

KOROZJA I OCHRONA PRZED KOROZJĄ

Opracowanie: Krystyna Moskwa, Bogusław Mazurkiewicz

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Rodzaje korozji.

Procesy niszczenia metali i stopów, będące wynikiem ich reakcji z otoczeniem (środowiskiem korozyjnym) nazywa się **korozją metali**.

W zależności od środowiska korozyjnego, w którym znajduje się dany metal lub stop rozróżnia się następujące rodzaje korozji:

- korozja atmosferyczna
- korozja gazowa - w suchych, przeważnie gorących gazach
- korozja wodna np. w wodzie morskiej lub rzecznej
- korozja ziemna np. w glebie

W zależności od mechanizmu procesów korozyjnych rozróżnia się:

- korozję elektrochemiczną zachodzącą w środowiskach elektrolitów, a więc w wodnych roztworach jakimi są woda słodka i morska, w wilgotnych gazach i wilgotnych glebach
- korozję chemiczną zachodzącą głównie w gazach suchych i cieczach nie przewodzących (nieelektrolitach), np. ciekłe substancje organiczne.

Skutkiem procesów korozyjnych jest niszczenie metalu, które obserwuje się przede wszystkim na powierzchniach w postaci nagromadzenia się stałych produktów reakcji takich jak np. tlenki, rdza, zgorzelina. Jeżeli produkty reakcji odpadają od podłoża metalicznego wówczas obserwuje się nierówności powierzchni pierwotnie gładkiej lub wżery. Również mogą tworzyć się rozpuszczalne w środowisku korozyjnym produkty (jony metali) zanieczyszczające czasem w sposób groźny środowisko. W zależności od charakteru zniszczenia korozyjnego rozróżnia się:

- korozję ogólną, która może być równomierna lub nierównomierna
- korozję miejscową np. plamową, punktową, wżerową, międzykrystaliczną, szczelinową

2. Korozja elektrochemiczna.

Procesy korozji elektrochemicznej zachodzą wówczas, gdy metal lub stop znajduje się w środowisku będącym elektrolitem, a więc przede wszystkim w roztworach wodnych. Wody rzeczne oraz z jezior zawierają dostateczną ilość związków nieorganicznych, a wody morskie zawierają do 3% rozpuszczonych soli, są więc dobrymi elektrolitami.

2.1. Makro- i mikroogniwa korozyjne.

W wyniku zetknięcia metalu z elektrolitem powstają lokalne **mikroogniwa**. Powierzchnia metalu nawet najbardziej czysta nie jest jednorodna w skali mikroskopowej. Metale mają mikrostrukturę ziarnistą, krystaliczną, granice ziarn w stosunku do ich wnętrza mają strukturę mniej uporządkowaną. Energia granic ziarn jest wyższa niż samego ziarna, toteż w zetknięciu z elektrolitem granice ziarn stają się obszarem anodowym, a obszar ziarna mający niższą energię staje się obszarem katodowym

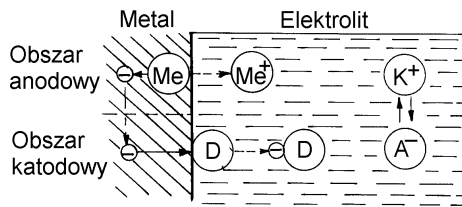
Makroogniwa korozyjne powstają przy zetknięciu dwóch metali lub stopów różniących się stacjonarnym potencjałem elektrodowym i znajdujących się w środowisku elektrolitu - korozja kontaktowa. Efekt galwaniczny w takim ogniwie występuje przy różnicy potencjałów powyżej 0,05 V.

2.2. Reakcje elektrodowe w ogniwach korozyjnych.

Mikroogniwa korozyjne różnią się tym od ogniw galwanicznych, że pracują jako krótkozwarte natychmiast po zetknięciu z elektrolitem. Zniszczenie metalu następuje zawsze w obszarze anodowym. Podczas pracy ogniwa korozyjnego w metalu przepływa prąd (rys.1), a bieguny ogniwa ulegają polaryzacji. Polaryzacja elektrod hamuje procesy katodowy i anodowy, a więc powoduje zahamowanie

procesu korozyjnego i jest zjawiskiem pożądanym. Jednak w procesach korozji elektrochemicznej działają **depolaryzatory** takie jak np. tlen z powietrza lub jony wodorowe.

