

KOROZJA I OCHRONA METALI

Cel ćwiczenia

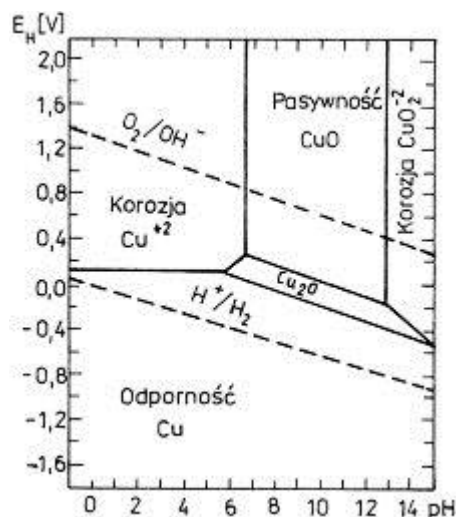
Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z podstawowymi wiadomościami z zakresu korozji metali, przyczynami i skutkami zachodzenia zjawisk korozyjnych oraz sposobami zabezpieczenia metali przed korozją.

Część teoretyczna

1. Termodynamiczny aspekt korozji

Podatność korozyjna większości metali związana jest z ich skłonnością do reagowania z otaczającym środowiskiem, którym najczęściej jest środowisko wodne lub powietrze. W tych środowiskach metale tworzą układ termodynamicznie nietrwały, dążący do oddawania energii w procesie przechodzenia metalu w jego związek chemiczny, np. tlenek, tlenek uwodniony lub siarczek. Większość metali wydobywa się z ich związków występujących w przyrodzie - rud - w przemianach związanych z dostarczeniem energii. Proces korozji wyraża więc dążność do powrotu do stanu naturalnego, jakim jest jego postać utleniona. Dlatego też dla rozważań nad korozją istotne jest przedstawienie jej w kategoriach termodynamicznych, przez co można stwierdzić, jakie warunki w wypadku danego metalu powinny sprzyjać korozji a jakie ją wykluczać.

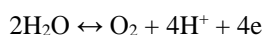
W badaniach nad korozją elektrochemiczną w środowiskach elektrolitów dużą pomocą są wykresy przedstawiające zależność potencjału od pH. Wykresy te od nazwiska ich twórcy zwane są wykresami Pourbaix'go (wym. Purbe). Na wykresie rzędna przedstawia potencjał redoksy układu korodującego, a odcięta – skalę pH. Wykorzystując dane termodynamiczne oraz równanie Nernsta do obliczenia potencjałów elektrodowych można wyznaczyć granice obszarów, wewnątrz których dany metal lub jego pochodne są trwałe. Na rysunkach 1 i 2 pokazano w postaci uproszczonej tego typu wykresy dla miedzi i dla żelaza. Wykresy przedstawiają dane dla temp. 25°C przy założeniu, że korozja metalu nie zachodzi (metal jest odporny), gdy jego stężenie równowagowe w roztworze jest mniejsze niż $1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³.

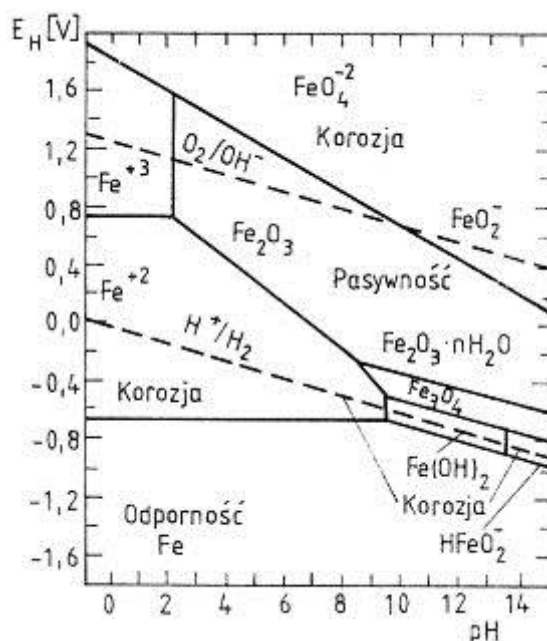


Rys. 1. Potencjały równowagowe dla układu miedź-woda w temp. 25°C w funkcji pH (wykres Pourbaix'go)

Opadające przerywane linie proste na wykresach pokazują potencjały redoksy roztworów będących odpowiednio w równowadze z tlenem i wodorem. Jak widać z wykresu, potencjał redoksy roztworu będącego w równowadze z tlenem jest o 1,23 V wyższy (bardziej szlachetny) niż w równowadze z wodorem. Wzięto też pod uwagę, że zarówno potencjał redoksy elektrody tlenowej jak i wodorowej spada o 0,059 V ze wzrostem wartości pH o jednostkę. Wynika to charakteru reakcji elektrodowych zachodzących na obu elektrodach.

