

## Ćwiczenie 20

### Korozja kontaktowa – depolaryzacja wodorowa.

#### Wstęp:

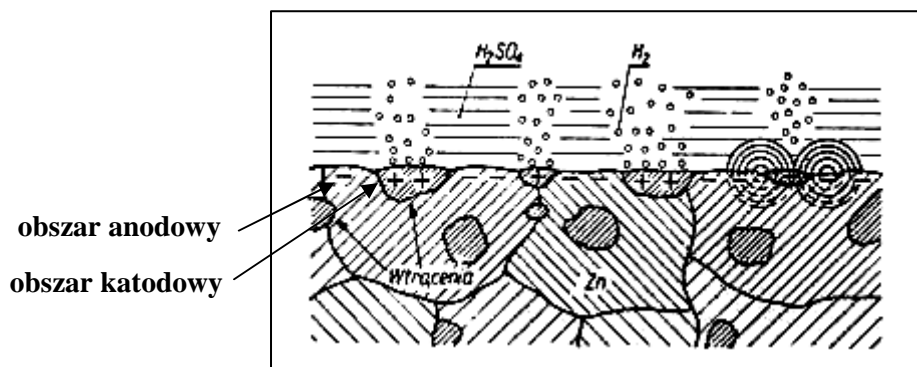
Korozja to niszczenie materiałów w wyniku reakcji chemicznej lub elektrochemicznej z otaczającym środowiskiem. Podczas *korozji elektrochemicznej* metali w roztworach kwaśnych anodowemu rozwarzaniu metalu M:



towarzyszy wydzielanie gazowego wodoru czyli tzw. depolaryzacja wodorowa:



W wyniku tych procesów następuje przepływ ładunków elektrycznych (jonów w reakcji (1) oraz elektronów w reakcji (2)) przez granicę faz: metal-środowisko korozyjne (rys.1). Prowadzi to do wytworzenia się różnicy potencjałów elektrycznych pomiędzy metalem a elektrolitem, która nosi nazwę *potencjału elektrody E*. Zmiana potencjału elektrody prowadzi do przyspieszenia lub zwolnienia przepływu ładunków przez granicę faz, a tym samym do zmiany szybkości reakcji elektrodowej.



Rys.1. Schemat mikroogniwa na powierzchni metalu korodującego z depolaryzacją wodorową.

Szybkość reakcji elektrodowej można wyrazić 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/m<sup>2</sup>] czyli wartość natężenia prądu na jednostkę powierzchni elektrody. Zależność szybkości reakcji elektrodowej od potencjału przedstawia się graficznie w postaci tzw. krzywych polaryzacyjnych.

Procesy anodowe i katodowe prowadzą do zmiany masy substratów w jednostce czasu. Zależność pomiędzy szybkością reakcji elektrodowej a zmianą masy (przyrost lub ubytek masy) reagenta określa prawo Faraday'a:

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

gdzie:  $\Delta m$  – zmiana masy reagenta [g];

$k$  – równoważnik elektrochemiczny reagenta<sup>1</sup>;

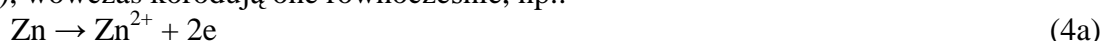
---

<sup>1</sup>  $k = \frac{M}{z \cdot F}$ , gdzie:  $M$  – masa molowa reagenta;  $z$  – elektronowość elementarnej reakcji elektrodowej;  $F$  – stała Faradaya (96 500 C)

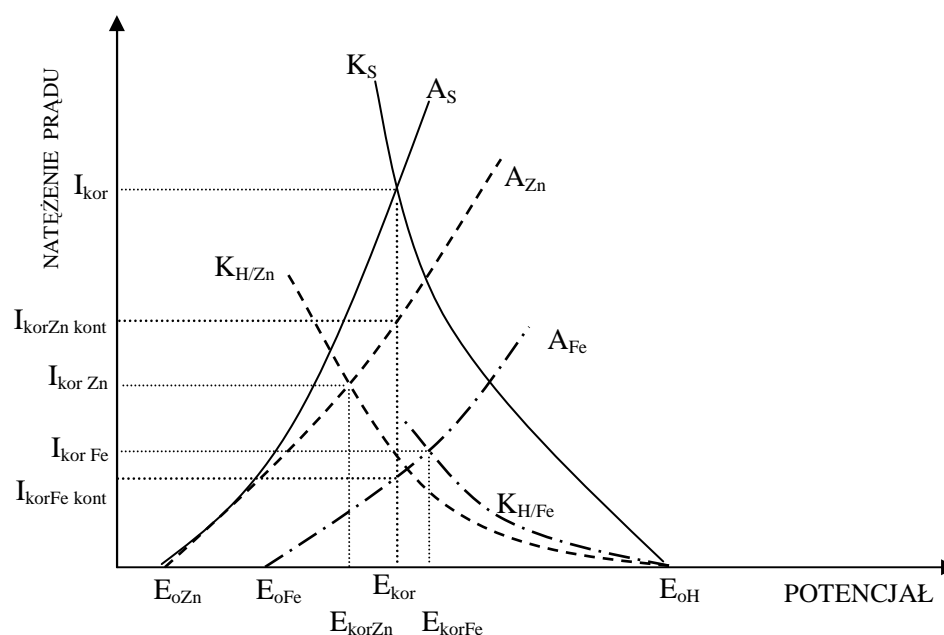
$I$  – natężenie prądu [A];  
 $t$  – czas [s]

Szczególnym przypadkiem korozji elektrochemicznej jest *korozja kontaktowa*. Zachodzi ona wówczas, gdy przynajmniej dwa różne metale lub metal i elektronowy przewodnik niemetaliczny (np.: grafit, magnetyt) stykają się ze sobą, pozostając równocześnie w kontakcie z elektrolitem. Tworzy się wówczas ogniwo galwaniczne, w którym jeden z metali jest anodą, a drugi – katodą. Tego rodzaju kontakt zwykle przyspiesza korozję metalu stanowiącego anodę, natomiast szybkość korozji metalu tworzącego katodę zazwyczaj maleje. Należy podkreślić, że czynnikiem decydującym o szybkości korozji jest szybkość reakcji katodowej. Metale, na których powierzchni szybkość reakcji katodowej jest duża, prowadzą do silnego wzrostu szybkości rozpuszczania metalu stanowiącego anodę.

W przypadku, gdy kontaktujące się metale są mniej szlachetne od wodoru (cynk i żelazo), wówczas korodują one równocześnie, np.:



Suma ilości przekorodowanych metali musi być stechiometrycznie równa ilości wodoru wydzielonego w reakcji (2), zatem suma prądów anodowych jest równa sumie prądów katodowych. Udział procesów elektrodowych w omawianym układzie kontaktowym nie jest jednakowy – proces anodowy biegnie szybciej na metalu o niższym potencjale elektrochemicznym (Zn), natomiast proces katodowy na metalu szlachetniejszym (Fe). Zależności te obrazują krzywe polaryzacyjne przedstawione na rys.2.



Rys.2. Przebieg krzywych polaryzacyjnych w warunkach korozji z depolaryzacją wodorową.

$E_o$  – potencjały równowagowe  
 $A_{Zn}$ ,  $A_{Fe}$ ,  $A_S$  – anodowe krzywe polaryzacyjne  
 $K_{H/Zn}$ ,  $K_{H/Fe}$ ,  $K_S$  – katodowe krzywe polaryzacyjne

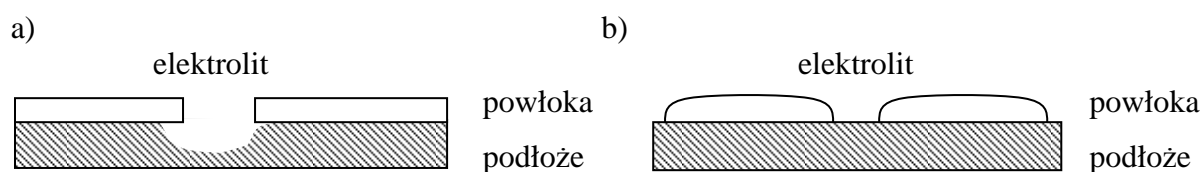
Krzywe polaryzacyjne  $A_{Zn}$  i  $A_{Fe}$  opisują zależność szybkości reakcji anodowych (4a) i (4b) od potencjału elektrody (szybkość reakcji wzrasta w miarę wzrostu potencjału). Krzywe polaryzacyjne  $K_{H/Zn}$  i  $K_{H/Fe}$  opisują zależność szybkości wydzielania wodoru (reakcja (2)) na cynku i żelazie od potencjału (szybkość reakcji wzrasta w miarę spadku potencjału). Różnice w przebiegu krzywych są związane z rodzajem metalu, stanem powierzchni itp. W przypadku metali korodujących **niezależnie od siebie** (bez kontaktu) szybkość reakcji anodowej jest równa szybkości reakcji katodowej, stąd punkty przecięcia się krzywych polaryzacyjnych:  $A_{Zn}$  i  $K_{H/Zn}$  oraz  $A_{Fe}$  i  $K_{H/Fe}$  wyznaczają potencjały korozyjne oraz szybkości korozji cynku i żelaza, odpowiednio:  $I_{korZn}$  i  $E_{korZn}$  oraz  $I_{korFe}$  i  $E_{korFe}$ .

W najprostszym przypadku podczas **korozji kontaktowej** prądy anodowe i katodowe sumują się (sumowanie krzywych polaryzacyjnych:  $A_{Zn}$  i  $A_{Fe}$  oraz  $K_{H/Zn}$  i  $K_{H/Fe}$ ). Punkt przecięcia sumarycznych krzywych polaryzacyjnych ( $A_S$  i  $K_S$ ) wyznacza potencjał korozyjny ( $E_{kont}$ ) oraz sumaryczny prąd korozyjny ( $I_{kont}$ ) w układzie kontaktowym. W wyniku zetknięcia się żelaza i cynku ustala się potencjał korozyjny ( $E_{kont}$ ) różny od potencjałów korozyjnych nie kontaktujących się metali ( $E_{korZn}$  i  $E_{korFe}$ ). W konsekwencji następuje zmiana szybkości korozji – prąd korozyjny żelaza maleje ( $I_{kont Fe}$ ), natomiast szybkość korozji cynku wzrasta ( $I_{kontZn}$ ).

Zetknięcie metalu ulegającego korozji w środowisku kwaśnym (Fe, Zn) z metalem nie korodującym (np. miedź zanurzona w odtlenionym roztworze kwasu siarkowego<sup>2</sup>, platyna) prowadzi do powstania ogniwa, w którym anodą jest metal nieszlachetny a katodą metal szlachetny (Cu, Pt). W tych warunkach większość wodoru wydziela się na powierzchni katody, natomiast reakcja anodowa zachodzi wyłącznie na metalu nieszlachetnym.

W układach istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość korozji metali jest stosunek wielkości powierzchni stykających się metali. Zwykle wzrost powierzchni katodowej powoduje wzrost natężenia prądu katodowego, a tym samym wzrost gęstości prądu anodowego, czyli przyspieszenie korozji. W praktyce korzystniejszy jest więc przypadek stykania się małej powierzchni katodowej z dużą powierzchnią anodową

Wielkość powierzchni stykających się metali wykazuje szczególne znaczenie w przypadku pokrywania metali powłokami galwanicznymi, które są w jakimś stopniu porowate lub też mogą ulec uszkodzeniu w czasie użytkowania. Powłoki z metali bardziej szlachetnych od metalu podłoża (np.: Ni, Cu, Ag na stali) powinny być całkowicie szczelne. Występowanie nieciągłości w powłoce prowadzi do utworzenia niebezpiecznego układu z małą powierzchnią anodową (stal) i dużą powierzchnią katodową (powłoka). W tych warunkach następuje przyspieszenie korozji metalu podłoża i pojawienia się silnej korozji wżerowej (rys.3a). Powłoki wykonane z metali szlachetniejszych od niż metal podłoża noszą nazwę *powłok katodowych*.



Rys.3. Mechanizm korozji nieszczelnych powłok:

- a) katodowych
- b) anodowych

Pokrywanie podłoża powłoką z metalu mniej szlachetnego (np. Zn, Cd na stali), oprócz ochrony mechanicznej, zapewnia podłożu ochronę katodową. W tych warunkach

<sup>2</sup> Miedź koroduje z depolaryzacją tlenową.

metal podłoża spełnia rolę katody, natomiast korozji ulega metal powłoki (rys.3b). Z tego względu porowatość *powłok anodowych* ma znacznie mniejsze znaczenie.

Ochronę katodową konstrukcji stalowych zapewniają również płyty z metalu mniej szlachetnego (Mg, Zn, Al) połączone z chronionym obiektem (tzw. *ochrona protektorowa*). Technika tę stosuje się najczęściej do ochrony kadłubów okrętowych, zbiorników i rurociągów.

### **Cel ćwiczenia:**

Celem ćwiczenia jest ustalenie wpływu kontaktów: Fe - Zn i Fe - Cu oraz stosunku wielkości powierzchni metali pozostających w kontakcie na szybkość korozji żelaza, cynku i miedzi w 10% roztworze kwasu siarkowego.

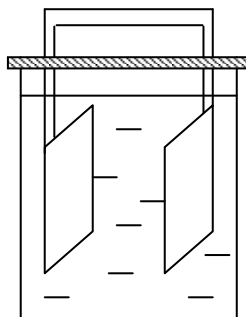
### **Aparatura i odczynniki:**

5 blaszek Fe - 4 cm x 5 cm  
2 blaszki Fe - 2 cm x 1 cm  
3 blaszki Zn - 4 cm x 5 cm  
1 blaszka Zn - 2 cm x 1 cm  
3 blaszki Cu - 4 cm x 5 cm  
1 blaszka Cu - 2 cm x 1 cm  
10% roztwór H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

kolba miarowa 2 dm<sup>3</sup>  
pipeta 2 cm<sup>3</sup>  
9 zlewek 250 cm<sup>3</sup>  
1 zlewka 100 cm<sup>3</sup>  
9 uchwytów na próbki  
papier ścierny  
alkohol skażony

### **Wykonanie ćwiczenia:**

1. Wyczyścić papierem ściernym blaszki Fe, Zn i Cu (nie można tym samym kawałkiem papieru ściernego czyścić różnych metali), opłukać wodą, alkoholem, wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej. Wyznaczyć pole powierzchni blaszek. Wyniki zapisać w tabeli 1.
2. W zlewkach zawierających po 200 cm<sup>3</sup> elektrolitu umieszcza się kolejno blaszki: żelazną, cynkową i miedzianą oraz po trzy zestawy spiętych ze sobą blaszek Fe – Zn i Fe – Cu o stosunkach powierzchni: 1:10; 1:1; 10:1. Schemat zestawu pomiarowego przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Zestaw pomiarowy

3. Zanotować czas rozpoczęcia i zakończenia pomiaru. Czas trwania pomiaru wynosi 45 min.- 60 min. W trakcie pomiarów należy zanotować obserwacje dotyczące przebiegu reakcji (zmiana barwy elektrolitu i wyglądu powierzchni metali).
4. Po zakończeniu pomiaru, blaszki należy opłukać w wodzie (dokładnie zmywając produkty korozji), alkoholu, wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej.

### **Opracowanie wyników pomiarów:**

1. W oparciu o dane doświadczalne należy obliczyć natężenie (wg równania (3)) i gęstość prądu korozyjnego. Wyniki obliczeń zestawić w tabeli 1.  
Należy wykreślić krzywe obrazujące zależność gęstości prądu korozyjnego żelaza, cynku i miedzi w układzie kontaktowym od stosunku wielkości powierzchni kontaktujących się metali:  
$$i_{Fe} = f(S_{Zn}/S_{Fe}); \quad i_{Fe} = f(S_{Cu}/S_{Fe}); \quad i_{Zn} = f(S_{Fe}/S_{Zn}); \quad i_{Cu} = f(S_{Cu}/S_{Fe}).$$
  
Na wykresy należy również nanieść proste odpowiadające szybkości korozji metali bez kontaktu.
2. W oparciu o uzyskane wykresy należy omówić:
  - wpływ kontaktów cynku i miedzi na szybkość korozji żelaza;
  - wpływ żelaza na szybkość korozji cynku i miedzi;
  - wpływ stosunku wielkości powierzchni kontaktujących się ze sobą metali na szybkość korozji.
3. Wypowiedzieć się o celowości stosowania powłok cynkowych i miedziowych do ochrony żelaza przed korozją w roztworach kwaśnych (omówić przypadek powłoki szczelnej i nieuszczelnej).

Tabela 1

Wyniki pomiarów korozji kontaktowej z depolaryzacją wodorową w układach: Fe – Zn i Fe – Cu.

| Lp.                         | Powierzchnia czynna metalu, cm <sup>2</sup> |                 | S <sub>Fe</sub> /S <sub>Zn</sub> | Czas trwania t, min. | Masa próbki żelaznej, g |                      |                              | Masa próbki cynkowej (miedziowej), g |                      |                              | Średnia szybkość korozji żelaza |                                     | Średnia szybkość korozji cynku (miedzi) |                                     | Sumaryczny średni prąd korozyjny w układzie, A |
|-----------------------------|---|-----------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------------|----------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------------|--|
|                             | S <sub>Fe</sub>                             | S <sub>Zn</sub> |                                  |                      | przed m <sub>1,Fe</sub> | po m <sub>2,Fe</sub> | ubytek masy Δm <sub>Fe</sub> | przed m <sub>1,Zn</sub>              | po m <sub>2,Zn</sub> | ubytek masy Δm <sub>Zn</sub> | I <sub>Fe</sub> , A             | i <sub>Fe</sub> , A/cm <sup>2</sup> | I <sub>Zn</sub> , A                     | i <sub>Zn</sub> , A/cm <sup>2</sup> |  |
| 1                           |   |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |
| 2                           |   |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |
| 3                           |   |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |
|                             |   | S <sub>Cu</sub> | S <sub>Fe</sub> /S <sub>Cu</sub> |                      |                         |                      |                              | m <sub>1,Cu</sub>                    | m <sub>2,Cu</sub>    | Δm <sub>Cu</sub>             |                                 |                                     | I <sub>Cu</sub> , A                     | i <sub>Cu</sub> , A/cm <sup>2</sup> | I = I <sub>Fe</sub> + I <sub>Cu</sub>          |
| 4                           |   |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |
| 5                           |   |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |
| 6                           |   |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |
| <b>Korozja bez kontaktu</b> |   |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |
| 7                           | Fe  |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |
| 8                           | Zn  |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |
| 9                           | Cu  |                 |                                  |                      |                         |                      |                              |                                      |                      |                              |                                 |                                     |   |                                     |  |