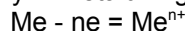
Proces korozji elektrochemicznej można przedstawić jako elementarny proces anodowego utleniania i katodowej redukcji.



Rys. 1 Ogólny

schemat pracy ogniwa korozyjnego
 \ominus - elektrony, Me^+ - jon metalu, D - depolaryzator
 Me - metal w fazie stałej, K^+ - kation, A^- - anion

Anoda: Metal oddając elektrony walencyjne przechodzi do roztworu w postaci jonów (utlenianie). Elektrony w metalu migrują do obszaru katodowego



Katoda: Elektrony migrujące z obszaru anodowego łączą się z depolaryzатorem tj. jonem lub atomem mającym zdolność do przyłączania elektronów (redukcja)



W procesach korozyjnych największe znaczenie mają dwie reakcje katodowe:

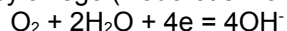
1. depolaryzacja wodorowa - polegająca na redukcji jonu wodorowego do wodoru gazowego wg reakcji:



lub sumarycznie: $2H^+ + 2e = H_2$

Reakcja ta łatwo zachodzi w środowiskach kwaśnych, znacznie wolniej w środowiskach obojętnych i alkalicznych.

2. depolaryzacja tlenowa - polegająca na reakcji tlenu cząsteczkowego, rozpuszczonego w elektrolicie do jonu hydroksylowego (wodorotlenkowego) wg reakcji:

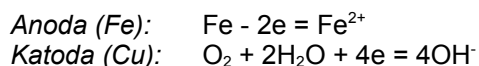


Reakcja ta przebiega w roztworach obojętnych i alkalicznych, przy swobodnym dostępie powietrza. W znacznej ilości przypadków korozji elektrochemicznej mamy do czynienia z depolaryzacją obu rodzajów.

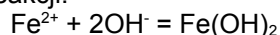
Produkty powstałe w procesie katodowym i anodowym reagują ze sobą. Jeżeli w wyniku tej reakcji powstają produkty trudno rozpuszczalne, to wówczas proces korozji zostaje hamowany.

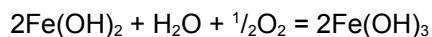
Przepływ elektryczności w ogniwach korozyjnych jest następujący: w metalu elektrony przemieszczają się z obszarów anodowych do katodowych, w elektrolicie następuje przenoszenie ładunków elektrycznych przez jony. Procesy katodowy i anodowy są ściśle ze sobą sprzężone. Odbiór elektronów na katodzie ułatwia przebieg reakcji anodowej, brak odbioru elektronów od katody hamuje reakcję anodową.

Rozpatrzmy dla przykładu procesy zachodzące podczas korozji kontaktowej w makroogniwie Fe-Cu w roztworze wodnym NaCl przy swobodnym dostępie powietrza (rys.2). Żelazo jako metal bardziej aktywny w porównaniu z miedzią stanowi anodę ogniwa i samorzutnie przechodzi do roztworu w postaci jonów Fe^{2+} . Równocześnie procesowi utlenienia żelaza (oddawanie elektronów) towarzyszy sprzężony proces redukcji (przyłączania elektronów) zachodzący na katodzie miedzianej. W tym przypadku (roztwór obojętny) będzie to proces redukcji tlenu dyfundującego poprzez elektrolit do katody. Na katodzie zachodzi proces depolaryzacji tlenowej. Chlorek sodu nie bierze udziału w reakcji - jest elektrolitem w ogniwie korozyjnym. Reakcje zachodzące na elektrodach można zapisać następująco:



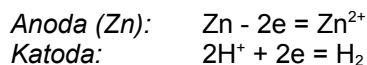
Powstałe w wyniku reakcji katodowej jony OH^- oraz jony Fe^{2+} jako wynik procesu anodowego tworzą trudno rozpuszczalny wodorotlenek żelaza(II), który utlenia się w obecności tlenu do wodorotlenku żelaza(III) wg reakcji:



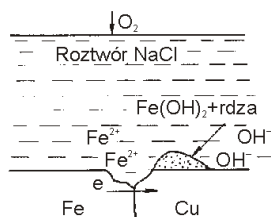


Mieszanka obu tych wodorotlenków tworzy rdzę.

