

## Laboratorium Ochrony przed Korozją

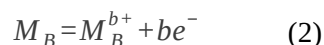
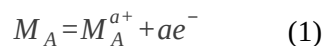
### Ćw. 4: KOROZJA KONTAKTOWA - DEPOLARYZACJA WODOROWA

#### Cel ćwiczenia

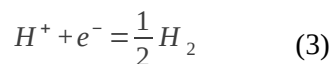
Celem ćwiczenia jest ustalenie wpływu kontaktów Fe-Zn, Fe-Cu oraz stosunku wielkości powierzchni na przebieg korozji pozostających w kontakcie różnych metali zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego.

#### WPROWADZENIE

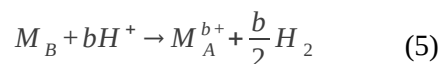
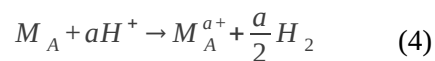
Korozja kontaktowa jest szczególnym przypadkiem korozji elektrochemicznej. Zachodzi ona wówczas, gdy różne metale (lub metal i elektronowy przewodnik niemetaliczny, jak np. grafit, magnetyt) stykają się ze sobą pozostając w kontakcie z elektrolitem. Tego rodzaju kontakt z reguły zwalnia szybkość korozji jednego metalu, przyspiesza zaś korozję drugiego. Reakcje anodowe tego rodzaju układach opisują reakcje stechiometryczne (1) i (2).



Proces anodowy sprowadza się tu do roztwarzania metali, szybkość procesu będzie, więc szybkością korozji. W roztworach zawierających rozpuszczony tlen stechiometrię równoległe przebiegających reakcji katodowych można zapisać za pomocą następujących reakcji chemicznych (3) tzw. depolaryzacji wodorowej.

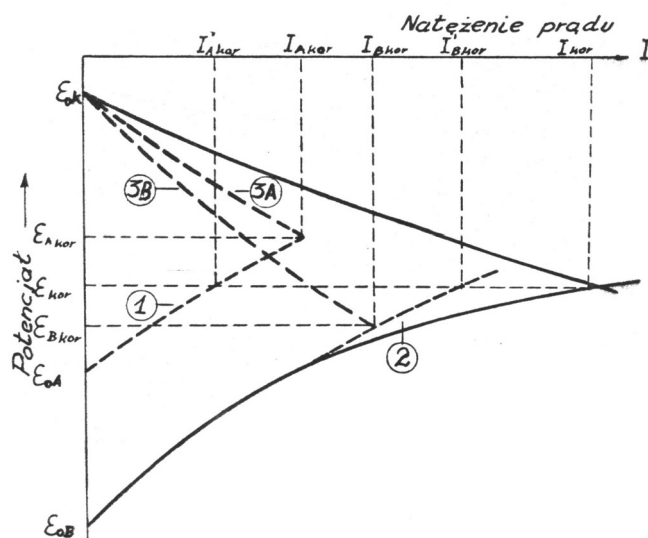


Korozję metali A i B można więc opisać sumarycznymi równaniami stechiometrycznymi (4) i (5)



Gdy kontaktujące się metale są bardziej elektroujemne (mniej szlachetne od wodoru), będą korodować równocześnie. Suma ilości przekorodowanych metali A i B musi być stechiometrycznie równa ilości wodoru wydzielonego w reakcji 3.

Podobnie suma prądów anodowych jest równa sumie prądów katodowych. Jednakże udział procesów elektrodowych w omawianym układzie jest niejednakowy – proces anodowy przebiega szybciej na metalu bardziej elektroujemnym, proces katodowy na metalu bardziej elektrododatnim. Zależności te przedstawia na rys. 1. uproszczony schemat krzywych polaryzacyjnych reakcji (1) i (2).



