

Laboratorium Ochrony przed Korozją

Ćw. 7: INHIBITORY

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie działania ochronnego inhibitorów na proces rozpuszczania glinu w roztworze kwasu solnego oraz zbadanie wpływu temperatury i wartości pH na efektywność działania inhibitorów w procesie roztwarzania stali.

WPROWADZENIE

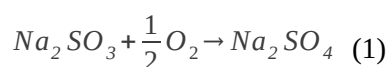
Inhibitory korozji są to substancje, które wprowadzone w niewielkich ilościach do korozyjnego środowiska powodują znaczne zmniejszanie szybkości korozji metalu stykającego się z tym środowiskiem. Istnieje szereg różnych klasyfikacji inhibitorów, uwzględniających skład chemiczny (inhibitory organiczne lub nieorganiczne), środowisko korozyjne lub mechanizm ich działania. Ze względu na elektrochemiczny mechanizm ich działania można wyodrębnić trzy następujące grupy:

- inhibitory katodowe
- inhibitory anodowe
- inhibitory o działaniu mieszanym

Inhibitory katodowe

Inhibitory katodowe przesuwają potencjał korozyjny (mieszany) układu w kierunku ujemnym. Zmiana ta może być spowodowana absorpcją tlenu, zmniejszeniem powierzchni katody lub podwyższeniem nad napięcia procesu katodowego.

Absorbenty tlenu. Inhibitory tego typu zmniejszają zawartość tlenu w roztworze, a tym samym osłabiają korozję zachodzącą z depolaryzacją tlenową. Przykładem tego typu inhibitorów jest Na_2SO_3 , który pochłania tlen według reakcji (1):



Inhibitory osłaniające. Katodowe inhibitory osłaniające stanowią związki nieorganiczne posiadające zdolność tworzenia na katodzie nierozpuszczalnych osadów (wodorotlenków lub węglanów) izolujących powierzchnię katody od środowiska. W przypadku żelaza w układach wodnych mogą to być $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , BaCl_2 – mające zdolność tworzenia na katodzie nierozpuszczalnych związków odizolowujących katodę od roztworu, którego przykładem jest reakcja (2):

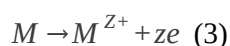


Inhibitory katodowe podwyższające nad napięcie procesu katodowego. Przykładem są tutaj kationy soli niektórych metali ciężkich np. AsCl_3 , albo $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, które redukują się na katodach do metalu, wskutek czego silnie podwyższone zostaje nad napięcie katodowego procesu depolaryzacji wodorowej.

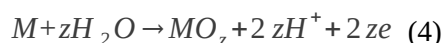
Inhibitory anodowe

Inhibitory anodowe zwiększają polaryzację anodową metalu i wskutek tego przesuwają potencjał korozyjny w kierunku dodatnim. Do grupy tej zalicza się związki chemiczne o działaniu utleniającym (pasywatory) lub kryjącym, przy czym czynną grupę tych związków jest z reguły anion: aniony migrują do powierzchni metalu i w sprzyjających warunkach pasywują ją, często przy współdziałaniu rozpuszczonego tlenu.

Pasywatory. Inhibitory utleniające wprowadzone do agresywnego środowiska zmieniają reakcję anodową: z procesu rozpuszczania metalu (3):



do reakcji tworzenia się na jego powierzchni metalu tlenków (4):

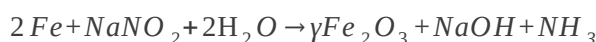


W wyniku tej reakcji na powierzchni metalu powstaje zwarta warstewka tlenkowa, która powstrzymuje hydratację i przechodzenie jonów metalu do roztworu.

Powyższa reakcja jest możliwa w przypadku metali skłonnych do pasywacji w środowisku korozyjnym. Metal taki można przeprowadzić ze stanu aktywnego w pasywny przez dodanie do środowiska korozyjnego substancji utleniających (np. Fe^{3+} do wrzącego kwasu siarkowego w celu pasywacji stali odpornej na korozję).

Zdolność ochronna warstewek tlenkowych zależy od rozpuszczalności w wodzie odpowiednich wodorotlenków, a więc m. in. od pH roztworu. Z reguły pasywatory są skutecznymi inhibitorami w środowiskach obojętnych i zasadowych, zaś przy dobrym natlenieniu środowiska – nawet w roztworach lekko kwaśnych (np. dla żelaza w silnie napowietrzonym roztworze wodnym od pH około 4). Do najważniejszych pasywatorów zalicza się azotany i chromiany.

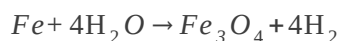
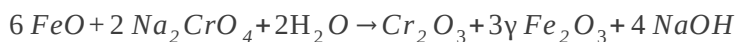
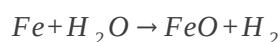
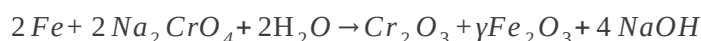
Działanie ochronne azotanów polega na tworzeniu warstewki tlenkowej zgodnie z reakcją :



Azotany są skuteczne jako inhibitory korozji stali w roztworach wodnych o pH większym od 5 i przy stężeniu około 10^{-2} mol/dm^3 .