Równanie reakcji elektrodowej elektrody tlenowej ma postać





Rys. 2. Potencjały równowagowe dla układu żelazo-woda w temp. 25°C w funkcji pH

Zgodnie z równaniem Nernsta potencjał tej elektrody opisany jest równaniem

$$\pi_{O_2} = \pi_{O_2}^0 + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{a_H^4 + a_{PO_2}}{a_{H_2O}^2}$$

gdzie: $\pi_{O_2}^0$ - potencjał normalny elektrody tlenowej = +1,23 V,

R – stała gazowa,

T – temperatura w kelwinach,

F – stała Faradaya,

a – aktywność,

a_{PO_2} – aktywność ciśnieniowa tlenu gazowego.

Przy założeniu, że $a_{PO_2} = 1$ i temp. 25°C, mamy

$$\pi_{O_2} = 1,23V + \frac{0,059V}{4} \cdot \lg a_{H^+}^4 = 1,23V - 0,059V \cdot pH$$

Podobnie dla elektrody wodorowej, na której zachodzi reakcja



potencjał jej zmienia się ze zmianą pH w sposób następujący:

$$\pi_{H_2} = \pi_{H_2}^0 + 0,059V \cdot \lg a_{H^+} = 0 - 0,059 pH [V]$$

gdzie $\pi_{H_2}^0$ - potencjał normalny elektrody wodorowej przyjęty jako równy 0,0000 V dla każdej temperatury.

Ogólnie biorąc wszystkie linie pochyle na wykresach odpowiadają równowagom zależnym od pH. Ponadto proste linie poziome odzwierciedlają równowagi niezależne od pH (np.: $Cu = Cu^{+2} + 2e$, $Fe = Fe^{+2} + 2e$, $Fe^{+2} = Fe^{+3} + e$).

Proste pionowe odpowiadają stanom równowagi bez zachodzących zmian wartościowości i dlatego

niezależnym od potencjału (np. równowagi rozpuszczalności między związkiem atmosferycznym $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a kwasem lub zasadą).

Jeśli istnieją takie warunki, że metal znajduje się w fazie trwałej (stabilnej), mówi się o stanie odporności i korozja nie może zachodzić. We wszystkich innych przypadkach, gdy metal jest fazą termodynamicznie trwałą, korozja może występować. W pewnych jednak okolicznościach słabo rozpuszczalny związek metalu może tworzyć warstwę ochronną na jego powierzchni, obniżając szybkość korozji do znikomych wartości, metal znajduje się wtedy w stanie pasywnym. Do osiągnięcia tego stanu konieczne jest, by słabo rozpuszczalny związek metalu, np. jego tlenek, tworzył spoiwą i przylegającą warstwę na jego powierzchni. W jakim stopniu warstwa produktu korozji będzie mieć własności pasywujące, nie można przewidzieć jedynie na podstawie rozważań termodynamicznych. Wynik ostateczny będzie empiryczny i związany w większym stopniu z kinetyką reakcji. Informacje o znacznie większej przydatności uzyskuje się wówczas, gdy wnioski wyciągnięte z wykresów Pourbaix'go wzbogaci się o dane empiryczne dotyczące pasywności.

Jak wynika z rys. 1, potencjał elektrody wodorowej znajduje się dla wszystkich wartości pH w obszarze odporności miedzi. Oznacza to, że odpowiednie roztwory nie utleniających i nie tworzących kompleksów z miedzią kwasów, zasad lub soli nie atakują miedzi metalicznej. Jednak w roztworach napowietrzonych lub w roztworach utleniających miedź jest atakowana: w roztworze kwaśnym tworzą się jony Cu^{+2} , natomiast w silnie alkalicznym - jony CuO_2^{-2} , zgodnie z amfoterycznym charakterem wodorotlenku miedziowego.

W przedziale pH 6,7 - 12,7 powierzchnię miedzi pokrywa nierozpuszczalny CuO . Jeśli ma on tendencje do tworzenia szczelnej i przylegającej warstwy, to reaktywność miedzi szybko znika. Miedź osiąga stan pasywny. Przy wartościach pH bliskich granicom obszarów pasywności i korozji prawdopodobne jest niecałkowite pokrycie powierzchni tlenkiem miedziowym CuO , a w związku z tym możliwe jest występowanie korozji lokalnej.

Wykres na rys. 1 nie ma zastosowania, gdy w roztworze są związki kompleksujące jony miedzi, np. amoniak i cyjanki. Zachodzą wtedy całkowicie odmienne reakcje elektrodowe i ustalają się właściwe dla tych reakcji potencjały. W środowiskach takich niebezpieczeństwo korozji rośnie, ponieważ bardziej ograniczone są obszary odporności, natomiast lepsza jest rozpuszczalność tlenków miedzi w obecności NH_3 i CN^- .