Rys. 1. Krzywe polaryzacji :  $\epsilon_{Akor}$ ,  $I_{Akor}$  potencjał i prąd korozyjny metalu A; :  $\epsilon_{Bkor}$ ,  $I_{Bkor}$  potencjał i prąd korozyjny metalu B;  $\epsilon_{kor}$  potencjał korozyjny metali pozostających w kontakcie;  $I_{kor}$  – sumaryczny prąd korozyjny w układzie kontaktowym,  $I_{korA}$ ,  $I_{korB}$  prądy korozyjne metali A i B pozostających z sobą w kontakcie  $I_{kor} = I_{korA} + I_{korB}$

Pokazane na rys. 1. krzywe polaryzacyjne 1, 2 i 3 opisują zależności szybkości reakcji anodowych (1) i (2) od potencjału. Krzywe polaryzacyjne 3A i 3B określają kinetykę reakcji

katodowej (3) przebiegających na metalach A i B. Różnice przebiegu tych krzywych mogą być związane z rodzajem metalu, stanem powierzchni, itp.

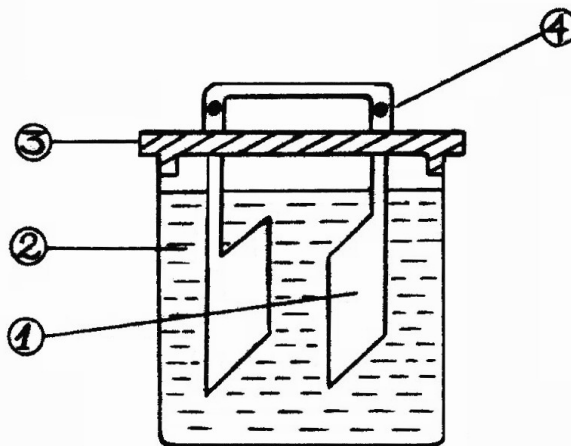
Jak widać z rys. 1., w przypadku niezależnie korodujących metali A lub B (bez polaryzacji wymuszonej zewnętrznym źródłem prądu) prąd anodowy i katodowy są sobie równe, a więc punkty przecięcia odpowiednich krzywych polaryzacyjnych wyznaczają prądy i potencjały korozyjne:  $I_{Akor}$ ,  $I_{Bkor}$ ,  $E_{Akor}$ ,  $E_{Bkor}$ .

W najprostszym przypadku podczas korozji kontaktowej – metale A i B stykają się ze sobą – prądy anodowe sumują się. Podobnie sumują się prądy katodowe (linie ciągłe na rys. 1.). Przecięcie się krzywych sumarycznej polaryzacji katodowej i sumarycznej polaryzacji anodowej wyznacza potencjał korozyjny oraz prąd korozyjny w układzie kontaktowym. Jak widać na wykresie, w wyniku utworzenia kontaktu zmalał prąd korozyjny metalu A, wzrósł natomiast prąd korozyjny metalu B.

Analiza rys. 1. prowadzi do wniosku, że wszystkie czynniki powodujące bardziej strome przebiegi krzywych polaryzacyjnych (zwiększając polaryzację) zmniejszają prąd korozyjny i odwrotnie. Biorąc pod uwagę, że polaryzacja jest funkcją gęstości prądu (im większa gęstość, tym większa polaryzacja), należy się spodziewać wpływu wielkości elektrod na szybkość korozji w układzie kontaktowym.

## WYKONANIE ĆWICZENIA

Używane do badań blaszki trzech różnych metali należy przeczyszczyć papierem ściernym (Uwaga: nie wolno tym samym kawałkiem papieru czyścić różnych metali!), przemyć wodą i alkoholem, wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza. Blaszkę zważyć na wadze analitycznej i zaizolować jedną ich powierzchnię parafiną (tylko próbki przeznaczone do korozji kontaktowej). Przygotować blaszki Fe, Zn oraz Cu o jednakowej powierzchni oraz po trzy zestawy spiętych ze sobą w sposób pokazany na rys. 2. blaszek Fe-Zn, Fe-Cu, których stosunki powierzchni wynoszą odpowiednio 1:10, 1:1 oraz 10:1.



Rys. 2. Zestaw pomiarowy: 1-próbki, 2-roztwór, 3-pokrywa, 4-uchwyt na próbki.