Z kolei działanie ochronne inhibitorów chromianowych wytłumaczyć można tworzeniem warstw tlenkowych na powierzchni metalu. Zaadsorbowane jony chromianowe hamują reakcje anodowego rozpuszczania metalu przez utlenianie go do trudno rozpuszczalnych tlenków.

W przypadku żelaza proces utleniania (w nieobecności tlenu) przebiega wg następujących reakcji:



Za pasywność żelaza odpowiada wtedy warstewka tlenkowa o grubości około $1 \mu\text{m}$, składającą się w około 25% z Cr_2O_3 i w 75% z γFe_2O_3 .

Inhibitory kryjące. Inhibitory tego typu chronią metal przez utworzenie na jego powierzchni warstewek fazowych lub adsorpcyjnych, powstających przy współdziałaniu tlenu z powietrza lub utleniaczy. Inhibitory kryjące są substancjami alkalicznymi o działaniu buforowym np. NaOH, Na_2CO_3 , fosforany, krzemiany. Stosowane są one do ochrony żelaza i stali w układach wodnych przy pH zbliżonym do obojętnego, przy czym skuteczne działanie zapewnia stężenie rzędu 10 mol/dm^3 .

Mieszane działanie inhibitujące wykazuje szereg związków organicznych. Oddziaływanie tych związków na proces anodowy i katodowy wynika z ich adsorpcji na całej powierzchni metalu stykającego się ze środowiskiem zawierającym inhibitor. Większość inhibitorów działa w środowisku

kwaśnym, przy czym mechanizm inhibitowania jest wynikiem współdziałania trzech reakcji: inhibitora z kwasem, metalu z kwasem, i inhibitora z metalem.

Wpływ niektórych czynników na efektywność działania inhibitorów

Efekt ochronny inhibitora zależy od szeregu czynników, z których najważniejsze to stężenie inhibitora, pH oraz rodzaj i stężenie agresywnych jonów w środowisku, temperatura i prędkość przepływu środowiska. Oddziaływanie wymienionych czynników uwarunkowane jest ich wpływem na kinetykę i mechanizm przebiegających reakcji na powierzchni metalu w danym środowisku korozyjnym.

Stężenie inhibitora. W większości przypadków, o efektywności działania inhibitora decyduje stopień pokrycia powierzchni metalu cząsteczkami (lub jonami) inhibitora. Ogólnie można przyjąć, że efekt ochronny inhibitora zwiększa się ze wzrostem stężenia do pewnej granicznej wartości stężenia. W przypadku pasywatorów, zbyt małe stężenie powoduje wzrost szybkości korozji, gwałtowne zmniejszenie szybkości korozji obserwuje się dopiero po przekroczeniu pewnego granicznego stężenia inhibitora. Optymalne stężenie inhibitora w danym układzie korozyjnym określa się na drodze empirycznej.

pH roztworu. Przeważająca liczba inhibitorów działa skutecznie przy określonym pH roztworu. Wiąże się to z rozpuszczalnością trudno rozpuszczalnych osadów (inhibitory osłaniające) lub trwałością czynnej grupy inhibitora. (np. pasywatory). Stosowanie inhibitora w nieodpowiednim zakresie pH środowiska może prowadzić do przyspieszenia korozji metalu.

Temperatura. Przebieg większości procesów fizykochemicznych jest ściśle uzależniony od temperatury, stąd zmiany temperatury wywierają wpływ na efekt ochronny inhibitora. Podwyższenie temperatury oddziałuje na kinetykę reakcji oraz na zmniejszenie rozpuszczalności tlenu w roztworze, podwyższenie współczynnika dyfuzji i wzrost desorpcji. Przykładowo w wodzie destylowanej stężenie chromianów potrzebne do ochrony stali wzrasta około 5-krotnie przy podwyższeniu temperatury od 5 do 60°C i około 10-krotnie dla temperatury 90°C.

Prędkość przepływu środowiska. Brak przepływu roztworu wpływa na zwiększenie korozji ogólnej lub wżerowej na skutek powstawania ogniw stężeniowych. Wprowadzenie przepływu czynnika agresywnego (lub jego mieszania) zapobiega tego typu korozji, jednak przy bardzo dużych szybkościach przepływu możliwe jest wystąpienie erozji-korozji. W przypadkach dyfuzyjnej kontroli przepływu środowiska prowadzi do zwiększenia szybkości korozji. W rzeczywistych układach korozyjnych, wymienione czynniki występują jednocześnie w różnych wzajemnych korelacjach, co znacznie utrudnia badanie mechanizmu działania inhibitorów korozji.