Pracę mikroogniwa korozyjnego rozpatrzmy na przykładzie cynku zawierającego domieszki katodowe (np. metal o wyższym potencjale lub katodowa faza międzymetaliczna). Korozja zachodzi w środowisku kwasu siarkowego(VI) (rys.3). Mikroanody cynkowe rozpuszczają się - jony Zn^{2+} przechodzą do roztworu. Uwolnione elektrony przemieszczają się w kierunku mikrokatod, gdzie reagują z jonami H^+ pochodzącymi z roztworu kwasu - depolaryzacja wodorowa. Reakcje zachodzące na mikroelektrodach można zapisać następująco:

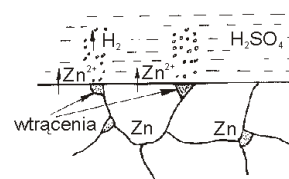


Mikroogniwa korozyjne mogą działać również jako **ogniwa stężeniowe** powstające przez nierównomierne napowietrzanie elektrolitu. Rozpuszczony w elektrolicie tlen w miejscach o dużym stężeniu - dobrym napowietrzeniu - tworzy samorzutnie elektrodę tlenową, której potencjał jest dodatni, a więc staje się katodą w pewnym obszarze metalu. Inne obszary powierzchni w zetknięciu z mniej napowietrzonym roztworem mają niższy potencjał i są obszarem anodowym.



Rys. 2 Makroogniwo korozyjne

Rys. 3
Mikroogniwo
korozyjne



2.4. Pasywność.

Pasywność metalu jest to stan wyższej odporności metalu na korozję niż to wynika z wartości jego potencjału normalnego w szeregu napięciowym metali. W pewnych środowiskach utleniających metal lub stop zachowuje się tak jakby jego potencjał elektrodowy był wyższy, jakby stał się metalem szlachetniejszym, mniej aktywnym. Skłonność do pasywności wykazują np. stale i staliwa chromowe, stale i staliwa chromowo-niklowe, stopy aluminium. Powodem pasywności jest tworzenie się nierozpuszczalnych produktów korozji na powierzchni metalu. Najtrwalszą warstewką pasywną jest warstewka tlenkowa.

2.5. Korozja wżerowa.

Korozja wżerowa jest jednym z najczęściej spotykanych typów korozji lokalnej, której występowanie związane jest z obecnością agresywnych anionów w środowisku korozyjnym, głównie jonów chlorkowych. Przy tego typu korozji proces anodowy (aktywne rozpuszczanie) zachodzi na bardzo małych obszarach, natomiast pozostałe części powierzchni metalu czy stopu znajdują się w stanie pasywnym. Korozji wżerowej zwykle ulegają stopy i metale łatwo pasywujące się np. Al i jego stopy, Fe i jego stopy takie jak stale nierdzewne lub kwasoodporne.

3. Jednostki szybkości korozji.

1. **jednostka ubytku masy - V_c** - wyraża ubytek 1 grama metalu na metr kwadratowy powierzchni i na dobę. Średnią szybkość korozji V_c oblicza się ze wzoru:

$$V_c = \frac{\Delta m}{s \cdot t} \text{ [g/m}^2 \text{ doba]}$$

Δm - różnica masy próbki przed i po próbie korozyjnej [g]
 s - powierzchnia próbki [m²]

t - czas trwania próby korozyjnej [doba]

2. **jednostka szybkości przeciętnego zużycia przekroju** - V_p - jako zmniejszenie wymiaru poprzecznego próbki o 1 mm w ciągu roku. Średnią szybkość korozji V_p oblicza się ze średniej szybkości masowej V_c wg wzoru:

$$V_p = \frac{V_c \cdot 365}{1000 \cdot d} \text{ [mm/rok]}$$

d - gęstość metalu [g/cm^3]

Na podstawie średniej szybkości korozji V_p ustala się skalę odporności metali na korozję (tabl. X.1.).

Podane powyżej jednostki i oparta na nich skala odporności mają zastosowanie tylko w ocenie szybkości korozji równomiernej. Przy korozji miejscowej np. wżerowej, międzykrystalicznej, ocenę ilościową szybkości korozji wyraża się w jednostkach procentowych.

3. **jednostka procentowa szybkości korozji** - V_f - jest zdefiniowana jako procent zmiany badanej własności fizycznej materiału w ciągu jednej doby lub jednego roku. Średnia szybkość korozji w jednostkach procentowych wyraża się wzorem:

$$V_f = \frac{(W_o - W)}{W_o \cdot t} \cdot 100 \text{ [%]}$$

W_n - wartość badanej własności fizycznej przed próbą

W - wartość badanej własności fizycznej po próbie

t - czas trwania próby

Badana własność powinna być łatwa do dokładnego mierzenia i charakterystyczna dla materiału, można np. wykorzystać w tym celu technologiczną próbę zginania dla materiałów plastycznych.

4. Sposoby ochrony przed korozją.

4.1. Modyfikacja środowiska korozyjnego.

Modyfikacja 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) zubożenie substancji kwaśnych w wodzie np. poprzez dodatek wapna

c) usuwanie z wody soli za pomocą wymiennicy jonowych

d) obniżenie wilgotności powietrza przez osuszanie lub podwyższanie temperatury w pomieszczeniu magazynowym

e) usuwanie cząstek zanieczyszczeń stałych z powietrza lub wody przez filtrację.

4.2. 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:

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.

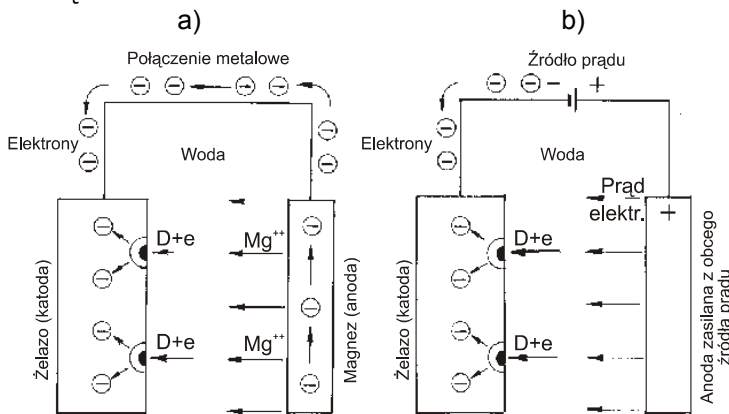
4.3. Ochrona elektrochemiczna.

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.

a) ochrona katodowa oznacza, że przedmiot poddany ochronie spełnia rolę katody w korozyjnym ogniwie galwanicznym. Potencjał elektrodowy chronionego metalu przesuwają się w kierunku ujemnych wartości, a więc roztworzenie (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. cynkowana stal) lub odpowiednio rozmieszczone płyty anodowe. Schematycznie proces ten przedstawiony jest na rys. 4a.

- 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 roztworzeniu (Pt, Pb, C, Ni). Rys. 4b przedstawia schematycznie tego typu ochronę.



Rys. 4. Zasada ochrony katodowej przy pomocy:

- a) anody protektorowej
b) prądu zewnętrznego.

b) 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. Na przykład dla żelaza jest nią tlenek żelaza na wyższym stopniu utlenienia. Zakłada się, że otrzymany tlenek wytwarza cienką, spójną i dobrze przylegającą do metalu warstwę. Ma ona własności półprzewodnika o małym przewodnictwie jonowym i dla jej zachowania (utrzymania pasywacji) wystarczy 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 pasywujących 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 (anoda) reguluje się za pomocą potencjostatu.

4. 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 aluminium 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*.

b) Powłoki ekranujące.

Pokrywanie metalem mniej szlachetnym niż metal chroniony oprócz ekranującego działania powłoki zapewnia ochronę katodową, gdyż 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.

4. 5. Powłoki nieorganiczne.

- a) Emalie szkliste
- b) Powłoki tlenkowe
- c) Powłoki fosforanowe
- d) Powłoki chromianowe

4. 6. Powłoki organiczne.

Mają tu zastosowanie różnego rodzaju tworzywa polimerowe, farby wykazujące działanie inhibitujące (np. farby podkładowe przeciwrzeczne), oleje i smary z dodatkiem inhibitorów korozji, farby nawierzchniowe i in.

4. 7. Projektowanie a ochrona przed korozją.

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

W przypadku połączeń spawanych, nitowanych, lutowanych i skręcanych złącze powinno być wykonane z materiału bardziej szlachetnego niż metal konstrukcyjny.

5. Galwanotechnika jako metoda otrzymywania powłok ochronnych.

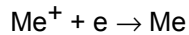
Pod pojęciem galwanotechnika określa się dział elektrochemii zajmujący się teorią i praktycznym zastosowaniem procesów zachodzących na elektrodach, a wymuszonych zewnętrzną różnicą potencjałów i związanych z przepływem prądu w ogniwie galwanicznym. Do procesów tych zaliczamy przede wszystkim elektrolityczne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

5.1. Zarys procesów elektrolizy.

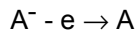
W omawianych dotychczas ogniwach galwanicznych, samorzutne reakcje utlenienia i redukcji zachodzące na elektrodach były źródłem energii elektrycznej dostarczanej w czasie pracy tych ogniw. Natomiast w procesie elektrolizy, reakcje redox zachodzące na elektrodach są wymuszone zewnętrzną różnicą potencjałów.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

Na przykład 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 elektrodach zachodzą reakcje chemiczne:

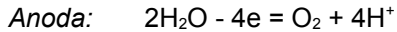
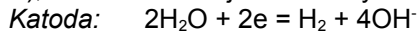
Na katodzie nastąpi przyłączenie elektronów przez dodatnie jony (kationy) Me^+ (redukcja tych jonów) i tworzenie się atomów Me , wg reakcji:



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



W wodnych roztworach elektrolitów obok procesów zasadniczych (utleniania i redukcji jonów elektrolitu), zachodzi reakcja elektrolizy wody. Przebieg tego procesu jest następujący:



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

I prawo Faraday'a. Masa substancji wydzielonej na elektrodzie podczas elektrolizy jest proporcjonalna do natężenia prądu i czasu trwania elektrolizy

$$m = k \cdot I \cdot t$$

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, gdy natężenie prądu jest stałe podczas elektrolizy. Jeśli natężenie prądu byłoby zmienne, iloczyn $I \cdot t$ należy we wzorze zastąpić wartością ładunku Q , który przepłynął przez elektrolizer.

$$m = k \cdot Q$$

Jeżeli $Q = 1$ kulomb, $m = k$, 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.

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

$$k = \frac{G}{F} = \frac{M}{n F}$$

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:

$$m = \frac{G I t}{F} = \frac{M I t}{n F}$$

5. 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 i in. Technologie nanoszenia powłok pomimo, że znane od XIX, są nadal doskonalone i stanowią przedmiot ochrony patentowej. Podręczniki podają zasadnicze typy kąpeli i warunki prowadzenia procesu. W konkretnym przypadku konieczne jest jednak indywidualne dopracowanie technologii.

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, aluminium.

Powłoki miedziowe podnoszą odporność korozyjną wyrobu jedynie przy zachowaniu ciągłości i szczelności warstewki. W innych przypadkach miedź staje się katodą w krótkozwartym ogniwie korozyjnym i przyspiesza korozję metalu pod powłoką. (Rys. XI.2). 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 tu kąpiele siarczanowe i cyjankowe
- b) metodą bezprądową - przez zanurzenie metalu o niższym potencjale elektrochemicznym w roztworze soli miedzi(II). Reakcja rozpuszczania (utleniania) metalu mniej szlachetnego i osadzania się (redukcji) miedzi zachodzi samorzutnie.

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 wydzielenia 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 Zn(OH)_2 .

Cynk jest więc metalem odpornym na korozję w środowiskach, 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.

PYTANIA KONTROLNE.

