

# OCHRONA PRZED KOROZJĄ

Opracowanie: Krystyna Moskwa, Bogusław Mazurkiewicz

## CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### 1. Sposoby ochrony przed korozją.

#### 1.1. Modyfikacja środowiska korozyjnego.

Modyfikacja polega na usuwaniu składników korozyjnych ze środowiska w którym pracują lub są magazynowane chronione wyroby. Jako przykłady zastosowania tej metody można wymienić:

- a) wyeliminowanie z wody tlenu (jako depolaryzatora) poprzez nasycenie azotem lub dodatek do wody substancji wiążących tlen
- b) zobojętnianie substancji kwaśnych w wodzie np. poprzez dodatek wapna
- c) usuwanie z wody soli za pomocą wymiennicy jonowych
- d) obniżenie wilgotności powietrza przez osuszanie lub podwyższanie temperatury w pomieszczeniu magazynowym
- e) usuwanie cząstek zanieczyszczeń stałych z powietrza lub wody przez filtrację.

#### 1.2. Zastosowanie inhibitorów.

Inhibitory są to substancje, które powodują zmniejszenie szybkości reakcji (w przeciwieństwie do katalizatorów). Inhibitorami korozji nazywamy więc substancje, które w środowisku korozyjnym powodują zmniejszenie szybkości korozji w wyniku zahamowania procesu anodowego i (lub) katodowego w ogniwach korozyjnych. Rozróżniamy:

- a) inhibitory anodowe hamujące anodowy proces roztwarzania metalu
- b) inhibitory katodowe hamujące katodowy proces depolaryzacji
- c) inhibitory organiczne anodowo - katodowe. Są to przeważnie inhibitory adsorpcyjne o działaniu podwójnym, co oznacza, że są one zdolne hamować równocześnie procesy anodowe i katodowe.

#### 1.3. Ochrona elektrochemiczna.

Metody ochrony elektrochemicznej polegają na zmianie potencjału elektrodowego metalu w celu zapobieżenia lub ograniczenia jego rozpuszczania. W zależności od kierunku przesuwania potencjału elektrodowego chronionego metalu do wartości niższych lub wyższych (do zakresu pasywnego) rozróżniamy metody ochrony katodowej i anodowej.

**a) ochrona katodowa** oznacza, że przedmiot poddany ochronie spełnia rolę katody w korozyjnym ogniwie galwanicznym. Potencjał elektrodowy chronionego metalu przesuwa się w kierunku dodatnich wartości, a więc rozpuszczanie (utlenianie) tego metalu jest ograniczone. Metal chroniony jest katodą, na której mogą zachodzić tylko reakcje redukcji. Rozróżnia się ochronę katodową galwaniczną i elektrolityczną.

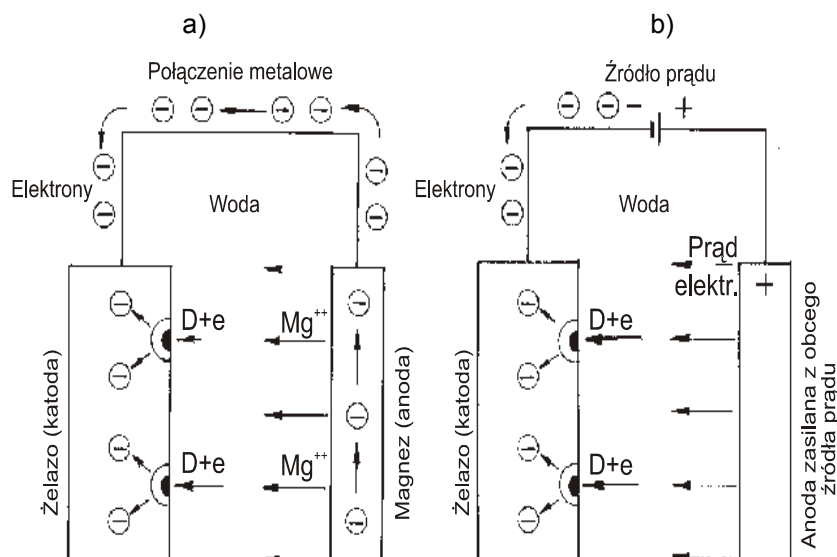
- galwaniczna ochrona katodowa zwana często protektorową zachodzi bez użycia zewnętrznego źródła prądu. Chroniony przedmiot jest katodą ogniwa galwanicznego, którego anodę stanowi celowo tracony metal mniej szlachetny (Mg, Zn, Al) zwany *protektorem*. Protektor rozpuszczając się zabezpiecza chroniony przedmiot. Protektorem może być powłoka na metalu chronionym (np. cynkowana stal) lub odpowiednio rozmieszczone płyty anodowe. Schematycznie proces ten przedstawiony jest na rys. 1a.