W przypadku żelaza (rys. 2) potencjał elektrody wodorowej w całym zakresie pH leży powyżej obszaru odporności, co oznacza, że żelazo może rozpuścić się z wydzielaniem wodoru w roztworze wodnym w całym zakresie pH. Pomimo to w przedziale pH 9,4 - 12,5 tworzy się warstwa pasywna $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Przy mniejszych wartościach pH żelazo koroduje z wytworzeniem jonów Fe^{+2} , przy większych - wodorotlenek żelazawy rozpuszcza się tworząc jony HFeO_2^- . W tym ostatnim przedziale pH występuje tzw. kruchość alkaliczna stali, polegająca na pękaniu korozyjnym wyrobów. Przy wyższych potencjałach środowiska korozyjnego (występowanie silnych utleniaczy) warstwa pasywująca składa się z Fe_3O_4 lub $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. W bardzo silnie utleniającym środowisku alkalicznym korozja może zachodzić z wytworzeniem jonów żelazianowych FeO_4^{2-} .

2. Klasyfikacja zjawisk korozyjnych

Zjawiska związane z przebiegiem procesów korozyjnych są bardzo zróżnicowane, różne są również objawy zniszczeń korozyjnych, stąd też istnieje wiele możliwości podziału i klasyfikacji nauki o korozji. Najczęściej stosowanymi kryteriami podziału są:

- 1) mechanizm korozji,
- 2) typ zniszczeń korozyjnych,
- 3) charakter środowiska korozyjnego.

W zależności od mechanizmu procesów korozyjnych rozróżniamy korozję chemiczną i elektrochemiczną.

Korozja wg mechanizmu **chemicznego** ma miejsce w wypadku, gdy wymiana elektronów między metalem a utleniaczem zachodzi w środowisku nie wykazującym przewodnictwa jonowego



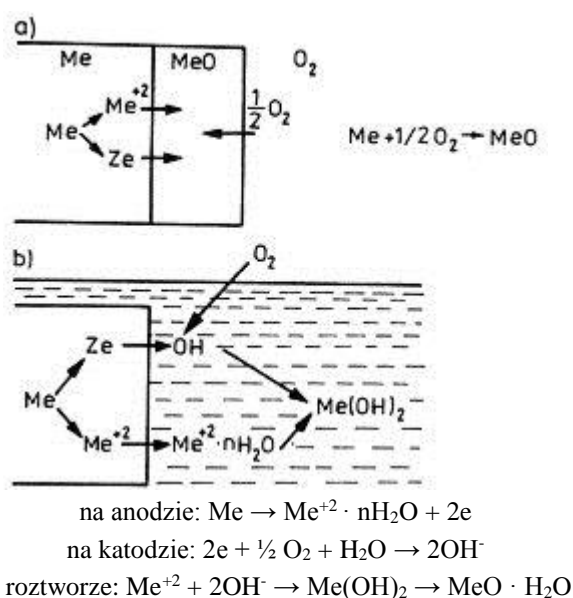
gdzie Y - utleniacz

Charakterystyczną cechą tych reakcji jest to, że zapoczątkowanie procesu utleniania i tworzenia nowego związku zachodzi w tym samym miejscu na granicy zetknięcia metalu z utleniaczem. Jeżeli produkt reakcji jest lotny lub tworzy warstwę nieciągłą, wtedy może zachodzić dalsza reakcja na granicy faz. W rezultacie szybkość korozji pozostaje stała. W przypadku gdy powstaje ciągła, szczelna warstwa produktów korozji, która oddziela reagenty od siebie, reakcja ulega zwolnieniu lub zahamowaniu.

Korozja metali w wodnych roztworach elektrolitów zachodzi wg mechanizmu **elektrochemicznego**. Zasadnicza różnica pomiędzy elektrochemicznym mechanizmem korozji a mechanizmem czysto chemicznym polega na tym, że ogólna reakcja chemiczna zachodząca pomiędzy metalem a utleniaczem w przypadku korozji elektrochemicznej jest wynikiem dwóch procesów przebiegających niezależnie od siebie:

- 1) procesu anodowego - przechodzenie metalu do roztworu postaci uwodnionych jonów, przy czym w nierozpuszczalnej części metalu pozostaje równoważna ilość elektronów nadmiarowych;
- 2) procesu katodowego - asymilacja pojawiających się w metalu nadmiarowych elektronów przez jakiegokolwiek utleniacze (atomy, cząsteczki lub jony roztworu mogące ulegać redukcji na katodzie).

Istnienie przewodnictwa elektronowego w metalu i przewodnictwa jonowego w roztworze sprawia ponadto, że procesy anodowe i katodowe mogą być rozdzielone pod względem przestrzennym, czyli mogą przebiegać w różnych miejscach powierzchni. Warunek ten nie jest niezbędny dla procesu elektrochemicznego, gdyż niekiedy korozyjne procesy katodowe i anodowe mogą odbywać się na tej samej powierzchni, następując kolejno po sobie. Jednak z punktu widzenia energetycznego przestrzenny rozdział reakcji anodowych i katodowych jest bardziej uprzywilejowany, gdyż reakcje katodowe i anodowe mogą się lokalizować w tych miejscach, w których przebieg ich jest ułatwiony. Z tego też względu w praktyce przebieg reakcji elektrochemicznej w większości przypadków charakteryzuje się lokalizacją procesów katodowych i anodowych w poszczególnych miejscach powierzchni - jest to druga istotna cecha charakteryzująca elektrochemiczny mechanizm procesu korozyjnego w odróżnieniu od mechanizmu czysto chemicznego. Ponadto szybkość wszystkich procesów elektrochemicznych zależy od potencjału istniejącego na granicy faz: metal elektrody - roztwór elektrolitu. Na rys. 3 przedstawiono schematycznie ten sam proces korozyjny - wzajemne oddziaływanie na siebie metalu i tlenu prowadzące do powstania tlenku metalu według mechanizmu chemicznego (a) i elektrochemicznego (b).



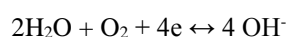
Rys. 3. Mechanizm reakcji metalu z tlenem wg mechanizmu: a) chemicznego, b) elektrochemicznego

Ważną cechą korozji elektrochemicznej jest to, że sumaryczny ładunek wymieniony w obu procesach (katodowym i anodowym) musi być taki sam. Wielkość ta określa również szybkość procesu korozyjnego, tzn.

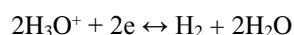
$$i_k = i_A = i_{kor}$$

gdzie: i_k – natężenie prądu katodowego – równe ilości ładunków wymienionych w procesie katodowym na jednostkę czasu,
 i_A – natężenie prądu anodowego,
 i_{kor} – natężenie prądu korozyjnego (szybkość procesu korozji).

O szybkości każdej reakcji, a więc i reakcji elektrochemicznej decyduje najwolniejszy etap. W procesach korozyjnych o szybkości całego procesu decyduje prawie zawsze szybkość redukcji czynnika korozyjnego (proces katodowy). W środowiskach wodnych mamy najczęściej do czynienia z redukcją tlenu (w środowiskach obojętnych i zasadowych).

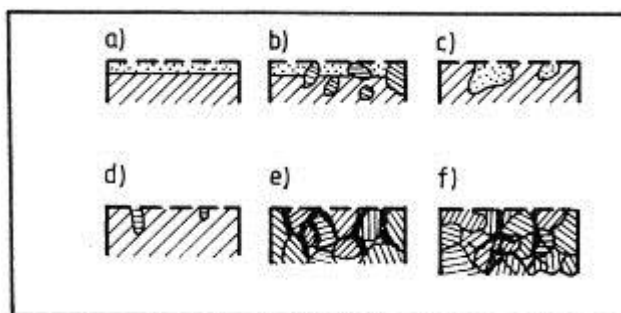


i wodoru (w środowiskach kwaśnych).



W zależności od **typu zniszczeń korozyjnych** można wyodrębnić następujące rodzaje korozji, które schematycznie przedstawiono na rys. 4.

Korozja **ogólna** zachodzi równomiernie na całej powierzchni stykania się metalu ze środowiskiem korozyjnym.



Rys. 4. Typy zniszczeń korozyjnych: a) korozja równomierna, b) korozja selektywna, c) korozja wżerowa, d) korozja punktowa, e) korozja międzykrystaliczna, f) korozja naprężeniowa.

Przy występowaniu tego typu korozji powierzchnie anodowe i katodowe są tak małe, że nie można ich doświadczalnie odróżnić. Korozja ogólna atakuje metale głównie w środowisku kwaśnym.

Korozja **wżerowa** i **punktowa** występuje przede wszystkim w wodzie morskiej, w wodach gruntowych i we wszystkich roztworach zawierających jony chlorowców. Warunkiem koniecznym powstawania tego typu zniszczeń jest to, aby powierzchnie katodowe były nieporównywalnie większe od powierzchni anodowych, co przy warunku $i_k = i_A$ prowadzi do bardzo szybkiego rozpuszczania metalu w miejscach o charakterze anodowym. Korozji wżerowej ulegają metale i stopy, które swoją dużą odporność korozyjną zawdzięczają obecności na ich powierzchni warstw pasywnych, a więc: glin i jego stopy, tytan i jego stopy, chrom, stale chromowe i chromowo-niklowe.

