

Ćwiczenie 19

Inhibitory korozji metali

Wstęp

Większość procesów korozyjnych zachodzi w wyniku kontaktu metalu ze środowiskiem wodnym (elektrolitem). W tych warunkach na powierzchni metalu tworzą się lokalne mikroogniwa, w których bieżą równoległe reakcje: utleniania metalu (reakcja anodowa) oraz redukcji jonów lub cząsteczek znajdujących się w roztworze (reakcja katodowa), np.:



W wyniku tych procesów następuje przepływ ładunków elektrycznych (jonów lub elektronów) przez granicę faz: metal-środowisko korozyjne, a więc korozja wykazuje charakter elektrochemiczny. Szybkość korozji metalu można przedstawić zatem jako natężenie prądu I [A] płynącego przez elektrodę (metal). Szybkość reakcji utleniania (1) określa się jako prąd anodowy, natomiast szybkość reakcji redukcji (2) jako prąd katodowy. W celu porównania szybkości procesów elektrodowych zachodzących na różnych powierzchniach stosuje się wielkość zwaną gęstością prądu i [A/m²] czyli wartość natężenia prądu na jednostkę powierzchni elektrody.

Procesy anodowe i katodowe prowadzą do zmiany masy substratów w jednostce czasu. Zależność pomiędzy szybkością reakcji elektrodowej a masą reagenta określa prawo Faraday'a:

$$\Delta m = k \cdot I \cdot t \quad (3)$$

gdzie: Δm – zmiana masy reagenta [g];

k – równoważnik elektrochemiczny reagenta¹;

I – natężenie prądu [A];

t – czas [s]

Najszerzej stosowanym w praktyce metalem jest żelazo, które stanowi podstawowy składnik różnego rodzaju stali. W kontakcie z elektrolitami ulega ono roztwarzaniu. Jeżeli jony Fe^{2+} tworzą z anionami obecnymi w roztworze dobrze rozpuszczalne sole (np. w reakcji z kwasami solnym lub siarkowym), proces korozji biegnie bez zahamowań. W tych przypadkach obniżenie agresywności elektrolitu względem metalu uzyskuje się przez stosowanie tzw. *inhibitorów*. Są to substancje, które dodane w małych ilościach do środowiska korozyjnego skutecznie zmniejszają szybkość korozji materiału.

Inhibitory są stosowane praktycznie w każdym układzie zamkniętym: dla zabezpieczenia aparatury chemicznej, zbiorników, armatury, rurociągów, w układach chłodniczych, w procesach trawienia itp.

Jako inhibitory stosuje się zarówno związki nieorganiczne, jak i organiczne. W zależności od mechanizmu działania wyróżnia się trzy grupy inhibitorów: katodowe, anodowe oraz katodowo anodowe. Inhibitory wprowadzone do elektrolitu w określonych ilościach

¹ $k = \frac{M}{z \cdot F}$, gdzie: M – masa molowa reagenta; z – elektronowość elementarnej reakcji elektrodowej;

F – stała Faradaya (96500C)

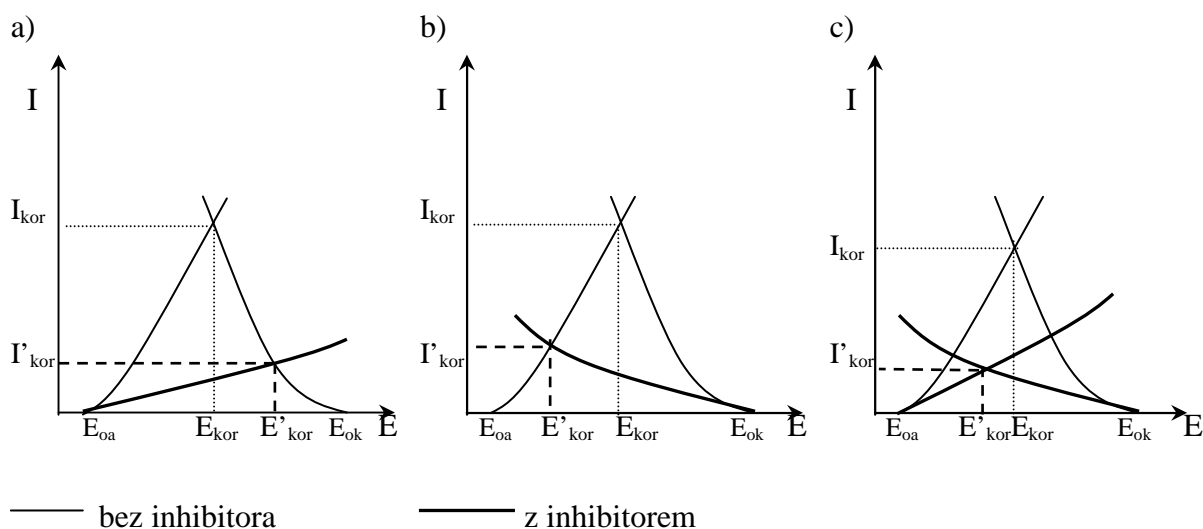
wpływają na kinetykę procesów elektrodowych. Znajduje to odzwierciedlenie w przebiegu krzywych polaryzacyjnych czyli zależności szybkości reakcji elektrodowej od potencjału ustalającego się na granicy faz: metal-elektrolit (rys.1).