- w elektrolitycznej ochronie katodowej chroniony przedmiot jest katodą ogniwa zasilanego prądem stałym z zewnętrznego źródła prądu (prostownika). Pomocnicza anoda jest najczęściej wykonana z materiału nie ulegającemu roztwarzaniu (Pt, Pb, C, Ni). Rys. 4b przedstawia schematycznie tego typu ochronę.

**b) ochrona anodowa** stosowana jest głównie dla metali na których tworzą się warstewki pasywne. Zahamowanie korozji można uzyskać przez podwyższenie potencjału elektrodowego próbki do wartości w której powstanie termodynamicznie trwała faza. Na przykład dla żelaza jest nią tlenek żelaza na wyższym stopniu utlenienia. Zakłada się, że otrzymany tlenek wytwarza ciekłą, spoiwą i dobrze przylegającą do metalu warstwę. Ma ona własności półprzewodnika o małym przewodnictwie jonowym i dla jej zachowania (utrzymania pasywacji) wystarcza już tylko niewielki prąd dodatkowy. Podobnie jak w wyżej wymienionym przypadku rozróżnia się ochronę anodową galwaniczną lub elektrolityczną, zgodnie z charakterystyką:

- w galwanicznej ochronie anodowej stosuje się metale szlachetne (Pt, Pd, Ag, Cu) jako dodatki stopowe, tworzące katody lokalne w procesie korozji lub powłoki na metalach pasywujących się np. stal nierdzewna, Ti, Ta, Zr

- w elektrolitycznej ochronie anodowej zapewnia się dopływ prądu stałego ze źródła zewnętrznego przez katodę pomocniczą. Potencjał elektrodowy chronionego metalu (anoda) reguluje się za pomocą potencjostatu.



Rys. 1. Zasada ochrony katodowej przy pomocy: a) anody protektorowej, b) prądu zewnętrznego.

#### 1. 4. Powłoki metalowe.

Można tu stosować powłoki izolujące z metalu bardziej szlachetnego od metalu chronionego lub powłoki ekranujące z metalu mniej szlachetnego zapewniające ochronę katodową.

##### a) Powłoki izolujące.

Jeżeli założymy, że materiałem chronionym jest stal to przykładem powłok z metali bardziej szlachetnych są powłoki np. z Cu, Ni, Cr, Pb, Sn, Ag. W wodzie miękkiej nawet aluminium wykazuje bardziej dodatni potencjał elektrochemiczny (jest bardziej szlachetne) niż stal ze względu na powstawanie warstewki pasywnej, która decyduje o odporności korozyjnej metalu.

Powłoki z metali bardziej szlachetnych od metalu podłoża powinny być całkowicie szczelne. W przypadku występowania w powłoce porów lub rys sięgających podłoża metalu chronionego (anody) powstać może niebezpieczny układ elektrochemiczny. Powierzchnia anodowa jest bardzo mała w porównaniu z powierzchnią katodową co może doprowadzić do korozji lokalnej metalu konstrukcyjnego (chronionego). Powłoki metalowe wykonane z metali bardziej szlachetnych nazywane są *powłokami katodowymi*.