Obecność w roztworze jonów chlorkowych, a w mniejszym stopniu także jonów innych chlorowców, powoduje zanik własności pasywnych lub uniemożliwia tworzenie się warstw pasywnych na wymienionych metalach i stopach. Jony Cl^- mogą wnikać w warstwę tlenku przez pory lub defekty sieciowe i niszczyć ją łatwiej niż inne jony.

Zniszczenie warstwy pasywnej pod wpływem jonów Cl^- ma charakter lokalny i nie obejmuje całej powierzchni metalu, co prawdopodobnie wynika z drobnych różnic w grubości i budowie warstwy pasywnej.

Na powierzchni metalu powstają małe obszary mikroanodowe (aktywnego metalu) otoczone dużymi obszarami katodowymi spasywowanego metalu. Duża gęstość prądu w obszarach anodowych powoduje szybkie, lokalne rozpuszczanie metalu i tworzenie się głębokich wżerów.

Korozja **międzykrystaliczna** charakteryzuje się selektywnym niszczeniem metalu wzdłuż granic ziaren. Wynikiem takiego procesu jest poważne pogorszenie własności mechanicznych metalu. W wypadkach krańcowych może nastąpić nawet rozsypanie się metalu w proszek. Warunkiem koniecznym zachodzenia korozji międzykrystalicznej jest nierównocенność elektrochemiczna granicy międzyziarnowej i obszaru ziarna. Jeśli obszar między ziarnami ma charakter anodowy względem reszty ziarna, to ze względu na niekorzystny stosunek powierzchni $F_a \ll F_k$ następuje silne rozpuszczenie obszaru anodowego. W przypadku stali chromowych i chromowo-niklowych przyjmuje się, że korozja międzykrystaliczna jest ściśle związana ze zjawiskiem wydzielania się węglików chromu na granicach ziaren i ze zubożeniem przygranicznych stref ziaren w chrom (proces dechromizacji). Strefa międzyziarnowa, o niższej zawartości chromu niż osnowa, staje się anodą i ulega szybkiemu rozpuszczaniu się. Aby poprawić odporność stali nierdzewnych na korozję międzykrystaliczną, należy „usunąć” z nich węgiel odpowiedzialny za proces dechromizacji. Najczęściej dokonuje się tego przez dodanie do stali niewielkiej ilości tytanu lub niobu. Są to pierwiastki łatwo tworzące bardzo trwałe węgliki, tym samym ich obecność zapobiega szkodliwemu zjawisku dechromizacji.

Korozja **naprężeniowa** jest specjalnym rodzajem korozji miejscowej wywołanej równoczesnym działaniem środowiska korozyjnego i naprężeń (zewnętrznych lub wewnętrznych), przy czym oddzielne działanie tych czynników nie powoduje pękania.

Charakterystyczną cechą korozji naprężeniowej jest powstawanie szczelin, tworzących się w płaszczyznach prostopadłych do kierunku maksymalnych naprężeń. Z tego powodu szczelina korozyjna może rozprzestrzeniać się nie tylko wzdłuż granic ziaren, czyli międzykrystalicznie, ale jest także zdolna przecinać poszczególne kryształy, czyli rozprzestrzeniać się śródkrystalicznie.

Efektom działania korozji naprężeniowej jest pęknięcie elementów pracujących pod naprężeniem w środowiskach, w których odporność na korozję ogólną pracującego elementu może być bardzo duża.

3. Metody zabezpieczania metali przed korozją

Istniejące metody zabezpieczania metali przed korozją można podzielić na cztery wyraźnie różniące się grupy:

- 1) metody polegające na modyfikacji środowiska korozyjnego poprzez dodatek opóźniaczy procesów korozyjnych (inhibitorów korozji),
- 2) metody polegające na modyfikacji samego metalu poprzez celowy dodatek odpowiednich składników stopowych,
- 3) metody oparte na mechanicznym oddzieleniu metalu od agresywnego środowiska przez nałożenie na metal powłok ochronnych.
- 4) metody elektrochemiczne (ochrona katodowa i anodowa)

Inhibitory

Inhibitorami korozji nazywamy substancje, które dodane do środowiska korozyjnego powodują wyraźne zmniejszenie szybkości korozji w wyniku hamowania procesu anodowego lub katodowego, albo obu tych procesów łącznie. W zależności od rodzaju hamowanego procesu rozróżniamy odpowiednio inhibitory anodowe, katodowe lub mieszane.

