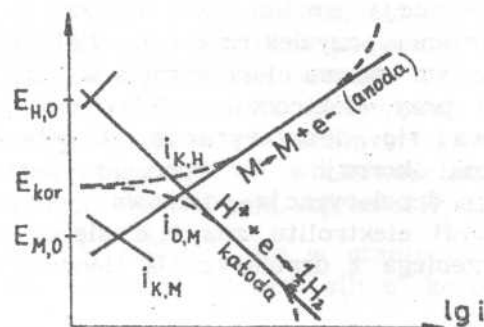
rozpuszczony tlen w środowisku kwaśnym:



rozpuszczony tlen w środowisku obojętnym lub zasadowym:



Zależność prądu od potencjału w ogólnym przypadku korozji ilustruje wykres Evansa:



Rys. 5.1 Warunki polaryzacji elektrody korodującej

————— rzeczywisty prąd anodowy lub katodowy i_a oraz i_k
 - - - - - zewnętrzny (mierzony) prąd anodowy lub katodowy I_a lub I_k
 E_{kor} – potencjał korozyjny, i_{kor} – prąd korozyjny.

Uogólniając zjawisko korozji elektrochemicznej stwierdzono, że na anodzie zachodzi utlenianie metalu, a środowisko w obszarze anodowym ulega zakwaszeniu. Na katodzie zachodzi proces redukcji, a w obszarze katodowym wzrasta zasadowość środowiska. Metale o własnościach amfoterycznych, np. Al, Zn, Pb, mogą korodować będąc katodą dzięki tworzeniu się przy katodzie produktów alkalicznych. Konstrukcje metalowe zanurzone w wodach naturalnych, w ziemi, czy też stykające się z różnymi roztworami elektrolitów, narażone są na korozję, której przebieg zależy od powstającego potencjału między metalem, a środowiskiem. Metal charakteryzujący się potencjałem bardziej ujemnym jest anodą w stosunku do metalu o potencjale bardziej dodatnim (własność wynikająca z szeregu aktywności metali), np.: Fe-Cu, Fe-Ni, Fe-Sn; anodą będzie żelazo o potencjale bardziej ujemnym od potencjałów wymienionych metali. W układach Fe-Al, Fe-Zn, Fe-Mg anodą będą metale o potencjale mniejszym od potencjału żelaza. Na granicy metalu z roztworem elektrolitu powstaje różnica potencjałów, zwana potencjałem elektrody. Wielkości potencjałów elektrod korodujących zależą od wielu czynników. Z tego powodu wynikająca z równania Nernsta wartość potencjału różni się od doświadczalnej wartości potencjału, a ich różnica nazwana jest polaryzacją elektrody. W zależności od wywołujących ją czynników rozróżnia się polaryzację aktywacyjną, stężeniową i oporową. Polaryzacja aktywacyjna spowodowana jest oporem występującym podczas reakcji elektrodowej (wymiana elektronów). Polaryzacja stężeniowa wynika z różnicy stężeń jonów w przestrzeni przyelektrodowej. Polaryzacja oporowa wywołana jest omowym oporem elektrycznym warstwy elektrolitu lub produktów reakcji przy elektrodzie. Z anodowymi procesami polaryzacyjnymi związane są katodowe procesy depolaryzacyjne. W procesie korozji największe znaczenie mają: depolaryzacja tlenowa oraz depolaryzacja wodorowa. Jeżeli pH elektrolitu znajduje się w przedziale 4-14, korozja metali przebiega z depolaryzacją tlenową wg następującej reakcji:



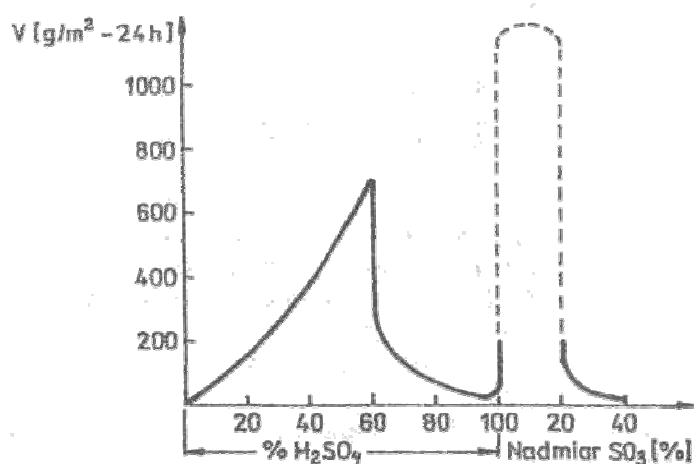
W środowisku kwaśnym $\text{pH} < 4$ występuje depolaryzacja wodorowa wg reakcji:



5.3. Pasywność i aktywność metali

Sole obecne w środowisku korozyjnym, w zależności od swego charakteru, przyspieszają lub opóźniają korozję. Sole powstałe z mocnych kwasów i mocnych zasad w pierwszej fazie przyspieszają korozję stali i żelaza. Do tak działających soli należą: NaCl, KCl, Na_2SO_4 , KJ, KBr i inne, które w wyniku reakcji hydrolizy mają odczyn kwaśny (np. NiSO_4 , AlCl_3 , MnCl_2 , FeCl_2). Sole, które w wyniku hydrolizy mają odczyn zasadowy, a $\text{pH}=10$, opóźniają lub nawet hamują korozję żelaza i stali. Do tego typu soli zaliczamy: Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 . Sole o własnościach utleniających mogą być depolaryzatorami - wtedy działają korozyjnie (np. FeCl_3 , CuCl_2 , HgCl_2) lub pasywatorami – wtedy hamują korozję (np. Na_2CrO_4 , KMnO_4 , NaNO_3). Znaczący wpływ na przebieg korozji ma pH środowiska. Metale szlachetne o dodatniej wartości potencjału w szeregu aktywności metali są odporne na korozję, a szybkość ich korozji nie zależy od pH. Metale amfoteryczne (Al, Zn, Sn, Pb) dla pewnych wartości pH wykazują minimalną korozję, np. Al przy $\text{pH}=6,5$ a Sn przy $\text{pH}=8,5$. Takie metale, jak: Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Cd, Mg dają tlenki rozpuszczalne w kwasach, a nierozpuszczalne w zasadach i z tego powodu szybkość korozji tych metali w środowisku alkalicznym maleje. Ogólnie ze wzrostem temperatury szybkość korozji metali rośnie.

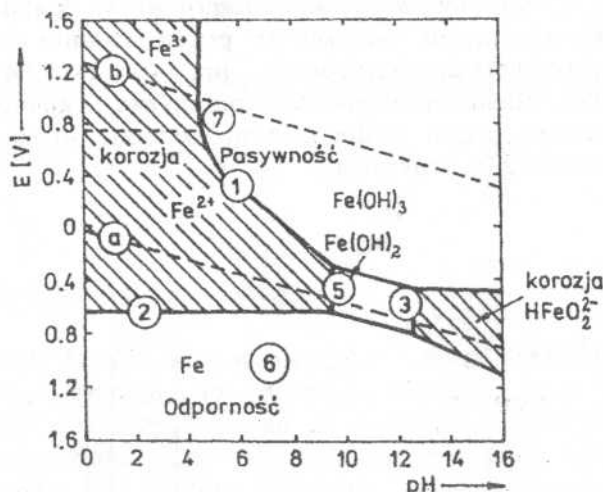
Ważnym zagadnieniem związanym ze zjawiskiem korozji metali jest ich pasywność, czyli stan, w którym metale na ogół nie ulegają korozji. Do metali pasywnych należą: Al, Cr i Ti. Inne metale można spasywować metodą chemiczną lub elektrochemiczną np. żelazo stężonym kwasem siarkowym, azotowym lub substancjami o właściwościach utleniających, chromianami lub azotanami. W roztworach H_2SO_4 o stężeniach 65-100% żelazo na ogół nie koroduje - znajduje się w stanie pasywnym, natomiast od 100% H_2SO_4 do 20% SO_3 (oleum) żelazo silnie koroduje. Pasywność żelaza można wywołać elektrochemicznie na drodze polaryzacji anodowej, czyli zmiany wartości potencjału w kierunku bardziej dodatnim. Metale można pasywować przez dodanie do ich stopów metali o własnościach pasywnych, np. Cr do Fe. Pasywność uzyskana elektrochemicznie podczas polaryzacji anodowej metali za pomocą prądu stałego, tzw. ochrona anodowa, znalazła szerokie zastosowanie praktyczne.