Do zlewek nalać taką ilość 2,5% roztworu  $H_2SO_4$ , żeby umieszczane w zlewkach blaszki były całkowicie zanurzone. Następnie umieścić w zlewkach zamocowane do „pokrywek” i połączone zewnętrznym obwodem zestawy blaszek (notując czasy zanurzenia w tabeli I). Blaszki po umieszczeniu w roztworze nie mogą się stykać ze sobą. Należy odnotować obserwacje dotyczące przebiegu procesu, w szczególności należy zwrócić uwagę na to, czy gazowy wodór wydziela się równomiernie na obydwu elektrodach oraz porównać intensywność wywiązania się wodoru w poszczególnych układach.

Po upływie około godziny wyjąć pierwszą próbkę (notując czas wyjęcia w tab. 1), natychmiast przemyć ją w strumieniu wody wodociągowej, przecierając równocześnie watą dla usunięcia pozostałego na powierzchni nalotu. Następnie zanurzyć próbkę na kilka do kilkunastu sekund w zlewce z gotującą wodą, celem usunięcia izolującej warstwy parafiny. Pozostałe resztki parafiny usunąć przecierając próbki kawałkiem waty zwilżonej w rozpuszczalniku organicznym. Próbki w miarę ich oczyszczenia należy umieszczać w kopertach i składać w ekzykatorze, a następnie ważyć je na wadze analitycznej notując wyniki w tab. 1. Posługując się danymi doświadczalnymi wyliczyć natężenie i gęstość prądów korozyjnych przyjmując założenie upraszczające o ich stałości w czasie. Dane z tab. 1. wykorzystać do wykreślenia krzywych obrazujących zależność szybkości korozji przeliczonej na jednostkę powierzchni – gęstość prądu korozyjnego żelaza w układzie kontaktowym, od stosunku wielkości powierzchni cynku do żelaza lub miedzi do żelaza, (nanosząc na wykres również prądy korozyjne metali korodujących bez kontaktów). Na tym samym wykresie nanieść krzywe określające szybkości korozji cynku i miedzi w układach kontaktowych jako funkcje stosunku powierzchni żelaza do powierzchni tych metali:

$$i_{Fe} = f\left(\frac{S_{Zn}}{S_{Fe}}\right)$$

$$i_{Fe} = f\left(\frac{S_{Cu}}{S_{Fe}}\right)$$

$$i_{Zn} = f\left(\frac{S_{Fe}}{S_{Zn}}\right)$$

$$i_{Cu} = f\left(\frac{S_{Fe}}{S_{Cu}}\right)$$

Opierając się na uzyskanych wynikach należy:

1. Odpowiedzieć jak wpływają kontakty z cynkiem i miedzią na szybkość korozji żelaza w badanym układzie oraz jak wpływa kontakt z żelazem tych metali na szybkość korozji tych metali.
2. Omówić wpływ stosunku wielkości powierzchni kontaktujących się ze sobą metali na szybkość korozji.
3. Omówić udział poszczególnych metali w procesie anodowym i katodowym w badanych układach.
4. Wy tłumaczyć, posługując się rys. 1. zaobserwowany wpływ stosunku wielkości powierzchni kontaktujących się metali na szybkość korozji. Należy pamiętać, że wzrost powierzchni powoduje zmniejszanie polaryzacji (bardziej płaski przebieg krzywej polaryzacyjnej).
5. Odpowiedzieć jak przebiegałaby korozja ocynkowanej i miedziowanej blachy żelaznej w silnie kwaśnym środowisku.