Inhibitory **anodowe** w większości są anionami. W roztworach elektrolitów wędrują one do powierzchni anody tworząc z jonami rozpuszczającego się metalu trudno rozpuszczalne związki, które pasywuja powierzchnie metalu. Dlatego też inhibitory anodowe często nazywa się **pasywatorami**. Wśród inhibitorów anodowych znajduje się wiele inhibitorów nieorganicznych, jak ortofosforany PO_4^{3-} , krzemiany SiO_3^{2-} , azotyny NO_2^- , chromiany CrO_4^{2-} , oraz organicznych, np. benzoesany.

Chociaż inhibitory anodowe są bardzo efektywne i znajdują szerokie zastosowanie praktyczne, mogą wywołać również niepożądane efekty. Gdy stężenie inhibitora staje się zbyt małe, aby mógł on pokryć całą powierzchnię anodową, powstają warunki, w których powierzchnia katody (F_k) jest dużo większa od

powierzchni anody (F_A). W rezultacie może to prowadzić do powstawania korozji wżerowej. W takich wypadkach zastosowanie inhibitora może wyrządzić więcej szkody niż pożytku.

Inhibitory **katodowe** hamują szybkość procesu katodowego. Wynik ten można osiągnąć albo przez zmniejszenie aktywnej powierzchni katod, albo przez zmniejszenie stężenia czynnika określającego szybkość procesu katodowego (np. zmniejszenie stężenia tlenu czy jonów wodorowych). Pierwszy efekt wywierają substancje (np. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i ZnSO_3) tworzące trudno rozpuszczalne w wodzie związki z jonami OH^- wydzielającymi się na powierzchni katod. Natomiast do usuwania tlenu z roztworu korozyjnego można stosować substancje łatwo wiążące tlen - tzw. odtleniacze, np. siarczyny, hydrazynę ($\text{NH}_2 - \text{NH}_2$).

Inhibitory mieszane charakteryzują się równoczesnym hamowaniem procesu katodowego i anodowego. Takie działanie wykazują głównie inhibitory organiczne zawierające w swej cząsteczce atom azotu lub siarki. Cechuje je zdolność do adsorbowania się na całej powierzchni metalu (tzn. zarówno na obszarach anodowych, jak i katodowych), przez co następuje znaczne zmniejszenie powierzchni metalu kontaktującej się ze środowiskiem agresywnym. Do inhibitorów o takim działaniu należą aminy alifatyczne i aromatyczne, siarczki organiczne, pochodne tiofenu i aniliny. Inhibitory zawierające w cząsteczce atom siarki są zwykle lepszymi inhibitorami niż związki zawierające atom azotu, ponieważ siarka jest lepszym donorem elektronów (ma dwie wolne pary elektronów, a azot - jedną), tzn. siarka wykazuje większą zdolność do tworzenia wiązania koordynacyjnego z niezapełnionym d-orbitalem chronionego metalu warunkującym trwałość adsorpcji inhibitora.

Efektywność działania wszystkich typów inhibitorów określa się podając procentowe zmniejszenie szybkości procesu rozpuszczania metalu wywołane dodaniem inhibitora:

$$I = \frac{U_0 - U}{U_0} \cdot 100\%$$

gdzie: I – efektywność ochrony inhibitora [%],
 U_0 – szybkość korozji metalu bez dodatku inhibitora,
 U – szybkość korozji metalu po dodaniu inhibitora.

4. Wpływ dodatków stopowych na korozję stali

Najbardziej korzystny wpływ na zwiększenie odporności korozyjnej stali ma dodatek chromu, który ułatwia pasywację stali poprzez utworzenie na jej powierzchni warstewki tlenku chromu Cr_2O_3 . Stale chromowe zawierające min. 13% Cr, są prawie całkowicie odporne na korozję atmosferyczną i są trwałe w wielu chemikaliach. Obecność tlenu lub innego utleniacza poprawia ich odporność na korozję przez wytworzenie trwalszej warstewki pasywnej.

Drugim ważnym składnikiem stopowym zwiększającym odporność stali na korozję ogólną, wżerową i naprężeniową jest molibden, który również jest stabilizatorem ferrytu. Sam molibden (Mo) nie ma silnych własności pasywujących, ale znacznie polepsza trwałość i szczelność istniejących warstewek pasywnych na stalach chromowych. Wywiera on więc dodatni wpływ tylko na odporność stali zawierających min. 13% Cr.

Stale zawierające różne ilości chromu i molibdenu można uszeregować pod kątem ich odporności korozyjnej zgodnie z poniższym równaniem empirycznym:

$$A = \% \text{Cr} + 4 \cdot \text{Mo}$$

gdzie A – trwałość korozyjna stali.

Dodatek niklu do stali stabilizuje austenit nie zmieniając zbytnio odporności na korozję, a główną jego rolę jest ułatwienie obróbki mechanicznej stali (lepsza skrawalność i spawalność). Na przykład dodatek 8% niklu do stali zawierającej ok. 18% Cr działa tak silnie stabilizująco na austenit, że struktura takiej stali jest czysto austenityczna w normalnej temperaturze (stale typu 18/8).