1. Jakie są typy korozji?
2. Na czym polega korozja elektrochemiczna ?
3. Jak powstają mikro- i makroogniwa korozyjne?
4. Na czym polega depolaryzacja wodorowa? tlenowa?
5. Jakie reakcje zachodzą w mikroogniwach korozyjnych Fe-Cu i Fe-Zn w roztworze H_2SO_4 ? w roztworze NaCl?
6. Jaki jest mechanizm powstawania rdzy?
7. Jak określa się pasywność metali i stopów?
8. Na czym polega modyfikacja środowiska korozyjnego?
9. Co to są inhibitory korozji?
10. Jakie są sposoby ochrony elektrochemicznej metali? Omówić ochronę katodową i anodową na dowolnych przykładach.
11. Z jakiego metalu powinny być wykonane połączenia konstrukcyjne dwóch różnych metali?
12. Podać treść praw elektrolizy Faraday'a.
13. Jakie są sposoby miedziowania? Omówić miedziowanie bezprądowe.
14. Dlaczego powłoka cynkowa chroni od korozji wyroby ze stali?

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. Solarzkiego: Chemia dla inżynierów, AGH OEN, Kraków 2000, rozdz. VII.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Ćwiczenie 1. - korozja z depolaryzacją wodorową

Sprzęt: - blaszka cynkowa
- biureta
- pompka gumowa
- zlewki
- waga analityczna

Odczynniki: - 1M roztwór H_2SO_4
- alkohol etylowy

Opis ćwiczenia.

Jak wynika z reakcji elektrodowych ilość rozpuszczonego cynku jest proporcjonalna do ilości wodoru wydzielonego w reakcji przy założeniu, że obie reakcje są jedynymi procesami elektrodowymi. Można zatem określić szybkość korozji żelaza i cynku bezpośrednio z ubytku masy próbek i pośrednio z ilości wydzielonego wodoru.

W tym celu oczyszczoną papierem ściernym próbkę cynku przemywa się wodą, alkoholem, suszy się i waży na wadze analitycznej. Następnie umieszcza się w układzie pomiarowym.

Po nalaniu kwasu do zlewki, roztwór zasysa się gumową gruszką do biurety i zamyka kran. Od tego momentu należy notować poziom roztworu w biurecie co 5 minut przez ok. pół godziny. Po pomiarze próbkę wyjmuje się z roztworu, przemywa strumieniem wody, usuwa się z powierzchni produkty korozji, przemywa alkoholem, suszy, a następnie waży się na wadze analitycznej. Wyniki pomiarów zanotować w umieszczonej w sprawozdaniu

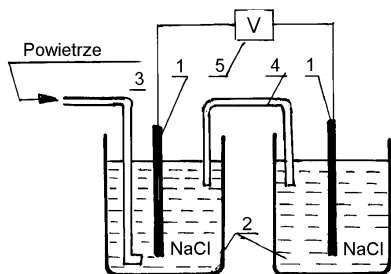
Ćwiczenie 2. - Pomiar SEM stężeniowego ogniwa korozyjnego.

Sprzęt: - 2 elektrody stalowe
- 2 zlewki
- miernik potencjału
- klucz elektrolityczny
- przewody elektryczne
- rurka doprowadzająca powietrze
- papier ścierny

Odczynniki: - 1M roztwór NaCl
- alkohol etylowy

Opis ćwiczenia.

Elektrody oczyścić papierem ściernym, przemyć wodą, a następnie alkoholem. Zbudować ogniwo wg schematu (rys.5.) i zmierzyć SEM ogniwa. Następnie włączyć pompkę doprowadzającą powietrze do jednej z elektrod i po kilku minutach odczytać wartość SEM ogniwa.



Rys. 5.
Schemat stężeniowego ogniwa korozyjnego

- 1 – elektrody stalowe
- 2 – roztwór NaCl
- 3 – rurka doprowadzająca powietrze
- 4 – klucz elektrolityczny
- 5 – miernik potencjału

Ćwiczenie 3. - Ochrona protektorowa

Sprzęt: - elektrody: Fe, Zn, Cu
- papier ścierny

Odczynniki: - 0,1 M roztwór H_2SO_4
- roztwór $K_3[Fe(CN)_6]$
- alkohol etylowy

Celem ćwiczenia jest ilustracja zmiany szybkości korozji żelaza w kontakcie z miedzią oraz cynkiem. Jako wskaźnik ilości rozpuszczonego żelaza służy roztwór sześciocyjanożelazianu(III) potasu (żelazicyjanek potasowy). Odczynnik ten w reakcji z powstającymi podczas korozji żelaza jonami Fe^{+2} tworzy $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ o zabarwieniu błękitnym.