**W sprawozdaniu należy umieścić:**

1. Cel ćwiczenia
2. Krótki opis przebiegu ćwiczenia i obserwacje
3. Przykłady obliczeń, wypełnione tabele, odpowiednie wykresy
4. Wnioski

**Zagadnienia do opracowania**

1. Rodzaje korozji.
2. Ogniwa korozyjne,
3. Depolaryzacja wodorowa
4. Ochrona elektrochemiczna

## **Literatura**

1. M. Pourbaix Wykłady z korozji elektrochemicznej Warszawa PWN 1978
2. Ochrona przed korozją praca zbiorowa. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności Warszawa 1986
3. W. Libuś, Z. Libuś Elektrochemia PWN W-wa
4. H. H. Uhlig Korozja elektrochemiczna metali i jej zapobieganie, WNT, Warszawa 1975



Cd tabeli 1

Lp	Średnia szybkość korozji żelaza		Średnia szybkość korozji cynku		Sumaryczny prąd korozji w układzie $I=I_{Fe}+I_{Zn}$ , A
	$I_{Fe}$ , A	na jednostkę powierzchni $i_{Fe}$ A/cm <sup>2</sup>	$I_{Zn}$ , A	na jednostkę powierzchni $i_{Zn}$ A/cm <sup>2</sup>	
1					
2					
3					
Szybkość korozji dla układu Fe-Cu					
Lp	Średnia szybkość korozji żelaza		Średnia szybkość korozji miedzi		Sumaryczny prąd korozji w układzie $I=I_{Fe}+I_{Cu}$ , A
	$I_{Fe}$ , A	na jednostkę powierzchni $i_{Fe}$ A/cm <sup>2</sup>	$I_{Cu}$ , A	na jednostkę powierzchni $i_{Cu}$ , A/cm <sup>2</sup>	
1					
2					
3					

Dla korozji bez kontaktów tj. dla żelaza, cynku, miedzi należy również wypełnić tabele 1.



**KOROZJA MATERIAŁÓW**

**KOROZJA KONTAKTOWA**

**Część II**

**DEPOLARYZACJA TLENOWA**

Ćw. 6

**Akademia Górniczo-Hutnicza**

**Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki**

**Katedra Fizykochemii Ciała Stałego**

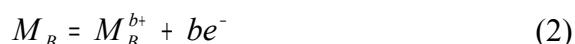
## Korozja kontaktowa – depolaryzacja tlenowa

### 1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ustalenie wpływu kontaktów Fe-Zn, Fe-Cu oraz stosunku wielkości powierzchni pozostających w kontakcie metali w roztworze 3% względem NaCl oraz 0.1% względem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 2. Wprowadzenie

Korozja kontaktowa jest szczególnym przypadkiem korozji elektrochemicznej. Zachodzi ona wówczas, gdy różne metale (lub metal i elektronowy przewodnik niemetaliczny, jak np. grafit, magnetyt) stykają się ze sobą pozostając w kontakcie z elektrolitem. Tego rodzaju kontakt z reguły zwalnia szybkość korozji jednego metalu, przyspiesza zaś korozję drugiego. Reakcje anodowe tego rodzaju układach opisują reakcje stechiometryczne (1) i (2).



Proces anodowy sprowadza się tu do roztwarzania metali, szybkość procesu będzie, więc szybkością korozji. W roztworach zawierających rozpuszczony tlen stechiometrię równoległe przebiegających reakcji katodowych można zapisać za pomocą następujących reakcji chemicznych (3) tzw. **depolaryzacji wodorowej** i (4) tzw. **depolaryzacji tlenowej**.



Im niższe jest stężenie jonów wodorowych (wyższe pH), tym większy jest udział depolaryzacji tlenowej w procesie korozyjnym<sup>1</sup>. W tym przypadku sytuacja jest bardziej złożona niż w przypadku depolaryzacji wodorowej, ze względu na niewielki stężenie tlenu rozpuszczonego w roztworach wodnych oraz ze względu na łatwe wytrącanie się produktów korozji (wodorotlenki metali, sole zasadowe) w roztworach o małej kwasowości.

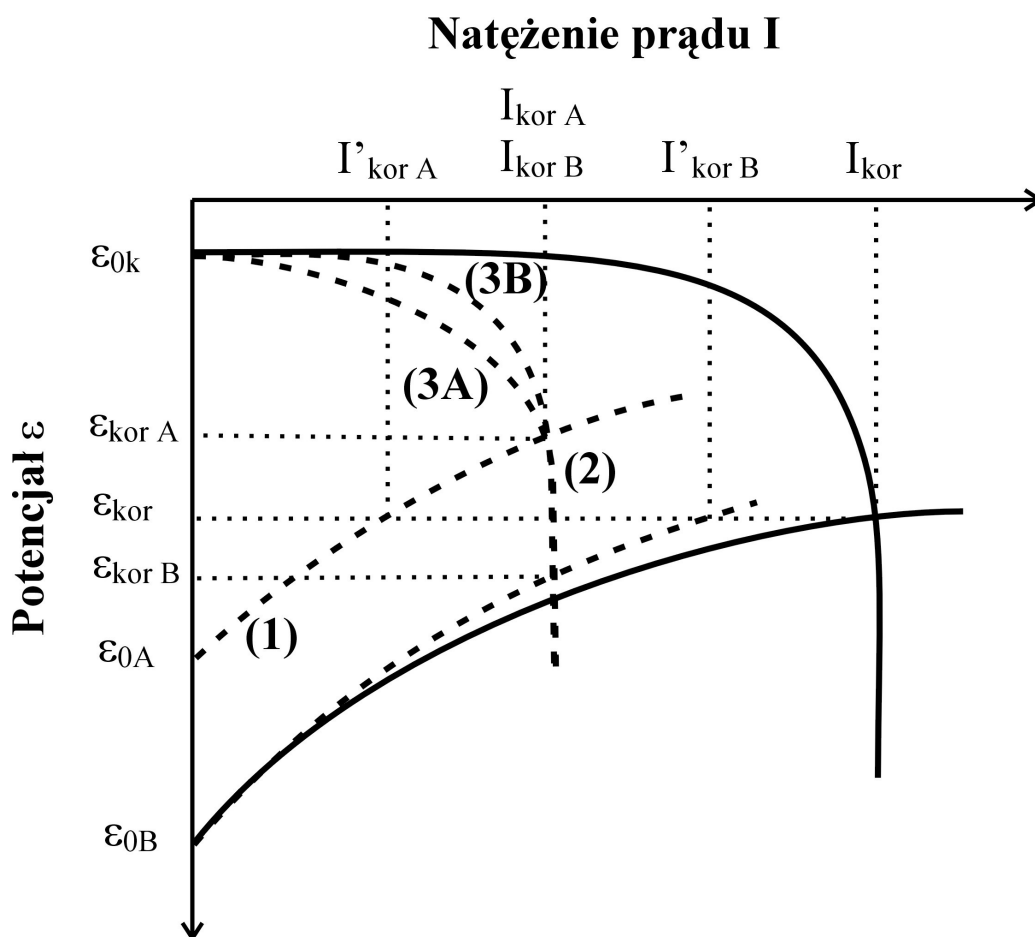
Tlen w miarę zużywania go w reakcji (4) jest dostarczany do powierzchni, na której zachodzi proces korozyjny w drodze dyfuzji przypadku, gdy szybkość reakcji elektrodowych jest duża

---

<sup>1</sup> Nie dotyczy metali silnie elektroujemnych jak np. Metale alkaliczne, które nawet w roztworach zasadowych będą korodować wyłącznie z depolaryzacją wodorową, nie dotyczy również metali szlachetniejszych od wodoru, jak np. Miedź, które w roztworach silnie kwaśnych korodują wyłącznie z depolaryzacją tlenową. Metale takie jak: Fe, Ni, Zn, Sn, Cd, Pb w nasyconych powietrzem roztworach o pH>3 korodują praktycznie z depolaryzacją tlenową (udział korozji z depolaryzacją wodorową jest orzą wielkości mniejszy).

w porównaniu z szybkością dyfuzji, ten ostatni czynnik określa szybkość całego procesu (tzw. Kontrola dyfuzyjna).

W pierwszej części ćwiczenia (depolaryzacja wodorowa) przyjmowano, że szybkość procesu korozyjnego jest określona szybkością reakcji elektrodowych (tzw. kontrola aktywacyjna). Uproszczony przebieg krzywych polaryzacyjnych w przypadku dyfuzji z kontrolą dyfuzyjną przedstawia Rys. 1.