##### b) Powłoki ekranujące.

Pokrywanie metalem mniej szlachetnym niż metal chroniony oprócz ekranującego działania powłoki zapewnia ochronę katodową, gdyż powłoka z metalu mniej szlachetnego działa w charakterze anody jako protektor w stosunku do metalu chronionego. Powłoki takie nazywane są *powłokami anodowymi*. Najważniejszym z praktycznego punktu widzenia zastosowaniem anodowych powłok metalicznych jest cynkowanie, czyli pokrywanie stali powłoką cynkową.

Zdecydowana większość powłok metalowych nakładana jest albo przez zwykłe zanurzenie w stopionym metalu, zwane *pokrywaniem ogniowym*, albo *elektrolitycznie* z wodnego roztworu elektrolitu przez elektrolizę. W mniejszym stopniu stosuje się inne metody nakładania. Jedną z nich jest *metalizacja natryskowa* wykonana przy użyciu pistoletu, który jednocześnie topi i napyła metal w postaci drobnych cząsteczek na powlekaną powierzchnię. W niniejszym skrypcie szerzej zostanie omówiona elektrolityczna metoda nanoszenia powłok metalowych.

#### 1. 5. Powłoki nieorganiczne

- a) Emalie szkliste
- b) Powłoki tlenkowe
- c) Powłoki fosforanowe
- d) Powłoki chromianowe

#### 1. 6. Powłoki organiczne

Mają tu zastosowanie różnego rodzaju tworzywa polimerowe, farby wykazujące działanie inhibitujące (np. farby podkładowe przeciwrdzewne), oleje i smary z dodatkiem inhibitorów korozji, farby nawierzchniowe i in.

## 1. 7. Projektowanie a ochrona przed korozją.

Przy połączeniach elementów konstrukcyjnych wykonanych z różnych gatunków metali można już na etapie projektowania w znacznym stopniu ograniczyć korozję galwaniczną kontaktową przez zastosowanie materiałów izolacyjnych.

W przypadku połączeń spawanych, nitowanych, lutowanych i skręcanych złącze powinno być wykonane z materiału bardziej szlachetnego niż metal konstrukcyjny.

## 2. Galwanotechnika jako metoda otrzymywania powłok ochronnych.

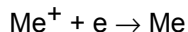
Pod pojęciem galwanotechnika określa się dział elektrochemii zajmujący się teorią i praktycznym zastosowaniem procesów zachodzących na elektrodach, a wymuszonych zewnętrzną różnicą potencjałów i związanych z przepływem prądu w ogniwie galwanicznym. Do procesów tych zaliczamy przede wszystkim elektrolityczne nakładanie powłok metalicznych, elektrolityczne trawienie metali, polerowanie, barwienie metali, metaloplastykę, powlekanie tworzyw sztucznych metalami, wytwarzanie proszków metalicznych, utlenianie (anodowanie) metali - głównie aluminium.

### 2.1. Zarys procesów elektrolizy.

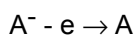
W omawianych dotychczas ogniwach galwanicznych, samorzutne reakcje utlenienia i redukcji zachodzące na elektrodach były źródłem energii elektrycznej dostarczanej w czasie pracy tych ogniw. Natomiast w procesie elektrolizy, reakcje redox zachodzące na elektrodach są wymuszone zewnętrzną różnicą potencjałów. Szybkość i rodzaj reakcji zależy od materiału elektrod katody i anody, rodzaju elektrolitu, oraz stosowanego napięcia między elektrodami.