Opis ćwiczenia.

Elektrody oczyścić papierem ściernym i przemyć alkoholem. Do trzech probówek nalać po 2 - 4 cm^3 roztworu H_2SO_4 z dodatkiem 2 - 3 kropli $K_3[Fe(CN)_6]$. W probówkach umieścić kolejno:

- blaszke żelazną
- blaszke żelazną zwartą z miedzią
- blaszke żelazną zwartą z cynkiem

Po czasie 3 min wyjąć metale z próbek i porównać intensywność zabarwienia roztworów. W którym przypadku szybkość korozji żelaza jest największa? W toku badania można także zaobserwować wydzielanie się gazu (wodoru) - na którym metalu zachodzi reakcja wydzielania wodoru i z jaką szybkością? Który metal jest protektorem w przypadku b) i c)?

Ćwiczenie 4. - Cynkowanie elektrolityczne.

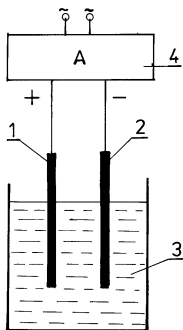
Sprzęt: - elektrody: stalowa i cynkowa
- układ polaryzacyjny wg schematu
- waga analityczna
- mikroskop optyczny
- papier ścierny
- suszarka

Odczynniki: - roztwór do cynkowania
- alkohol etylowy

Opis ćwiczenia.

Powierzchnię blachy stalowej oczyścić do metalicznego połysku. Następnie przemyć wodą, odtłuścić alkoholem, wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej. Połączyć układ elektryczny wg schematu. Nalać do zlewki roztwór do cynkowania, zmierzyć powierzchnię blaszki stalowej. Sprawdzić poprawność połączeń, a następnie włączyć zasilacz prądu stałego, ustawiając wartość prądu tak, aby gęstość prądu wynosiła ok. 2 A/dm^2 powierzchni cynkowanej blaszki. Proces elektrolizy prowadzić w temp. 25 - 40°C przez 10 minut.

Po zakończeniu cynkowania rozłączyć układ. Przemyć elektrody w bieżącej i destylowanej wodzie, wysuszyć oraz ponownie zważyć elektrodę stalową. Należy pamiętać, aby porządnie wysuszyć ważoną elektrodę - aby nie ważyć zawartej w próbce wody. Roztwór zlać do naczynia na zużytą kąpiel.



Rys. 6.

Schemat układu do galwanicznego cynkowania żelaza.

- 1 - płytka cynkowa
- 2 - płytka stalowa
- 3 - kąpiel do cynkowania
- 4 - zasilacz regulowany prądu stałego

Wydz.	Nazwisko, imię:	Zaliczenie
Gr.	Temat: KOROZJA I OCHRONA PRZED KOROZJA	

Ćw.1. Korozja z depolaryzacją wodorową.

Obliczyć szybkość korozji cynku z pomiaru ubytku masy próbki. Podać wskaźniki szybkości korozji V_c i V_p przyjmując gęstość cynku = 7,14 g/cm³ i korzystając ze wzorów:

$$V_c = \frac{\Delta m}{s \cdot t} \text{ [g/m}^2 \text{ doba]}$$

$$V_p = \frac{V_c \cdot 365}{1000 \text{ d}} \text{ [mm/rok]}$$

	czas [min]	Czas [doba]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	Δm [g]	pow. s [mm ²]	pow. s [m ²]	V _c [g/m ² · doba]	V _p [mm/rok]
Zn									

Kinetyka szybkości korozji

Czas [min]	odczyt z biurety [cm ³]	Objętość wodoru [cm ³]	ilość moli H ₂ (Zn)	masa Zn [g]
0				
5				
10				
15				

Narysować wykres zależności objętości wydzielonego wodoru od czasu.

Porównać szybkości korozji wyznaczone metodą grawimetryczną i obliczoną na podstawie objętości gazowego wodoru wydzielonego w czasie reakcji.

Obliczenia należy wykonać na odwrocie strony.

Uwaga:

Fe							
----	--	--	--	--	--	--	--