Rys. 5.2. Szybkość korozji żelaza w roztworach H_2SO_4 , w zależności od stężenia kwasu;
V - szybkość korozji.

5.4. Ochrona przed korozją

Ochrona elektrochemiczna polega na polaryzacji prądem stałym konstrukcji metalowej w środowisku korozyjnym, albo przez połączenie chronionej konstrukcji z metalem o potencjale bardziej elektrojennym (ochrona protektorowa) lub bardziej elektrododatnim (ochrona anodowa). Uproszczony diagram Pourboix, przedstawia zależność potencjału od pH dla żelaza. Wartość potencjału elektrody wodorowej (linia *a*) i tlenowej (linia *b*) przy wzroście pH zmniejsza się. Poniżej linii *a* następuje rozkład wody z wydzielaniem H_2 , a powyżej linii *b* rozkład wody z wydzielaniem O_2 .



Rys. 5.3. Diagram przedstawia korozję żelaza w wodnym elektrolicie o stężeniu jonów Fe^{2+} , wynoszącym 10^{-6} mola/dm³, o temperaturze 25°C; linia przerywana a - oznacza wartość potencjału równowagowego elektrody wodorowej, b – elektrody tlenowej.

Linia 1 odpowiada utlenieniu i redukcji żelaza w zależności od pH i potencjału:



Linia 2 opisuje stany równowagowe roztworu niezależne od pH:



Linia 3 opisuje stan równowagi niezależny od potencjału:



Z diagramu wynikają dwa obszary korozji żelaza: pierwszy z tworzeniem jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} przy $pH < 9$ i drugi przy $pH > 13$ gdy powstają jony $HFeO_2^-$.

Z diagramu można wnioskować o sposobie ochrony żelaza zagrożonego korozją:

1. przez zmianę pH do wartości 10-12 (patrz rys. 5.3).
2. przez polaryzację katodową i obniżenie potencjału elektrodowego do wartości odpowiadającej obszarowi odporności (pkt 6, rys. 5.3).
3. przez polaryzację anodową i podwyższenie potencjału elektrodowego żelaza do wartości w obszarze pasywności (pkt 7, rys. 5.3).

Dość często stosowanym procesem ochrony przed korozją jest stosowanie *inhibitorów*. Są to związki organiczne i nieorganiczne powodujące zmniejszenie szybkości korozji. Ze względu na mechanizm działania podzielono je na anodowe (np. NaOH, Na₂CO₃) i katodowe (Ca(HCO₃)₂, ZnSO₄). Wprowadzając inhibitory należy znać mechanizm korozji.

5.5. Przebieg ćwiczenia

5.5.1. Korozja chemiczna

Błazkę stalową oczyścić papierem ściernym, odtłuścić w benzynie, wysuszyć w strumieniu suchego, ciepłego powietrza. Przygotowaną w ten sposób próbkę zważyć na wadze analitycznej oraz zmierzyć jej powierzchnię. Następnie blazkę tę ogrzać do czerwonego żaru w płomieniu utleniającym palnika gazowego. Błazkę pokrytą ciemną, stalowoszarą warstwą tlenku (jest to przeważnie Fe₃O₄) ostudzić w ekzykatorze i ponownie zważyć. Obliczyć grubość x warstwy tlenkowej ze wzoru:

$$x = \frac{a}{F \cdot d} \cdot \frac{Fe_3O_4}{2O_2} = \frac{a}{F \cdot d} \cdot \frac{231,52}{64,0} [cm] \quad (5.13)$$

gdzie:

a - przyrost masy próbki, [g]

F - powierzchnia próbki, [cm²]

d - gęstość powstającego Fe₃O₄ (5,18 g/cm³)

5.5.2. Korozja elektrochemiczna

a) Do dwóch zlewek na 50 cm³ wlać po około 25 cm³ wody destylowanej, 3 cm³ 0,5M roztworu kwasu siarkowego i kilka kropli sześciocyjanożelazianu potasu K₃(Fe(CN)₆) (odczynnik reaguje z jonami żelazowymi Fe²⁺ tworząc błękitne zabarwienie błękitu pruskiego). Do jednej włożyć kawałek ocynkowanej blaszki stalowej; do drugiej kawałek blaszki stalowej ocynowanej; obie blaszki o lekko uszkodzonej krawędzi. Zaobserwować, w której ze zlewek pojawi się niebieskie zabarwienie. Obserwacje i wnioski zestawić w tab.5.1. Napisać reakcje elektrodowe.

Tab 5.1.

Rodzaj powłoki	jony Fe ²⁺	Przyczyna
Stal + powłoka Zn		
Stal + powłoka Sn		

b) Do dwóch zlewek na 50 cm³ wlać po około 5 cm³ 0,5 M kwasu siarkowego i wrzucić po małej granulce cynku. Granulkę cynku w jednej zlewiec zetknąć z drutem miedzianym i obserwować różnicę szybkości zachodzących procesów. Zwrócić uwagę, na którym metalu wydziela się wodór. Po dokonaniu obserwacji wyjąć drut miedziany ze zlewki. Gdy szybkość wydzielenia wodoru w obydwu próbkach będzie znów jednakowa, dodać do jednej z nich kilka kropli roztworu siarczynu miedziowego CuSO₄. Obserwować zmianę szybkości wydzielenia się wodoru w tej zlewiec. Obserwacje i wnioski zanotować w tab.5.2. Napisać zachodzące reakcje.

Tab 5.2.

	Wydzielanie wodoru	Przyczyna zmiany szybkości wydzielenia
Zn + H ₂ SO ₄		
Zn + Cu + H ₂ SO ₄		
Zn + H ₂ SO ₄ + CuSO ₄		

5.5.3. Aktywacja korozji

Błazkę stalową oczyścić starannie papierem ściernym i bibułą. Nanieść na nią kilka dużych kropli odczynnika składającego się ze 100 cm³ 0,1 M roztworu NaCl, 2 cm³ 1% roztworu sześciocyjanożelazianu potasu K₃(Fe(CN)₆) i 0,5 cm³ 1% roztworu fenoloftaleiny. Chlorek sodu jest składnikiem aktywnym roztworu, powodującym korozję. Obecność K₃(Fe(CN)₆) umożliwi wykrycie jonów żelazowych Fe²⁺, a fenoloftaleina pozwala stwierdzić odczyn roztworu. Po pewnym czasie działania odczynnika na blazkę ustali się charakterystyczne zabarwienie poszczególnych części kropli. Obserwacje i wnioski zestawić w tabeli 5.3.

Tab 5.3.

Obszar kropli	Zabarwienie	Przyczyna	Reakcja elektrodowa	Biegun ogniwa korozyjnego
Część zewnętrzna				
Część wewnętrzna				
Granica między częścią zewnętrzną i wewnętrzną				

5.5.4. Znaczenie warstewki ochronnej tlenku glinowego

Błazkę aluminiową zanurzać w 2 M NaOH, aż zacznie wydzielać się wodór, tzn. do momentu rozpuszczenia się warstewki Al_2O_3 . Wyjąć błazkę z roztworu NaOH, opłukać wodą destylowaną i osuszyć bibułą filtracyjną. Tak przygotowaną błazkę umieścić w roztworze 1% $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, po 2 min wyjąć i osuszyć. Wydzielająca się rtęć z glinem tworzy amalgamat (Al,Hg), który zapobiega utworzeniu się ochronnej warstewki tlenku glinowego. W środowisku elektrolitu rtęć z glinem tworzy ogniwo galwaniczne, w którym glin stanowi elektrodę ujemną i intensywnie koroduje, pokrywając się warstewką Al_2O_3 lub $\text{Al}(\text{OH})_3$. Błazkę z wytworzonym amalgamatem umieścić w wodzie destylowanej. Obserwacje i wnioski zestawić w tabeli 5.4.

Tab 5.4.

Błazka aluminiowa + + zasada sodowa	Zachodzące reakcje
	1) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} \rightarrow$ 2) $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
Aluminium metaliczne + + azotan rtęci	1) $\text{Al} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ 2) $\text{Al} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow$
Amalgamat + woda destylowana	$\text{Al, Hg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

Opracowanie wyników

1. Obliczyć grubość warstwy tlenkowej.
2. Zapisać przebieg zachodzących reakcji, przedstawić obserwacje i sformułować wnioski.
3. Wykonać wykresy i przedstawić wnioski w ćw. 5.4.5.

Literatura

1. G. Wranglen: "Podstawy korozji i ochrony metali", WNT, Warszawa, 1985 r.
2. Praca zbiorowa: "Ćwiczenia laboratoryjne z chemii", cz.1, Politechnika Białostocka, 1990 r.