Metody badania efektywności inhibitorów korozji

Laboratoryjne działanie inhibitorów korozji można przeprowadzić metodami analitycznymi lub elektrochemicznymi. Badania analityczne wykonuje się na drodze oceny ubytku wagowego próbek metalowych eksponowanych w środowisku korozyjnym bez i z inhibitorem (badania grawimetryczne), lub na podstawie oznaczenia zawartości jonów metalu po ekspozycji w środowisku korozyjnym bez i z inhibitorem. Badania elektrochemiczne wykonuje się na drodze analizy krzywych polaryzacyjnych, lub techniką polaryzacji liniowej.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Wyznaczenie wpływu stężenia inhibitora na proces rozpuszczania aluminium

Do wykonania ćwiczenia potrzebne są: 17 % roztwór HCl, inhibitory (kwas benzoowy, kwas mlekowy, izopropanol, lub inny wskazany przez prowadzącego), próbki aluminium.

Próbki glinu przed eksperymentem oczyścić papierem ściernym lub wytrawić w odczynniku do trawienia w ciągu 35-45 sekund. Do 4 kolb Erlenmeyera o pojemności 50 cm³ nalać około 20 cm³ 17% HCl. Do trzech z nich dodać wskazaną przez prowadzącego ćwiczenia ilość wybranego inhibitora. Przygotowane w kolbach roztwory dobrze wymieszać. Następnie próbki przenieść szczypcami do kolb i rozpocząć pomiar temperatury (co minutę lub z częstotliwością wskazaną przez prowadzącego). Po osiągnięciu maksymalnej temperatury pomiar kontynuować przez kolejne 10 minut. Pomiar należy powtórzyć 3-krotnie, używając za każdym razem nowych roztworów i próbek Al.

Opracowanie wyników

Obliczyć liczby reakcyjne LR wg wzoru:

$$LR = \frac{T_m - T_p}{t} \text{ [}^\circ\text{C/min]}$$

gdzie:

T_m – temperatura maksymalna jaką osiąga środowisko reakcyjne,

T_p – temperatura początkowa środowiska reakcyjnego,

t – czas w którym nastąpił maksymalny przyrost temperatury.

Stopień inhibitowania określa się na podstawie względnej zmiany liczby reakcyjnej LR wyrażonej w procentach.

$$ST = \frac{LR - LR_{inhibitor}}{LR} \cdot 100$$

gdzie: LR jest liczbą reakcyjną bez inhibitora.

Wyniki należy zestawić w tabeli wg wzoru.

Środowisko reakcyjne	t [min]	Temp. [°C]	LR [°C/min]	ST %
HCl (czysty)				
HCl + _____				
HCl + _____				
HCl + _____				

Na podstawie uzyskanych wyników określić wpływ stężenia wybranego inhibitora na rozpuszczanie się glinu w kwasie solnym.

Wpływ pH i temperatury roztworu na efektywność działania inhibitora dla stali (opcja)

Przygotować roztwór podstawowy (np. 1% roztwór NaCl, lub Na₂SO₄) oraz trzy roztwory z dodatkiem inhibitora (np. 0,5 kg/m³ Na₂Cr₂O₇ lub Na₂CrO₄) o różnym pH np. 2, 7 i 12. Do zakwaszania środowiska stosować odpowiednio roztwór HCl lub H₂SO₄, zaś do alkalizacji – roztwór NaOH. Ekspozycję przeprowadzić w temperaturze 20 ± 2° przy stałej szybkości mieszania roztworów a wyniki pomiarów grawimetrycznych zanotować w tabeli. Przygotować roztwór zawierający 0,5 kg/m³ Na₂CrO₄ w wodzie destylowanej. Oznaczenia grawimetryczne przeprowadzić dla temperatury ok. 20°C i ok. 60°C przy zachowaniu jednakowej szybkości mieszania roztworów oraz pH=8,5. Uzyskane wyniki zanotować w tabeli.

W sprawozdaniu należy umieścić:

1. Cel ćwiczenia
2. Krótki opis przygotowania eksperymentu
3. Wyniki pomiarów zestawione w tabeli
4. Przykładowe obliczenia
5. Wykres zmian temperatury w funkcji czasu reakcji dla badanych układów
6. Wnioski

Zagadnienia do opracowania

1. Inhibitory korozji, podział, przykłady zastosowania inhibitorów i mechanizm ich działania.
2. Wpływ różnych czynników na efektywność działania inhibitorów.
3. Kinetyka procesów korozyjnych.

Literatura

1. R. Juchniewicz : Z zagadnień korozji metali, PWN, Warszawa 1965
2. Z.Szklarska- Śmiałowska : Inhibitory korozji metali, WNT Warszawa 1971
3. M. Pourbaix Wykłady z korozji elektrochemicznej Warszawa PWN 1978
4. Ochrona przed korozją- praca zbiorowa. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności