

## Pracownia z Elektrochemii dla II cyklu kierunków chemicznych UŁ

### Ćwiczenie 2 – Badanie efektywności działania inhibitora korozji metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS)

#### Wprowadzenie

**Inhibitory korozji** są to substancje, które wprowadzone w niewielkich ilościach do środowiska korozyjnego powodują znaczne zmniejszenie szybkości korozji metalu znajdującemu się w tym środowisku. Ze względu na elektrochemiczny mechanizm działania inhibitorów, można je podzielić na trzy następujące grupy:

1. **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. Do tej grupy inhibitorów zalicza się
  - a. **absorbenty tlenu** - związki zmniejszające zawartość tlenu w roztworze, osłabiające korozję zachodzącą z depolaryzacją tlenową, np.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,
  - b. **inhibitory osłaniające** - związki nieorganiczne posiadające zdolność tworzenia na katodzie nierozpuszczalnych osadów (wodorotlenków lub węglanów); w przypadku korodującego żelaza mogą to być np.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,
  - c. **inhibitory katodowe podwyższające nad napięcie procesu katodowego** - kationy soli niektórych metali ciężkich np.  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , które redukują się na katodzie do metalu zwiększając w ten sposób nad napięcie katodowego procesu depolaryzacji wodorowej.
2. **inhibitory anodowe** - zwiększają polaryzację anodową metalu przesuwając w ten sposób potencjał korozyjny w kierunku dodatnim. Do grupy tej zalicza się związki chemiczne o działaniu utleniającym (pasywatory) lub kryjącym.
  - a. **pasywatory** - zmieniają reakcję anodową z procesu rozpuszczania metalu do reakcji tworzenia się na jego powierzchni warstwy tlenków. Skuteczność działania pasywatorów jest większa w środowiskach obojętnych i zasadowych, zaś przy dobrym natlenieniu środowiska nawet w roztworach lekko kwaśnych (pH ok. 4-5). Jako pasywatory stosuje się azotany i chromiany.
  - b. **inhibitory kryjące** - czynną grupę tych związków jest z reguły anion: aniony migrują do powierzchni metalu i w sprzyjających warunkach pasywują ją, często przy współdziałaniu rozpuszczonego tlenu. Inhibitory kryjące są substancjami alkalicznymi o działaniu buforowym np.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fosforany, krzemiany. W ochronie żelaza i stali w układach wodnych działają skutecznie przy pH zbliżonym do obojętnego.
3. **inhibitory o działaniu mieszanym** - wpływają równocześnie na katodowe i anodowe reakcje korozyjne. Mieszane działanie inhibitujące wykazuje szereg związków organicznych zawierających grupy polarne ( np.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{S}$ ,  $=\text{O}$  ) warunkujące chemisorpcję inhibitora na powierzchni metalu. Oddziaływanie tych związków na

proces anodowy i katodowy wynika bowiem z ich adsorpcji na całej powierzchni metalu stykającego się ze środowiskiem zawierającym inhibitor.

### **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 skutkuje wzrostem szybkości korozji, natomiast dopiero po przekroczeniu pewnego granicznego stężenia inhibitora obserwuje się gwałtowne zmniejszenie szybkości korozji. 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 skutkować zwiększeniem szybkości 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.

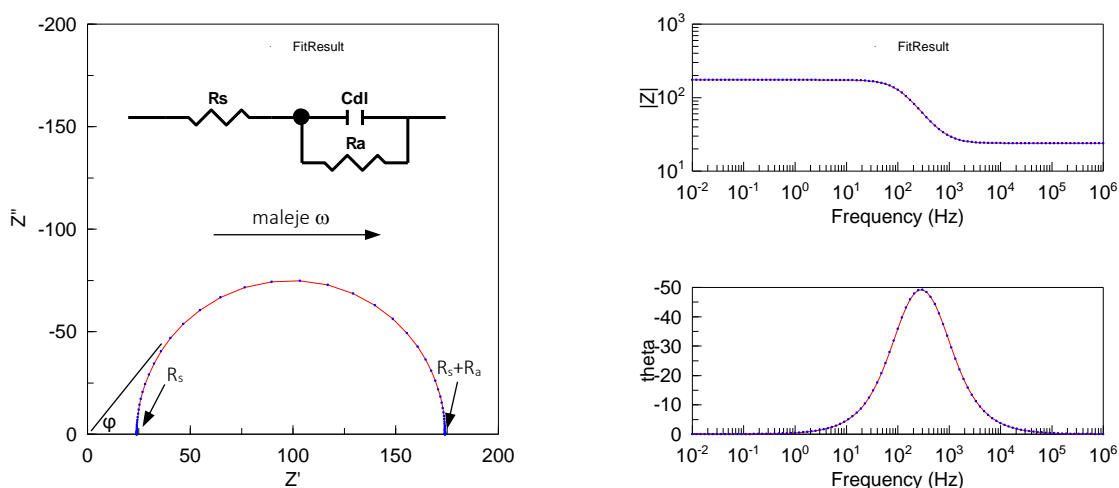
### **Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS)**

Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS) jest metodą stosowaną do badania wielu procesów, w tym procesów korozyjnych. W technice tej przykładą się do badanej elektrody niewielki sygnał napięcia zmiennego (sinusoidalnego) i rejestruje odpowiedź prądową. Amplituda napięcia przemiennego powinna być na tyle mała (np. 10 mV), aby odcinek krzywej polaryzacji, na którym zachodzą pojedyncze zmiany potencjału badanej elektrody, można było

z dostatecznym przybliżeniem uznać za liniowy. Jeżeli proces elektrodowy jest badany przy potencjale różnym od potencjału równowagi elektrody, niezbędna jest jednoczesna polaryzacja napięciem stałym. W wyniku modulacji przyłożonego napięcia stałego napięciem przemiennym potencjał elektrody oscyluje wokół stałej wartości. Zależność między przyłożonym potencjałem i przepływającym prądem nazywamy **impedancją (Z)**. Tak, jak opór dla obwodu prądu stałego, tak impedancja jest miarą zdolności układu do oporu przeciwko przepływowi prądu zmiennego. Wartość  $|Z|$  jest nazywana modułem impedancji.

Urządzenie pomiarowe, np. analizator FRA (*Frequency Response Analyzer*), przetwarza sygnał uzyskany przy różnych częstotliwościach na widmo impedancyjne. Dane uzyskane podczas pomiarów spektroskopii impedancyjnej mogą być przedstawione w formie diagramu Bode lub Nyquista. Diagram Bode przedstawia zależność parametrów impedancji w funkcji częstotliwości, najczęściej jest to wykres  $\log|Z| = f[\log(f)]$  i  $\varphi = f[\log(f)]$ . Z kolei diagram Nyquista jest to wykres zależności części urojonej impedancji od części rzeczywistej impedancji  $Z'' = f(Z')$  dla różnych wartości częstotliwości kątowej.

Na Rys. 1. pokazano najprostsze widmo impedancyjne (w notacji Nyquista) dla układu z reakcją elektrochemiczną, której szybkość określona jest przez reakcję elektrodową.



Rys. 1. Widmo impedancyjne i odpowiadający mu elektryczny obwód zastępczy

W przypadku takiej reakcji na diagramie Nyquista widoczny jest półokrąg rozpoczynający się od wartości  $R_s$ , która jest równa oporności elektrolitu, a kończący się przy wartości  $R_s + R_a$ , gdzie  $R_a$  jest opornością aktywacyjną, czyli oporem polaryzacyjnym. Najwyżej położony punkt półokręgu odpowiada prędkości kątowej  $\omega = 1/(C_{dl} + R_a)$ , skąd można obliczyć wartość  $C_{dl}$ . Z wykresu Bodego można wyznaczyć wartość pojemności warstwy, natomiast nie można określić oporu elektrolitu, ponieważ impedancja powłoki jest zazwyczaj wyższa od oporu elektrolitu. Z krzywych otrzymanych w wyniku pomiarów techniką impedancyjną można ponadto wyznaczyć współczynniki przejścia dla reakcji elektronowej, etapowość procesu, współczynnik szybkości reakcji, a także stwierdzić, czy przebieg procesu jest zdeterminowany szybkością reakcji przejścia, czy prędkością dyfuzji substancji aktywnej z roztworu.