Rys. 1. Krzywe polaryzacji.

$\epsilon_{01}$ ,  $\epsilon_{02}$ ,  $\epsilon_{03}$ - potencjały równowagowe redukcji

**Linie 1, 2-** krzywe polaryzacji anodowej, niezależnie przebiegających, reakcji (1) i (2)

**Linie 3A i 3B-** krzywe polaryzacji katodowej reakcji (4) przebiegających niezależnie na metalach A i B. Odmiennie przebiegi krzywych 3A i 3B w zakresie niższych prądów mogą być spowodowane różnymi szybkościami reakcji 4 dla różnych metali. Krzywe te są zbieżne przy wyższych natężeniach prądu, gdyż wielkość prądu granicznego zależy jedynie od warunków transportu (dyfuzji), natomiast, nie zależy od rodzaju metalu. Na Rys. 1.

przedstawiono krzywe depolaryzacyjne przy założeniu jednakowych wielkości powierzchni obu korodujących metali oraz jednakowe warunki dyfuzji tlenu.

Linie ciągłe- krzywe polaryzacji anodowej i katodowej w przypadku kontaktu metali (krzywe otrzymano poprzez zsumowanie prądów polaryzacyjnych krzywych (1) i (2) oraz krzywych 3A i 3B.

$\epsilon_{kor A}$ ,  $\epsilon_{kor B}$ - potencjały korozyjne niezależnie korodujących metali A i B.

$I_{kor A}$ ,  $I_{kor B}$ - prądy korozyjne metali A i B (równe prądowi granicznemu tlenu, tj. szybkości dyfuzji tlenu do powierzchni

$\epsilon_{kor}$ - potencjał korozyjny układu kontaktowego

$I'_{kor A}$ ,  $I'_{kor B}$ - prądy korozyjne kontaktujących się metali A i B

$I = I_{kor A} + I_{kor B}$ - sumaryczny prąd korozji w układzie kontaktowym.

W omawianym tutaj przypadku zakładamy, że udział reakcji (3) jest pomijalnie mały i jedynym procesem katodowym jest reakcja (4). Przyjmuje się, że szybkość procesów elektrodowych (anodowych i katodowych) jest znacznie większa od szybkości dyfuzji tlenu do powierzchni metali (prąd graniczny tlenu). Rozpatrywany proces korozyjny przebiega więc z depolaryzacją tlenową i jest kontrolowany dyfuzyjnie. W układach takich szybkość korozji jest niezależna (lub zależy w niewielkim stopniu) od rodzaju metalu, zależy natomiast od stężenia tlenu w roztworze, od szybkości mieszania itp.

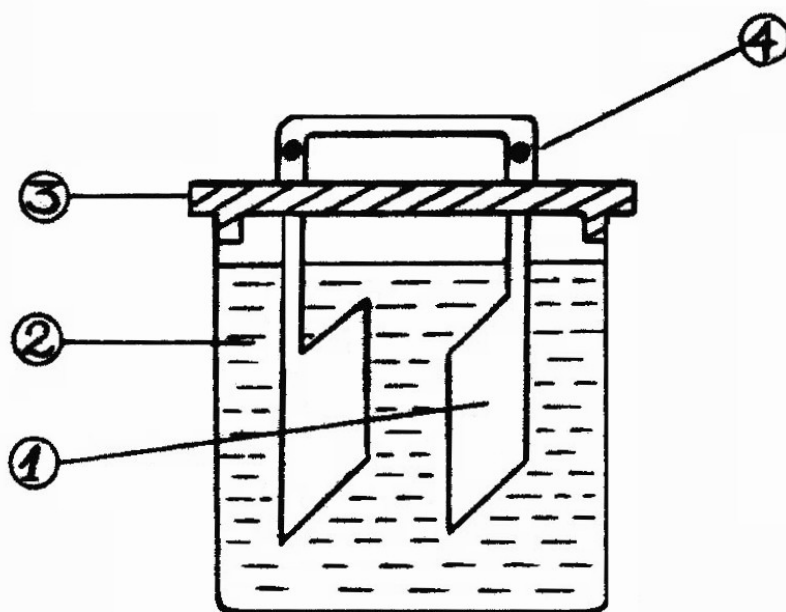
Jak można zaobserwować na Rys. 1, w przypadku kontaktu metali i sumowania się reakcji elektrodowych, na powierzchni metalu ustala się potencjał korozyjny  $\epsilon_{kor}$  (różny od potencjałów niezależnie korodujących metali A i B. Tej wartości potencjału odpowiada zwiększona szybkość korozji metalu B i zmniejszona szybkość korozji metalu A.