Na przykład w roztworze elektrolitu MeA, w którym znajdują się dwie elektrody połączone ze źródłem prądu stałego, ruch jonów staje się uporządkowany. Kationy  $Me^+$  dążą do elektrody połączonej z ujemnym biegunem źródła prądu (**katoda**), natomiast aniony  $A^-$  dążą do elektrody połączonej z dodatnim biegunem źródła prądu (**anoda**). Na elektrodach zachodzą reakcje chemiczne:

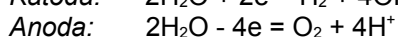
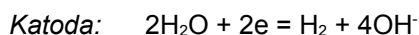
Na katodzie nastąpi przyłączenie elektronów przez dodatnie jony (kationy)  $Me^+$  (redukcja tych jonów) i tworzenie się atomów Me, wg reakcji:



Na anodzie natomiast, ujemne jony  $A^-$  oddają nadmiar swych elektronów (utleniają się):



W wodnych roztworach elektrolitów obok procesów zasadniczych (utleniania i redukcji jonów elektrolitu), zachodzi reakcja elektrolizy wody. Przebieg tego procesu jest następujący:



Ilość wydzielonych produktów na elektrodach jest związana z ilością elektryczności, jaka przepłynęła przez roztwór podczas elektrolizy. Zależności te określają prawa Faraday'a:

**I prawo Faraday'a.** Masa substancji wydzielonej na elektrodzie podczas elektrolizy jest proporcjonalna do natężenia prądu i czasu trwania elektrolizy:

$$m = k \cdot I \cdot t$$

m - masa substancji wydzielonej na elektrodzie [g]

k - współczynnik proporcjonalności nazwany równoważnikiem elektrochemicznym

I - natężenie prądu [A]

t - czas trwania elektrolizy [s]

I prawo Faraday'a można zapisać w podany wyżej sposób, gdy natężenie prądu jest stałe podczas elektrolizy. Jeśli natężenie prądu byłoby zmienne, iloczyn  $I \cdot t$  należy we wzorze zastąpić wartością ładunku Q, który przepłynął przez elektrolizer.

$$m = k \cdot Q$$

Jeżeli  $Q = 1$  kulomb,  $m = k$ , czyli k jest liczbowo równy masie substancji, która zostanie wydzielona na elektrodzie w wyniku przepływu ładunku 1 kulomba (C).

**II prawo Faraday'a.** Masy różnych substancji wydzielone przez jednakową ilość elektryczności są proporcjonalne do równoważników chemicznych tych substancji.

Doświadczalnie stwierdzono, że w celu wydzielenia 1 gramorównoważnika dowolnej substancji należy przez roztwór przepuścić 96 500 C elektryczności. Liczbę tą nazwano stałą Faraday'a. Wobec tego:

$$k = \frac{G}{F} = \frac{M}{nF}$$

G - gramorównoważnik substancji wydzielonej na elektrodzie

M - masa molowa wydzielonej substancji

n - ilość elektronów biorących udział w elementarnym procesie utleniania lub redukcji

F - stała Faraday'a

Obydwa prawa Faraday'a można zatem wyrazić wzorem:

$$m = \frac{G \cdot I \cdot t}{F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

## 2. 2. Galwaniczne metody nanoszenia powłok.

Z punktu widzenia użytkowego stosuje się oprócz powłok antykorozyjnych katodowych i anodowych, powłoki dekoracyjne złote, rodowe, palladowe, platynowe lub powłoki wielowarstwowe np. miedziano - niklowo - chromowe i inne. Technologie nanoszenia powłok pomimo, że znane od XIX wieku, są nadal doskonalone i stanowią przedmiot ochrony patentowej. Podręczniki podają zasadnicze typy kąpieli i warunki prowadzenia procesu. W konkretnym przypadku konieczne jest jednak indywidualne dopracowanie technologii.

### **Miedziowanie.**

Miedź, pierwiastek należący do grupy metali szlachetnych ze względu na wysoki potencjał elektrochemiczny jest bardziej odporna na korozję niż inne metale konstrukcyjne takie jak żelazo, cynk, aluminium.

Powłoki miedziowe podnoszą odporność korozyjną wyrobu jedynie przy zachowaniu ciągłości i szczelności warstewki. W innych przypadkach miedź staje się katodą w krótkozwartym ogniwie korozyjnym i przyspiesza korozję metalu pod powłoką. Powłoki miedziowe osadza się w celach dekoracyjnych jako samodzielne warstewki lub jako jedną z wielowarstwowej powłoki Cu-Ni-Cr.

Miedziowanie można wykonać na dwa sposoby:

- elektrolitycznie - stosuje się tu kąpiele siarczanowe i cyjankowe
- metodą bezprądową - przez zanurzenie metalu o niższym potencjale elektrochemicznym w roztworze soli miedzi(II). Reakcja rozpuszczania (utleniania) metalu mniej szlachetnego i osadzania się (redukcji) miedzi zachodzi samorzutnie.

### **Cynkowanie.**

Cynk jest szeroko stosowany jako metal na powłoki szczególnie na stali i żeliwie. Mimo, że jest metalem o niższej termodynamicznej stabilności od żelaza to jednak powłoka cynkowa posiada dobre własności ochronne. Efekt ochronny na żeliwie i stali spowodowany jest:

- ochroną protektorową - cynk jest anodą (protektorem) w ogniwie galwanicznym
- cynk posiada wysokie nad napięcie wydzielania wodoru w środowiskach obojętnych
- w środowisku atmosferycznym i w obecności CO<sub>2</sub> powierzchnia cynku pokrywa się pasywną warstewką węglanową
- w środowisku słabo alkalicznym wytwarza się pasywna warstewka Zn(OH)<sub>2</sub>.

Cynk jest więc metalem odpornym na korozję w środowiskach, których pH waha się w granicach 6 - 11. Poza tym obszarem ulega korozji w roztworach kwaśnych z utworzeniem jonów Zn<sup>2+</sup>, a w alkalicznych ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>. W przypadku uszkodzenia powłoki podłoże chronione jest protektorowo. Powłoki cynkowe otrzymuje się:

- metodą ogniową - przez zanurzenie chronionego metalu lub wyrobu w kąpiele stopionego cynku
- metodą galwaniczną - w procesie elektrolizy.

## PYTANIA KONTROLNE

1. Na czym polega modyfikacja środowiska korozyjnego?
2. Co to są inhibitory korozji?
3. Jakie są sposoby ochrony elektrochemicznej metali? Omówić ochronę katodową i anodową na dowolnych przykładach.
4. Z jakiego metalu powinny być wykonane połączenia konstrukcyjne dwóch różnych metali?
5. Podać treść praw elektrolizy Faraday'a.
6. Jakie są sposoby miedziowania? Omówić miedziowanie bezprądowe.
7. Dlaczego powłoka cynkowa chroni od korozji wyroby ze stali?

## Literatura:

1. Praca zbiorowa pod red. K. Moskwy: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii z elementami teorii i obliczeń dla mechaników, Skrypt AGH nr 1478 str. 142 – 154, Kraków 2000
2. Praca zbiorowa pod red. J. Banasia i W. Solarskiego: Chemia dla inżynierów, AGH OEN, Kraków 2000, rozdz. VII.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Ćw.1. Ochrona protektorowa

Sprzęt: - elektrody: Fe, Zn, Cu  
- papier ścierny

Odczynniki: - 0,1 M roztwór  $H_2SO_4$   
- roztwór  $K_3[Fe(CN)_6]$   
- alkohol etylowy

Celem ćwiczenia jest ilustracja zmiany szybkości korozji żelaza w kontakcie z miedzią oraz cynkiem. Jako wskaźnik ilości rozpuszczonego żelaza służy roztwór sześciocyjanożelazianu(III) potasu (żelazicyjanek potasowy). Odczynnik ten w reakcji z powstającymi podczas korozji żelaza jonami  $Fe^{+2}$  tworzy  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  o zabarwieniu błękitnym.

Opis ćwiczenia.

Elektrody oczyścić papierem ściernym i przemyć alkoholem. Do trzech probówek nalać po 2 - 4  $cm^3$  roztworu  $H_2SO_4$  z dodatkiem 2 - 3 kropli  $K_3[Fe(CN)_6]$ . W probówkach umieścić kolejno:

- blaszki żelazną
- blaszki żelazną zwartą z miedzią
- blaszki żelazną zwartą z cynkiem

Po czasie 3 min wyjąć metale z próbek i porównać intensywność zabarwienia roztworów. W którym przypadku szybkość korozji żelaza jest największa? W toku badania można także zaobserwować wydzielanie się gazu (wodoru) - na którym metalu zachodzi reakcja wydzielania wodoru i z jaką szybkością? Który metal jest protektorem w przypadku b) i c)?

### Ćw. 2. Cynkowanie elektrolityczne.

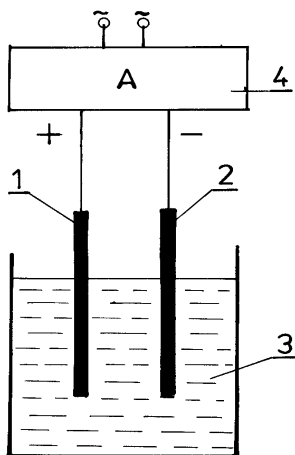
Sprzęt: - elektrody: stalowa i cynkowa  
- układ polaryzacyjny wg schematu  
- waga analityczna  
- mikroskop optyczny  
- papier ścierny  
- suszarka

Odczynniki: - roztwór do cynkowania  
- alkohol etylowy

Opis ćwiczenia

Powierzchnię blachy stalowej oczyścić do metalicznego połysku. Następnie przemyć wodą, odtłuścić alkoholem, wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej. Połączyć układ elektryczny wg schematu. Nalać do zlewki roztwór do cynkowania, zmierzyć powierzchnię blaszki stalowej. Sprawdzić poprawność połączeń, a następnie włączyć zasilacz prądu stałego, ustawiając wartość prądu tak, aby gęstość prądu wynosiła ok. 2  $A/dm^2$  powierzchni cynkowanej blaszki. Proces elektrolizy prowadzić w temp. 25 - 40°C przez 10 minut.

Po zakończeniu cynkowania rozłączyć układ. Przemyć elektrody w bieżącej i destylowanej wodzie, wysuszyć oraz ponownie zważyć elektrodę stalową. Należy pamiętać, aby porządnie wysuszyć ważoną elektrodę - aby nie ważyć zawartej w próbce wody. Roztwór zlać do naczynia na zużytą kąpiel.



Rys. 2.

Schemat układu do galwanicznego cynkowania żelaza.

- 1 - płytka cynkowa
- 2 - płytka stalowa
- 3 - kąpiel do cynkowania
- 4 - zasilacz regulowany prądu stałego

### Ćw. 3. Miedziowanie bezprądowe.

Sprzęt: - blaszki stalowe 3 szt.  
- mieszadło magnetyczne,  
- 3 zlewki  
- waga analityczna  
- papier ścierny  
- suszarka

Odczynniki: - roztwór do miedziowania  
- roztwór do trawienia – 18% HCl  
- stężony HNO<sub>3</sub>  
- alkohol etylowy

Opis ćwiczenia.

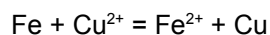
Blaszkę (a) oczyścić papierem ściernym do uzyskania metalicznego połysku. Blaszkę (b) i (c) wytrawić w stęż. HNO<sub>3</sub>. Blaszkę (c) dodatkowo aktywować w roztworze HCl do momentu wydzielania bąbelków wodoru. Wszystkie blaszki przemyć bieżącą wodą, następnie alkoholem. Blaszkę (c) wysuszyć suszarką i zważyć na wadze analitycznej. Wszystkie próbki zawiesić na nitce teflonowej w zlewce wypełnionej do połowy roztworem do miedziowania i włączyć mieszanie. Proces miedziowania prowadzić :

dla blaszki (a) – przez 1 min

dla blaszki (b) – przez 3 min

dla blaszki (c) – przez 5 min

Po określonym czasie próbki wyciągnąć, przemyć bieżącą wodą, alkoholem, wysuszyć. Zważyć ponownie próbkę (c). Porównać jakość osadzonej warstwy miedzi. Obliczyć ilość miedzi wydzielonej na blaszce (c) z przyrostu masy próbki. W obliczeniach należy uwzględnić fakt, że podczas wydzielania 1 mola miedzi (tj. 64g Cu) rozpuszcza się (utlenia) 1 mol żelaza (tj. 56g Fe) zgodnie z reakcją:



Przyrost masy próbki o 8g ( $\Delta m = 64g - 56g$ ) odpowiada zatem wydzieleniu się na próbce 64g miedzi.

20..../...	Nazwisko, imię:	Zaliczenie
Wydz.		
Gr.	Temat: <b>OCHRONA PRZED KOROZJĄ</b>	

### Ćw. 1. Ochrona protektorowa

- Na podstawie zabarwienia roztworu określić w którym przypadku szybkość korozji żelaza jest największa?
- W toku badania można także zaobserwować wydzielanie się gazu (wodoru) - na którym metalu zachodzi reakcja wydzielania wodoru i z jaką szybkością?
- Który metal jest protektorem w przypadku b) i c)?

metale	intensywność barwy	szybkość korozji	wydzielanie wodoru	protektor
<b>Fe</b>				
<b>Fe – Zn</b>				
<b>Fe – Cu</b>				

### Ćw. 2. Cynkowanie elektrolityczne

- Obliczyć teoretyczny przyrost masy cynku na pręcie stalowym po cynkowaniu ze wzoru:

$$m_{Zn} = k \cdot I \cdot t = \dots\dots\dots$$

gdzie:  $k = 1,22$  [g/Ah]

$I$  – natężenie prądu [A]

$t$  – czas cynkowania [h]

- Obliczyć wydajność prądową procesu cynkowania w % jako stosunek przyrostu masy próbki cynkowanej do teoretycznej ilości wydzielonego cynku obliczonej z I prawa Faradaya'a.

$$W = (\Delta m / m_{Zn}) 100\% = \dots\dots\dots$$

Wymiary elektrody [dm]	Powierzchnia elektrody <b>s</b> [dm <sup>2</sup> ]	Czas cynkowania <b>t</b> [h]	Natężenie prądu <b>I</b> [A]	Masa przed cynkowaniem <b>m<sub>1</sub></b> [g]	Masa po cynkowaniu <b>m<sub>2</sub></b> [g]	Zmiana masy <b>Δ m</b> [g]	<b>m<sub>Zn</sub></b> obl. z prawa Faradaya [g]	Wydajność procesu <b>W</b> [%]
d =								
h =								

### Ćw. 3. Miedziowanie bezprądowe

- Określić wizualnie jakość osadzonej warstwy miedzi:

próbka	przygotowanie	czas miedziowania	wygląd warstwy
<b>(a)</b>	oczyszczenie papierem ściernym	1min	
<b>(b)</b>		3 min	
<b>(c)</b>		5min	



- Obliczyć ilość miedzi wydzielonej na próbce (c) (obliczenia zapisać pod tabelą)

masa próbki przed miedziowaniem $m_1$ [g]	masa próbki po miedziowaniu $m_2$ [g]	zmiana masy $\Delta m$ [g]	masa wydzielonej miedzi $m_{Cu}$ [g]