Na odporność korozyjną stali chromowych i chromowo-niklowych silny ujemny wpływ ma wzrost

zawartości węgla: w czasie chłodzenia stali tworzą się węgliki chromu, w wyniku czego stężenie chromu w sąsiedztwie węglików znacznie spada, powodując miejscowe pogorszenie odporności korozyjnej i uprzywilejowanie miejscowego ataku korozyjnego (korozja wżerowa i międzykrystaliczna).

Część doświadczalna

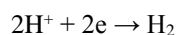
W ćwiczeniu student bada szybkość korozji następujących stali w 2 n roztworze kwasu siarkowego: stal węglowa typu St3S, stal kwasoodporna typu 18/8 (18% Cr i 8% Ni). Określa również zmianę szybkości korozji stali St3S powodowaną dodatkiem do roztworu korozyjnego inhibitora korozji oraz kontaktem stali węglowej z metalem bardziej szlachetnym (np. platyna). Pomiary szybkości należy prowadzić w stałej temperaturze 25°C.

1. Zasada pomiaru

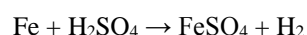
Jak wspomniano w części teoretycznej, korozja elektrochemiczna metali w środowisku kwaśnym przebiega z wydzielaniem gazowego wodoru. W przypadku korozji stali w środowisku kwaśnym, reakcji anodowej – rozpuszczanie żelaza



towarzyszy reakcja katodowa – redukcja jonów wodorowych do gazowego wodoru



Sumarycznie dla żelaza reakcje te możemy zapisać w formie równania chemicznego



Wynika z niego, że rozpuszczeniu 1 mola żelaza towarzyszy wydzielanie 1 mola wodoru (22,4 dm³ dla p = 1013 hPa i T = 273 K). Tak więc, mierząc ilość wydzielonego wodoru możemy określić ubytek masy żelaza (Δg).

Przy obliczaniu ubytku masy próbki należy:

- ilość wydzielonego wodoru przeliczyć na objętość w warunkach normalnych korzystając z zależności

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

- uwzględnić zawartość pary wodnej w wydzielającym się gazie. Przyjmąc, że prężność cząstkowa nasyconej pary wodnej w temperaturze 25°C wynosi 33 hPa.

Ponadto, znając powierzchnię próbki oraz czas pomiaru możemy wyliczyć szybkość korozji w jednostkach ubytku ciężaru V_c

$$V_c = \frac{\Delta g}{A \cdot t} \left[\frac{g}{m^2 \cdot \text{doba}} \right]$$

gdzie: Δg – ubytek masy badanej [g],

A – powierzchnia próbki [m²]

t – czas trwania procesu korozyjnego [doba].

Znając również ciężar właściwy badanego metalu można obliczyć szybkość korozji tworzywa w jednostkach V_p [mm/rok]

$$V_p = \frac{365}{1000 \cdot d} \cdot V_c$$

gdzie d – ciężar właściwy badanego metalu [g/cm^3]. Dla żelaza oraz jego stopów do obliczeń należy przyjąć wartość $d = 7,8 \text{ g}/\text{dm}^3$.

Wielkość V_p charakteryzuje odporność korozyjną badanego materiału w danym środowisku. Znajac wartość V_p można zakwalifikować metal do odpowiedniej grupy odporności korozyjnej wg PN-55/H-04608. Fragment tej normy przedstawia tabela, w której podano skalę odporności na korozję w zależności od V_p .

Skala odporności na korozję

Grupa odporności korozyjnej		Stopień odporności korozyjnej	Szybkość korozji	Trwałość korozyjna
Określenie	Oznaczenie		V_p [mm/rok]	T_r [rok/mm]
całkowicie odporne	I	1	poniżej 0,001	nie określa się
bardzo odporne	II	2	powyżej 0,001 do 0,005	nie określa się
		3	powyżej 0,005 do 0,01	
odporne	III	4	powyżej 0,01 do 0,05	powyżej 10 do 100
		5	powyżej 0,05 do 0,1	
o mniejszej odporności	IV	6	powyżej 0,1 do 0,5	powyżej 1 do 10
		7	powyżej 0,5 do 1,0	
mało odporne	V	8	powyżej 1,0 do 5,0	powyżej 0,1 do 1
		9	powyżej 5,0 do 10,0	
nieodporne	VI	10	powyżej 10,0	do 0,1 (36 dni)

2. Przygotowanie próbek metalu do badań

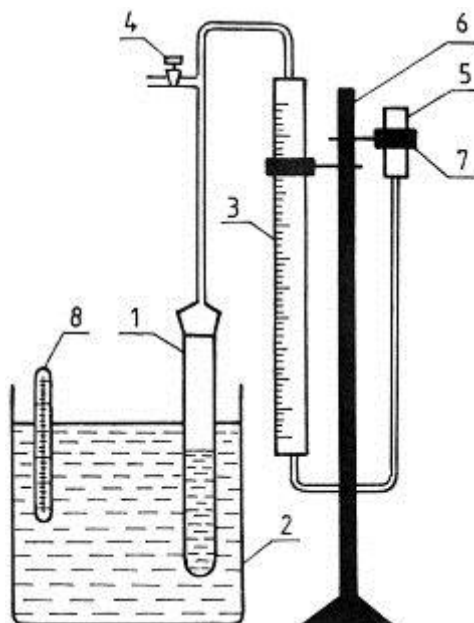
- oczyścić próbki papierem ściernym,
- zmierzyć powierzchnię badanych próbek,
- jedną z próbek ze stali St3S połączyć z blaszką platynową,
- odtłuszczyć próbki w roztworze acetonu,
- opłukać wodą destylowaną i wysuszyć bibułą filtracyjną.

3. Wykonanie ćwiczenia

Schemat układu do pomiaru szybkości korozji przedstawia rys. 5. Do komory korozyjnej umieszczonej w termostacie dodać 2 n kwas siarkowy tak, aby całkowicie pokrywał próbkę badanego metalu. w poszczególnych komorach korozyjnych (naczynka szklane ze szlifem) umieścić:

- a) próbkę ze stali St3S,
- b) próbkę ze stali kwasoodpornej,
- c) 1 cm^3 roztworu inhibitora i próbkę ze stali St3S,
- d) próbkę ze stali St3S połączoną z blaszką platynową.

Komorę korozyjną połączyć rurką igelitową z wyskalowaną biuretą pomiarową. Kran przy biurecie musi być otwarty. Zmieniając położenie zbiornika z wodą ustawić poziom cieczy w biurecie pomiarowej na kresce „0”. Po ustaleniu temperatury w komorze korozyjnej (ok. 5 min od czasu włożenia do termostatu) zamknąć kran i równocześnie włączyć stoper i obserwować zmianę poziomu cieczy w biurecie. Pomiar prowadzić w ciągu 40 min. rejestrując ilość wydzielonego wodoru co 10 min.



Rys. 5. Schemat układu do pomiaru szybkości korozji: 1) komora korozyjna, 2) ultratermostat, 3) biureta pomiarowa, 4) kran, 5) zbiornik wyrównawczy, 6) statyw, 7) łapa, 8) termometr.

W momencie odczytu objętości wydzielonego wodoru poziom cieczy w zbiorniku należy zrównać z poziomem cieczy w biurecie (w celu wyrównania ciśnień). Uzyskane wyniki umieścić w tabeli.

Wyniki pomiarów

Komora korozyjna	Rodzaj metalu	Środowisko	Powierzchnia próbki [m ²]	Objętość wydzielonego wodoru [cm ³] po czasie			
				10 min	20 min	30 min	40 min
a	stal St3S	2 n H ₂ SO ₄					
b	stal 18/8	2 n H ₂ SO ₄					
c	stal St3S	2 n H ₂ SO ₄ + inhibitor					
d	stal St3S + Pt	2 n H ₂ SO ₄					

4. Opracowanie wyników

- Dla każdej z próbek określić zależność ilości wydzielonego wodoru [cm³] w funkcji czasu [min] i podać w formie wykresu,
- Obliczyć średnią szybkość korozji w jednostkach V_c i V_p , a uzyskane wyniki przedstawić w powyższej tabeli,
- Określić efektywność stosowanego inhibitora
- Ustalić (na podstawie tabeli) trwałość korozyjną badanych materiałów T_r i zakwalifikować je do odpowiedniej grupy odporności korozyjnej.
- Wyjaśnić wpływ kontaktu platyny ze stalą na szybkość korozji stali.

Pytania kontrolne

1. Jakie informacje można otrzymywać z wykresów Pourbaix'go?
2. Jakie są podstawowe cechy korozji elektrochemicznej?
3. Jaką rolę spełnia chrom w stalach nierdzewnych?
4. Jak zapobiega się korozji międzykrystalicznej stali nierdzewnych?
5. Jakie są metody ochrony metali przed korozją?

6. Które metale łatwo pasywują się na powietrzu?
7. Na czym polega zjawisko pasywacji?
8. Co to są inhibitory korozji i jak one działają?
9. W jakich jednostkach określa się w praktyce szybkość korozji metali?
10. Dlaczego zetknięcie stali z platyną przyspiesza proces korozji stali w kwasach?