Inhibitory anodowe hamują przebieg procesu anodowego (reakcja 1). Są to zwykle aniony, które w obszarach anodowych tworzą z jonami roztwarzającego się metalu nierozpuszczalne związki. Do grupy tej należą substancje o własnościach utleniających, tzw. pasywatory (np.: chromiany, dwuchromiany, azotyny) oraz związki tworzące nierozpuszczalne warstewki (np.: fosforany, benzoesany). Te ostatnie działają wyłącznie w obecności tlenu.

Inhibitory anodowe są bardzo efektywne, jednak mogą wykazywać działanie niepożądane. Inhibitory tej grupy działając jako utleniacze, same redukują się, przez co ich stężenie w roztworze zmniejsza się. Zbyt niskie stężenie inhibitora prowadzi do wzrostu szybkości korozji. W tych warunkach bowiem tylko część obszarów anodowych jest chroniona, w pozostałych natomiast reakcja anodowa jest silnie przyspieszona, co prowadzi w konsekwencji do wystąpienia korozji wżerowej. Stąd w praktyce stosuje się wyższe stężenia inhibitorów od teoretycznie niezbędnego.

Inhibitory katodowe zmniejszają szybkość procesu katodowego (reakcje 2). Są to zwykle kationy Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , które w obszarach katodowych wytrącają się jako wodorotlenki, siarczany lub węglany tworząc warstewkę ochronną (kamień kotłowy). Do grupy tej należą również substancje obniżające stężenie tlenu rozpuszczonego w roztworze (np.: hydrazyna, siarczyn sodu) oraz związki, które redukując się w obszarach katodowych podwyższają nad napięcie wydzielania wodoru (np. jony Bi^{3+} i As^{3+}).

Inhibitory katodowe są zawsze bezpieczne, gdyż przy dowolnych stężeniach zmniejszają szybkość korozji. Należy jednak zauważyć, że są one mniej efektywne niż inhibitory anodowe.



Rys.1. Przebieg krzywych polaryzacyjnych roztwarzania metalu w obecności inhibitora:

a) anodowego

b) katodowego

c) anodowo-katodowego

E_{oa} , E_{ok} – potencjały równowagowe reakcji anodowej i katodowej;

E_{kor} , I_{kor} – potencjał korozyjny i szybkość korozji metalu w roztworze nie zawierającym inhibitora;

E'_{kor} , I'_{kor} – potencjał korozyjny i szybkość korozji metalu w roztworze z dodatkiem inhibitora;

Inhibitory anodowo-katodowe (mieszane) hamują równocześnie procesy katodowy i anodowy. Do grupy tej należą głównie związki organiczne o polarnej budowie zawierające zwykle w cząsteczce atomy azotu i/lub siarki (np.: aminy, tiole, siarczki organiczne). Większość inhibitorów organicznych działa na zasadzie adsorpcji w centrach aktywnych na powierzchni metalu. Uważa się, że inhibitory o dużej efektywności ulegają chemisorpcji (pomiędzy cząsteczką organiczną a metalem tworzą się wiązania chemiczne). Nie wyklucza się jednak występowania adsorpcji fizycznej (adsorpcja pod wpływem sił elektrostatycznych lub van der Waalsa).

W większości przypadków efektywność inhibitorów organicznych związana jest ze stopniem pokrycia powierzchni metalu, przy czym maksymalny efekt ochronny wywołuje zwykle pokrycie powierzchni metalu jednocząsteczkową warstwą inhibitora. Krzywe obrazujące wpływ stężenia inhibitora na efektywność korozyjną mają zwykle postać izoterm adsorpcji, powyżej pewnego stężenia granicznego nie obserwuje się dalszego wzrostu skuteczności działania. Niekiedy, w miarę wzrostu stężenia inhibitora stopień ochrony zwiększa się do wartości maksymalnej, po czym ulega obniżeniu (np.: zbyt duże stężenie tiomocznika w kwasie siarkowym prowadzi do przyspieszenia korozji stali). Przyczynami tego zjawiska mogą być m.in.: powstawanie rozpuszczalnych kompleksów inhibitora z metalem, katodowa redukcja cząsteczek inhibitora.

Skuteczność działania inhibitorów zależy w dużym stopniu od pH środowiska. Niektóre z nich są efektywne wyłącznie w roztworach obojętnych, natomiast w elektrolitach kwaśnych nie wpływają na szybkość korozji lub ją zwiększają. Istnieją także inhibitory, które wykazują dobre własności ochronne wyłącznie w środowisku kwaśnym.

Większość inhibitorów działa specyficznie, tzn. chroni tylko jeden metal lub grupę metali, natomiast nie wykazuje własności ochronnych wobec innych metali i stopów. Wyjątek stanowią chromiany, które posiadają zdolność pasywacji większości metali użytkowych.

Inhibitory są powszechnie stosowane w kwaśnych kąpielach do trawienia stali. Proces trawienia ma na celu usunięcie warstewek tlenkowych lub zgorzelin powstających na metalach podczas obróbki termicznej. (walcowanie na gorąco, wyżarzanie itp.). Grubość warstewki tlenkowej na powierzchni metalu nie jest jednakowa, zatem po rozpuszczeniu tlenku, np.:



może dojść do roztwarzania stali:



Dodatek inhibitora zapobiega reakcji (5). W ten sposób oszczędza się nie tylko stal, ale także zużycie kwasu oraz zmniejsza się ilość oparów kwasu unoszonych przez wydzielający się wodór.

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest określenie wpływu tiomocznika $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ na kinetykę roztwarzania stali w kwasie siarkowym H_2SO_4 (lub HCl):

1. Ustalenie wpływu stężenia inhibitora (brak; 10^{-3} g/dm³; 10^{-2} g/dm³; 10^{-1} g/dm³) na szybkość korozji stali w roztworze kwasu siarkowego (lub kwasu solnego) o stężeniu 10% (15% lub 20%).
2. Określenie skuteczności działania inhibitora w zależności od jego stężenia.

Aparatura i odczynniki:

10% (15%, 20%) H_2SO_4 (HCl)

5 zlewek 800 cm³

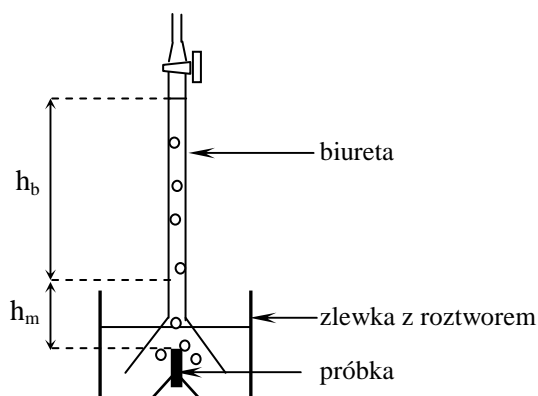
1% roztwór tiomocznika
alkohol skażony
4 blaszki stalowe

4 biurety gazowe
1 pipeta 0,1 cm³
1 pipeta 1 cm³
1 pipeta 10 cm³
papier ścierny
pompka gumowa

Wykonanie ćwiczenia:

Z równań (1) i (2a) wynika, że ilość przekorodowanego żelaza jest wprost proporcjonalna do ilości wodoru wydzielonego podczas reakcji² (pod warunkiem, że reakcja 2a jest jedynym procesem katodowym zachodzącym w układzie). Wielkość korozji można zatem określić pośrednio wyznaczając doświadczalnie *ilość wydzielonego wodoru*. Drugim sposobem określania szybkości korozji jest *metoda wagowa*, która opiera się na wyznaczeniu ubytku masy próbki w wyniku roztwarzania. Porównanie ubytku masy próbki wyliczonego na podstawie ilości wydzielonego wodoru oraz oznaczonego wagowo pozwala rozstrzygnąć czy proces korozji kwasowej jest jedynym procesem korozyjnym w badanym układzie.

1. Próbki oczyścić papierem ściernym, dokładnie wypłukać w strumieniu wody wodociągowej, przemyć alkoholem, wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej.
2. Próbki umieścić w aparaturze pomiarowej, której schemat przedstawia rys.2. Do zlewki nalać odmierzoną ilość roztworu kwasu (bez lub z określoną ilością inhibitora) i podciągnąć roztwór do górnej podziałki skali biurety gazowej.



Rys.2. Schemat zestawu pomiarowego.

3. Od momentu zamknięcia kurka biurety należy odczytywać co 5 min. poziom cieczy w biurecie. Czas trwania pomiaru: 45 min. Wyniki pomiarów zanotować w tabeli 1.
4. Po zakończeniu pomiaru, próbkę należy natychmiast wyjąć z kwasu, przemyć w strumieniu wody ścierając szczoteczką ciemny nalot. Po opłukaniu w alkoholu wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej.
5. Żądane stężenie inhibitora uzyskuje się wprowadzając do roztworu kwasu odpowiednią ilość 1% roztworu tiomocznika odmierzoną za pomocą pipety.
6. Odczytać temperaturę i ciśnienie barometryczne. Zmierzyć wysokość słupa cieczy zajmującego w biurecie objętość 10 cm³ oraz tzw. „część martwą” (od dolnej podziałki skali do górnej krawędzi próbki). Zmierzyć wymiary próbek.

² Roztworzeniu 1 mola żelaza towarzyszy wydzielenie 1 mola gazowego wodoru.

Opracowanie wyników pomiarów:

1. Na podstawie objętości wydzielającego się wodoru należy wyliczyć liczbę moli gazu. W obliczeniach należy uwzględnić poprawki: na prężność pary wodnej nad roztworem p_{H_2O} (tabela 2) oraz na ciśnienie słupa cieczy w biurecie:

$$p_{H_2} = P - p_{H_2O} - hdg \quad (6)$$

gdzie: p_{H_2} - ciśnienie cząstkowe wodoru w biurecie [Pa];

P - ciśnienie barometryczne [Pa];

p_{H_2O} - ciśnienie pary wodnej nad roztworem kwasu siarkowego (tabela 2);

h - wysokość słupa cieczy w biurecie [m];

d - gęstość roztworu kwasu (tabela 2);

g - przyspieszenie ziemskie ($9,8 \text{ m/s}^2$).

W trakcie przeliczeń należy pamiętać o uzgodnieniu jednostek.

2. Korzystając z zależności:

$$p_{H_2} V = n_{H_2} RT \quad (7)$$

gdzie: V - objętość wydzielonego wodoru [m^3];

R - stała gazowa ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T - temperatura [K]

Obliczyć liczbę moli wydzielonego wodoru n_{H_2} .

3. Obliczyć masę przekorodowanego żelaza Δm , a następnie przeliczyć ubytek masy metalu na jednostkę powierzchni próbki K . Wyniki obliczeń zestawić w tabeli 1.
4. Sporządzić wykres zależności $K = f(t)$, a następnie wyznaczyć graficznie szybkość korozji V_{kor} wyrażoną w $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (tangens kąta nachylenia prostej względem osi czasu). W oparciu o prawo Faradaya (równanie (3)) uzyskane wielkości V_{kor} należy przeliczyć na gęstość prądu korozyjnego i_{kor} wyrażoną w A/cm^2 .
5. Na podstawie ubytku masy wyznaczonego metodą wagową obliczyć gęstość prądu korozyjnego i'_{kor} i porównać z wartościami wyznaczonymi metodą pośrednią.
6. Obliczyć skuteczność działania inhibitora S czyli procentowe zmniejszenie szybkości korozji w wyniku działania inhibitora:

$$S = \frac{V_{kor,o} - V_{kor,inh}}{V_{kor,o}} \cdot 100\% \quad (6)$$

gdzie: $V_{kor,o}$ - szybkość korozji bez inhibitora;

$V_{kor,inh}$ - szybkość korozji w roztworze o stężeniu inhibitora c_{inh} .

Wykreślić zależność $S = f(c_{inh})$.

Tabela 2

Prężności pary oraz gęstość roztworów kwasu siarkowego w różnych temperaturach.

Stężenie kwasu, % wag.	Temperatura, °C	$p_{H_2O} / H_2SO_4,$ Pa	$d_{H_2SO_4},$ g/cm³
10	15	1639	1,07
	20	2239	
	25	3026	
15	15	1560	1,11
	20	2119	
	25	2879	
20	15	1506	1,14
	20	2053	
	25	2786	

Tabela 1

Wyniki pomiarów kwasowego roztwarzania stali w obecności inhibitora.

Stężenie H₂SO₄.....%

Stężenie tiomocznika.....g/dm³

Powierzchnia próbki.....cm²

Ciśnienie barometryczne.....Pa

Temperatura.....K

Gęstość roztworu.....g/cm³

Masa próbki przed pomiarem.....g

Masa próbki po pomiarze.....g

Ubytek masy.....g

Czas trwania pomiaru		Objętość gazu w biurecie V _{H₂} , cm ³	Wysokość słupa cieczy w biurecie h, cm	Ciśnienie wodoru p _{H₂} , Pa	Ilość moli wodoru n _{H₂} , mol	Masa przekorodowanego żelaza Δm, g	Masa przekorodowanego żelaza na jednostkę powierzchni K, g/cm ²
zegarek	t, min.						
	0						
	5						
	10						
	15						
	20						
	25						
	30						
	35						
	40						
	45						
	50						