

## Ćwiczenie 21

### Korozja kontaktowa – depolaryzacja tlenowa

#### Wstęp:

Podczas korozji elektrochemicznej metali w roztworach zawierających rozpuszczony tlen, anodowemu roztwarzaniu metalu:

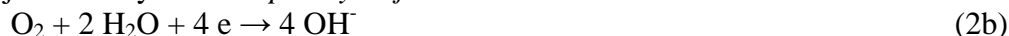


towarzyszą dwa procesy katodowe:

- wydzielanie wodoru czyli tzw. depolaryzacja wodorowa:



- redukcja tlenu czyli tzw. *depolaryzacja tlenowa*:



W wyniku tych procesów następuje przepływ ładunków elektrycznych (jonów lub elektronów) przez granicę faz: metal-środowisko korozyjne. 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.

Szybkość reakcji można przedstawić 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>;

$I$  – natężenie prądu [A];

$t$  – czas [s]

W procesach korozyjnych biegnących w wodzie i roztworach obojętnych większe znaczenie ma depolaryzacja tlenowa. Metale szlachetniejsze od wodoru (np. miedź) nawet w roztworach silnie kwaśnych korodują wyłącznie z depolaryzacją tlenową. Inne metale, takie jak: żelazo, nikiel, cynk, kadm itp. korodują przede wszystkim z depolaryzacją tlenową w roztworach silnie napowietrzonych o pH większym od 3 (udział depolaryzacji wodorowej jest o rzędy wielkości mniejszy).

Zwykle w elektrolitach stężenie tlenu biorącego udział w reakcji (2b) jest niewielkie, stąd też jest on dostarczany do powierzchni korodującego metalu w wyniku dyfuzji. W

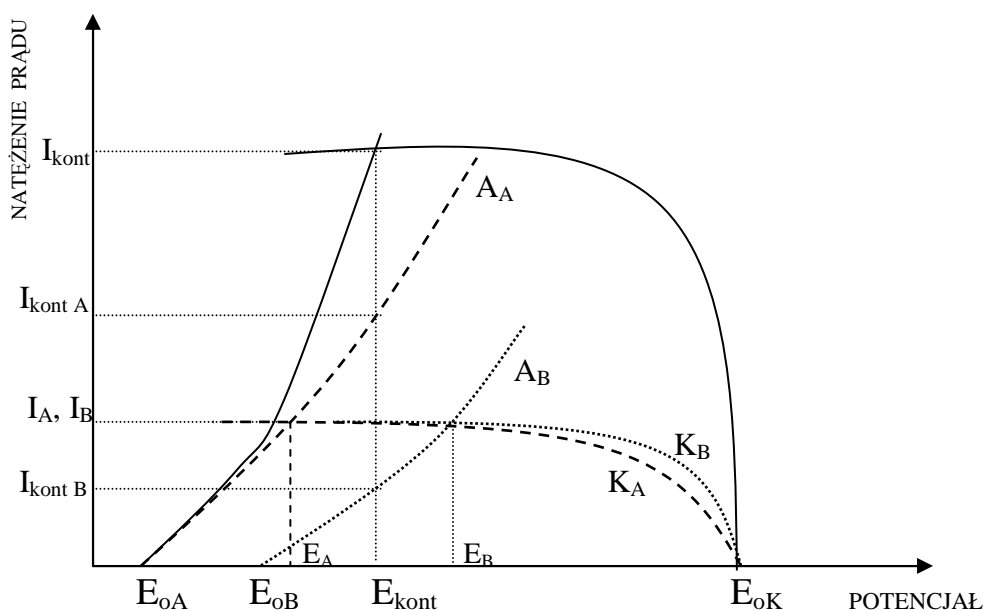
---

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

$F$  – stała Faradaya (96500C)

przypadku, gdy szybkość reakcji elektrodowych jest duża w porównaniu z szybkością dyfuzji (co najmniej o dwa rzędy wielkości), o szybkości całego procesu korozji decyduje ten ostatni czynnik<sup>2</sup> (tzw. kontrola dyfuzyjna). Szybkość korozji z depolaryzacją tlenową jest zatem uzależniona od szybkości przepływu elektrolitu - w miarę jej wzrostu następuje zmniejszanie grubości warstwy dyfuzyjnej przy powierzchni metalu. Prowadzi to do zwiększenia szybkości dyfuzji tlenu i wzrostu szybkości reakcji (2b).

Na rys.1 przedstawiono przebieg krzywych polaryzacyjnych (zależność szybkości reakcji elektrodowej  $I$  od potencjału elektrody  $E$ ) w przypadku korozji z kontrolą dyfuzyjną dwóch różnych metali (linie przerywane). W omawianym układzie przyjęto, że jedynym procesem katodowym jest reakcja (2b), natomiast udział reakcji (2a) jest zanedbywalnie mały. Odmienne przebiegi katodowych krzywych polaryzacyjnych jest spowodowany różną szybkością reakcji (2b) na różnych metalach. Przy wyższych gęstościach prądu, kiedy szybkość reakcji anodowej jest ograniczana szybkością dyfuzji cząsteczek tlenu, anodowe krzywe polaryzacyjne zbiegają się osiągając wartość prądu granicznego  $I_{gr}$  (plateau na krzywych  $A_A$  i  $A_B$ ). Wielkość prądu granicznego katodowej redukcji tlenu zależy od stężenia tlenu oraz warunków transportu – wzrost obu tych wielkości prowadzi do wzrostu wartości prądu granicznego. Przy jednakowej szybkości dyfuzji tlenu dla różnych metali należy się spodziewać, że szybkość korozji z depolaryzacją tlenową w niewielkim stopniu będzie uzależniona od rodzaju metalu. Różnice w przebiegu anodowych krzywych polaryzacyjnych wynikają z rodzaju metalu, stanu powierzchni itp. Punkty przecięcia się krzywych polaryzacyjnych  $A_A$  z  $K_A$  oraz  $A_B$  z  $K_B$  wyznaczają prądy korozyjne ( $I_A$ ,  $I_B$ ) i potencjały korozyjne ( $E_A$ ,  $E_B$ ) metali A i B, korodujących niezależnie od siebie.



Rys.1. Przebieg krzywych polaryzacyjnych w warunkach korozji z depolaryzacją tlenową.

$E_o$  – potencjały równowagowe

$A_A$ ,  $A_B$  – anodowe krzywe polaryzacyjne

$K_A$ ,  $K_B$  – katodowe krzywe polaryzacyjne

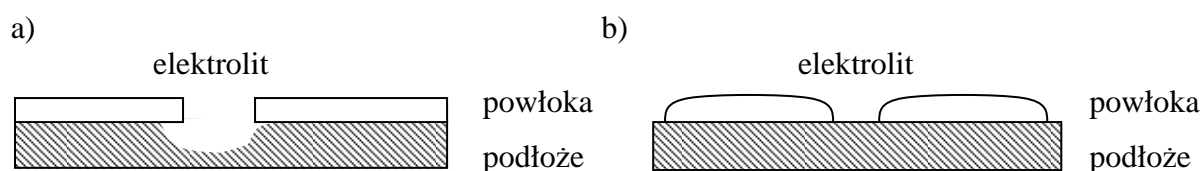
<sup>2</sup> W przypadku korozji biegnącej z depolaryzacją wodorową o szybkości procesu decyduje reakcja przejścia nośników ładunku (jonów, elektronów) przez granicę faz: metal-elektrolit (tzw. kontrola aktywacyjna).

W przypadku, gdy dwa różne metale (lub metal i elektronowy przewodnik niemetaliczny, np. grafit) stykają się ze sobą, pozostając jednocześnie w kontakcie z elektrolitem zachodzi tzw. *korozja kontaktowa*. Tego rodzaju kontakt zmniejsza z reguły szybkość korozji jednego metalu i zwiększa korozję drugiego. Jeśli oba metale są mniej szlachetne od wodoru (cynk i żelazo), wówczas korodują one równocześnie, np.:



Suma ilości przekorodowanych metali musi być stechiometrycznie równa ilości tlenu zredukowanego w procesie katodowym (2b). Podobnie suma prądów anodowych jest równa sumie prądów katodowych (rys.1 – krzywe ciągłe). Punkt przecięcia sumarycznych krzywych polaryzacyjnych wyznacza potencjał korozyjny ( $E_{\text{kont}}$ ) oraz sumaryczny prąd korozyjny ( $I_{\text{kont}}$ ) w układzie kontaktowym. W wyniku zetknięcia się dwóch metali ustala się potencjał korozyjny różny od potencjałów korozyjnych nie kontaktujących się metali ( $E_A$ ,  $E_B$ ). W konsekwencji następuje zmiana szybkości korozji – prąd korozyjny metalu A maleje, natomiast szybkość korozji metalu B wzrasta.

W układach istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość korozji metali jest stosunek wielkości powierzchni stykających się metali. Ma to 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.2a). Powłoki wykonane z metali szlachetniejszych od niż metal podłoża noszą nazwę *powłok katodowych*.



Rys.2. 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 metal podłoża spełnia rolę katody, natomiast korozji ulega metal powłoki. 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*). Technikę tę stosuje się najczęściej do ochrony kadłubów okrętowych, zbiorników i rurociągów.

### Cel ćwiczenia:

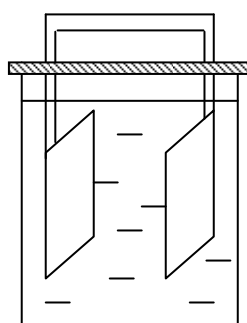
Celem ćwiczenia jest ustalenie wpływu kontaktów: Fe - Zn i Fe - Cu oraz stosunku wielkości powierzchni metali pozostających w kontakcie na szybkość korozji żelaza, cynku i miedzi w roztworze 3% względem NaCl i 0,1% względem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>3</sup>.

### Aparatura i odczynniki:

5 blaszek Fe - 4 cm x 5 cm	kolba miarowa 2 dm <sup>3</sup>
2 blaszki Fe - 2 cm x 1 cm	pipeta 2 cm <sup>3</sup>
3 blaszki Zn - 4 cm x 5 cm	9 zlewek 250 cm <sup>3</sup>
1 blaszka Zn - 2 cm x 1 cm	1 zlewka 100 cm <sup>3</sup>
3 blaszki Cu - 4 cm x 5 cm	9 uchwytów na próbki
1 blaszka Cu - 2 cm x 1 cm	papier ścierny
10% roztwór H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3% roztwór NaCl
alkohol skażony	

### Wykonanie ćwiczenia:

1. Przygotować roztwór 3% względem NaCl i 0,1% względem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. W tym celu do kolby miarowej na 2 dm<sup>3</sup> odmierzyć pipetą 20 cm<sup>3</sup> 10% roztworu wody utlenionej i uzupełnić do kreski 3% roztworem NaCl.
2. 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.
3. 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

4. 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).

<sup>3</sup> Wodę utlenioną stosuje się w celu przyspieszenia procesu korozji. W wyniku reakcji:  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  uzyskuje się znacznie wyższe stężenie utleniacza niż w przypadku tlenu rozpuszczonego w roztworze.

5. 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 obojętnych zawierających rozpuszczony tlen (omówić przypadek powłoki szczelnej i nieszczelnej).

Tabela 1

Wyniki pomiarów korozji kontaktowej z depolaryzacją tlenową 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														