Prowadząc badania modelowe często w celu przyspieszenia przebiegu procesów stosuje się wodę utlenioną jako utleniacz. Pozwala to uzyskać wyższe stężenie utleniacza niż w przypadku tlenu rozpuszczonego w roztworze, stochiometrię reakcji katodowej opisuje wówczas równanie (5):



### 3. Wykonanie ćwiczenia

Używane do badań blaszki należy przeczyszczyć papierem ściernym (nie można tym samym kawałkiem papieru czyścić różnych metali), przemyć wodą i alkoholem, wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza. Blaszki waży się na wadze analitycznej i izoluje jedną ich powierzchnię parafiną (tylko próbki przeznaczone do korozji kontaktowej). W zlewkach umieszcza się kolejno blaszki żelazną, cynkową i miedzianą oraz po trzy zestawy spiętych ze sobą w sposób pokazany na rysunku 2 blaszek Fe-Zn, Fe-Cu o stosunkach wielkości powierzchni 0,1: 1: 10.



**Rys. 2. Zestaw pomiarowy: 1-próbki, 2-roztwór, 3-pokrywa, 4-uchwyt na próbki.**

Do zlewek nalewa się po 200 cm<sup>3</sup> roztworu 3% względem NaCl oraz 0.1% względem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (notując czasy nalania w tabeli 1). Należy odnotować obserwacje dotyczące przebiegu procesu w szczególności należy zwrócić uwagę na ewentualne zmiany wyglądu roztworów oraz powierzchni korodujących metali. Po upływie około godziny wyjmuje się pierwszą próbkę (notując czas wyjęcia w tabeli 1), natychmiast przemywa się ją w strumieniu wody wodociągowej, przecierając równocześnie watą do dla usunięcia pozostałego na powierzchni nalotu; próbkę zanurza się następnie na kilka lub kilkanaście sekund do zlewki z gotującą wodą, celem usunięcia izolującej parafiny. Resztki parafiny zmywa się przecierając próbkę kawałkiem waty zwilżonej rozpuszczalnikiem organicznym. Próbki w miarę ich oczyszczenia umieszcza się w kopertach i składa w ekсыkatorze, po czym waży się je na wadze analitycznej notując wyniki w tabeli 1. Posługując się danymi doświadczalnymi wylicza się natężenie i

gęstość prądów korozyjnych przyjmując założenie upraszczające ich stałości w czasie. Posługując się danymi w tabeli 1 wykreśla się krzywe obrazujące zależność szybkości korozji przeliczonej na jednostkę powierzchni - (gęstość prądu korozyjnego) żelaza w układzie kontaktowym, od stosunku wielkości powierzchni cynku do żelaza lub miedzi do żelaza, (nanosząc na wykres również prądy korozyjne metali korodujących bez kontaktów). Na tym samym wykresie nanosi się krzywe określające szybkości korozji cynku i miedzi w układach kontaktowych jako funkcje stosunku powierzchni żelaza do powierzchni tych metali:

$$i_{Fe} = f\left(\frac{S_{Zn}}{S_{Fe}}\right)$$

$$i_{Fe} = f\left(\frac{S_{Cu}}{S_{Fe}}\right)$$

$$i_{Zn} = f\left(\frac{S_{Fe}}{S_{Zn}}\right)$$

$$i_{Cu} = f\left(\frac{S_{Fe}}{S_{Cu}}\right)$$

Opierając się na uzyskanych wynikach należy:

1. Odpowiedzieć jak wpływają kontakty z cynkiem i miedzią na szybkość korozji żelaza w badanym układzie oraz jak wpływa kontakt z żelazem tych metali na szybkość korozji tych metali.
2. Omówić wpływ stosunku wielkości powierzchni kontaktujących się ze sobą metali na szybkość korozji.
3. Omówić udział poszczególnych metali w procesie anodowym i katodowym w badanych układach.
4. Wytłumaczyć, posługując się Rys. 1 zaobserwowany wpływ stosunku wielkości powierzchni kontaktujących się metali na szybkość korozji. Należy pamiętać, że wzrost powierzchni anodowej powoduje bardziej płaski przebieg krzywych polaryzacji anodowej oraz, że wzrost powierzchni katodowej powoduje zmniejszenie polaryzacji katodowej tj. bardziej płaski przebieg krzywych oraz większa prąd graniczny tlenu (prąd graniczny jest iloczynem gęstości prądu oraz wielkości powierzchni).
5. Odpowiedzieć jak przebiegałaby korozja ocynkowanej i pomiedziowanej blachy żelaznej w roztworach obojętnych, zawierających rozpuszczony tlen. Należy omówić przypadek powłoki szczelnej i nieszczelnej.

6. Opisać celowość stosowania powłok cynkowych lub miedziowych do ochrony żelaza przed korozją w roztworach obojętnych zawierających rozpuszczony tlen.

### **Zagadnienia do opracowania**

Rodzaje korozji, ogniwa korozyjne, depolaryzacja wodorowa, depolaryzacja tlenowa, ochrona elektrochemiczna, ochrona protektorowa, rodzaje powłok ochronnych,

### **Literatura**

1. M. Pourbaix *Wykłady z korozji elektrochemicznej* Warszawa PWN 1978
2. *Ochrona przed korozją praca zbiorowa*. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności Warszawa 1986
3. W. Libuś, Z. Libuś *Elektrochemia* PWN W-wa
4. H. H. Uhlig *Korozja elektrochemiczna metali i jej zapobieganie*, WNT, Warszawa 1975

Tabela 1 Wyniki pomiarów korozji kontaktowej Fe-Zn; Fe-Cu

Lp.	Pow. $S_{Fe}$ $cm^2$	Pow. $S_{Zn}$ $cm^2$	$S_{Fe}/S_{Zn}$	Czas początek procesu (godzina rozpoczęcia)	Czas koniec procesu (godzina zakończenia)	Czas trwania korozji t, min	Masa próbki żelaza			Masa próbki cynku (miedzi)		
							przed $m_1$ , g	po $m_2$ , g	ubytek masy $\Delta m$ , g	przed $m_1$ , g	po $m_2$ , g	ubytek masy $\Delta m$ , g
1			0,1									
2			1,0									
3			10									
		$S_{Cu}$ , $cm^2$	$S_{Fe}/S_{Cu}$							$m_1$ Cu, g	$m_2$ Cu, g	Cu $\Delta m$ , g
1			0,1									
2			1,0									
3			10									



**Cd tabeli 1**

Lp	Średnia szybkość korozji żelaza		Średnia szybkość korozji cynku		Sumaryczny prąd korozji w układzie
	$I_{Fe}, A$	na jednostkę powierzchni $i_{Fe} A/cm^2$	$I_{Zn}, A$	na jednostkę powierzchni $i_{Zn} A/cm^2$	$I=I_{Fe}+I_{Zn}, A$
1					
2					
3					
<b>Szybkość korozji dla układu Fe-Cu</b>					
Lp	Średnia szybkość korozji żelaza		Średnia szybkość korozji miedzi		Sumaryczny prąd korozji w układzie
	$I_{Fe}, A$	na jednostkę powierzchni $i_{Fe} A/cm^2$	$I_{Cu}, A$	na jednostkę powierzchni $i_{Cu}, A/cm^2$	$I=I_{Fe}+I_{Cu}, A$
1					
2					
3					

Dla korozji bez kontaktów tj dla żelaza, cynku, miedzi należy również wypełnić tabelę 1