W praktyce wiele procesów zamiast elementem kondensatora przybliża się elementem matematycznym CPE. **Element stalofazowy (CPE – Constant Phase Element)** to element związany z dyfuzją i niedoskonałością powierzchni. Impedancja elementu CPE opisana jest ogólnym równaniem:

$$Z_{CPE} = \frac{I}{T(j\omega)^n}$$

gdzie: T oznacza stałą wyrażoną w ( $F \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$ ), a n to współczynnik niedoskonałości elementu i zawiera się w przedziale (-1,1). Przy tym gdy  $n \rightarrow 1$ , to element CPE przypomina coraz bardziej idealny kondensator ( $n = 1$ ), gdy  $n \rightarrow 0$ , to element przyjmuje cechy idealnego opornika ( $n = 0$ ),  $n \rightarrow -1$  element staje się podobny do idealnej cewki ( $n = -1$ ), a dla  $n = 0,5$ , CPE reprezentuje impedancję Warburga

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zastosowanie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej do zbadania efektywności działania inhibitorów w procesie roztwarzania stali węglowej, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu wartości pH środowiska korozyjnego oraz stężenia inhibitora.

### Przyrządy i sprzęt laboratoryjny

Pomiary zostaną wykonane przy użyciu potencjostatu PalmSens4 sterowanego oprogramowaniem PSTrace v. 5.6. Trójelektrodowe naczynko pomiarowe zawiera: platynę (elektroda pomocnicza), elektrodę kalomelową (elektroda odniesienia), oraz elektrodę ze stali węglowej o powierzchni  $0.018 \text{ cm}^2$  (elektroda robocza).

Do wykonania ćwiczenia niezbędny ponadto będzie papier ścierny, pipety, duża zlewka (na zlewki), cylinder miarowy, tryskawka z wodą destylowaną.

**Odczynniki chemiczne:** wodny roztwór  $H_2SO_4$  o stężeniach:  $0.05 \text{ mol/dm}^3$ ;  $0.1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $1.0 \text{ mol/dm}^3$ ; roztwory: mocznika, tiomocznika,  $K_2Cr_2O_7$  i  $NaNO_2$  o stężeniu  $1.0 \text{ g/dm}^3$  każdy.

### Wykonanie ćwiczenia

Wykonanie ćwiczenia polega na zarejestrowaniu charakterystyk impedancyjnych dla stali węglowej w różnych roztworach.

W pierwszej części ćwiczenia należy zarejestrować charakterystyki impedancyjne w roztworach kwasu siarkowego (VI) o trzech różnych stężeniach ( $0.05 \text{ mol/dm}^3$ ;  $0.1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $1.0 \text{ mol/dm}^3$ ). **Uwaga:** roztwory kwasów są wspólne dla ćwiczenia 1 i 2.

W drugiej części ćwiczenia należy zarejestrować charakterystyki impedancyjne w roztworze kwasu siarkowego (VI) o stężeniu  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  z dodatkiem roztworu substancji o

potencjalnym działaniu inhibitującym (mocznika, tiomocznika, dichromianu potasu oraz azotanu (III) sodu o jednakowym stężeniu  $1.0 \text{ g/dm}^3$ ).

W trzeciej części ćwiczenia należy zarejestrować charakterystyki impedancyjne w roztworze kwasu siarkowego (VI) o stężeniu  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  z różnymi dodatkami (0.5 ml, 1.0 ml, 2.0 ml) roztworu dichromianu potasu i analogicznie z dodatkiem mocznika.

W celu wykonania pomiarów impedancyjnych należy:

1. Włączyć aparaturę pomiarową.
2. Połączyć program PSTrace z potencjostatem (CONNECT)
3. Uruchomić tryb pomiarowy: CORROSION MODE
4. Z użyciem techniki "IMPEDANCE SPECTROSCOPY" wykonać pomiar charakterystyk impedancyjnych w potencjale równowagowym OCP w zakresie częstotliwości 10000-0.5 Hz przy sygnale wzbudzającym 10 mV. W tym celu w zakładce "IMPEDANCE SPECTROSCOPY SETTINGS" należy ustawić następujące parametry pomiaru:  
T equilibration: 0V  
Scan type: Fixed Potential  
E dc: 0.0V  
E ac: 0.01V  
Frequency type: Scan  
N frequencies – rozwinąć pole "edit" i wpisać 43 a następnie "Generate List"  
Max. frequency: 10000Hz  
Min. frequency: 0.5Hz  
**Uwaga!** zaznaczyć opcje  
✓ Measure vs OCP  
✓ E dc versus OCP  
t max. OCP: 100s  
stability criterion: 0.1mV/s
5. Napełnić naczynko pomiarowe roztworem pomiarowym (pojemność naczynka 28 ml).
6. W naczynku umieścić pokrywę wraz z elektrodą pomocniczą. W jednym z otworów umieścić elektrodę odniesienia, a w centralnym otworze umieścić elektrodę badaną, po uprzednim oczyszczeniu na papierze ściernym, opłukaniu wodą destylowaną i osuszeniu.
7. Włączyć START, a po zakończeniu pomiaru zapisać uzyskany wynik w odpowiednim folderze.
8. Rozmontować układ pomiarowy, roztwór pomiarowy wyłączyć, oczyścić elektrodę roboczą na papierze ściernym, opłukać wodą destylowaną i osuszyć
9. W analogiczny sposób powtórzyć pomiary dla pozostałych roztworów zgodnie z informacją podaną na początku opisu wykonania ćwiczenia. **Uwaga: w części drugiej i trzeciej części ćwiczenia pamiętać, aby sumaryczna objętość roztworu nie przekroczyła 28 ml. Roztwory z dodatkami potencjalnych inhibitorów należy dobrze wymieszać przed zanurzeniem elektrody roboczej.**

**Warunkiem poprawnego wykonania ćwiczenia jest dokładne odświeżanie powierzchni elektrody badanej pomiędzy pomiarami.**

### Opracowanie ćwiczenia

1. Dla każdej z części ćwiczenia sporządzić wykresy Nyquista i Bode z uzyskanych danych impedancyjnych i umieścić je w sprawozdaniu. Na wykresach zaznaczyć  $\omega_{\max}$  i  $\omega_{\min}$ .
2. Wykonać analizę uzyskanych danych impedancyjnych w programie PSTrace. Dobrać odpowiednie zastępcze obwody elektryczne, wyznaczyć ich parametry oraz podać ich znaczenie fizykochemiczne.
3. Wartości oporu  $R_p$  dla stali węglowej w kwasie siarkowym (VI) w zależności od jego stężenia (VI) uzyskane z pomiarów impedancyjnych w części pierwszej ćwiczenia porównać z wartościami tego parametru uzyskanymi na Pracowni Elektrochemicznej w ćwiczeniu nr 1 (*Wyznaczanie parametrów korozyjnych stali węglowej z pomiarów elektrochemicznych*).
4. Na podstawie wartości parametru  $R_p$  uzyskanego z charakterystyk impedancyjnych dla stali węglowej w kwasie siarkowym (VI) z dodatkiem różnych substancji o potencjalnym działaniu inhibitującym (część druga ćwiczenia) należy określić inhibicyjne działanie poszczególnych substancji w środowisku kwaśnym i uszeregować je według wzrastającego działania inhibitującego.
5. Na podstawie wartości parametru  $R_p$  uzyskanego z charakterystyk impedancyjnych dla stali węglowej w kwasie siarkowym (VI) z dodatkiem różnych ilości jonów dichromianowych oraz mocznika (część trzecia ćwiczenia) należy określić ich działanie inhibicyjne tych substancji w zależności od ich stężenia.
6. Przeprowadzić dyskusję uzyskanych wyników.

### BHP

**Zagrożenie:** kwas siarkowy (VI)

**Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:**

H290 Może powodować korozję metali.

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

### Środki ostrożności

Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy.

### Reagowanie

W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.



**Zagrożenie:** dichromian potasu

**Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:**

H340 Może powodować wady genetyczne.

H350 Może powodować raka.

H360FD Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.

H272 Może intensyfikować pożar; utleniacz.

H301 Działa toksycznie po połknięciu.

H312 Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą.

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H330 Wdychanie grozi śmiercią.

H334 Może powodować objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H372 Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

**Środki ostrożności**

Przed użyciem zapoznać się ze specjalnymi środkami ostrożności.

Zastosować wszelkie środki ostrożności w celu uniknięcia mieszania z innymi materiałami zapalnymi, związki metali ciężkich, kwasy i zasady.

Unikać uwolnienia do środowiska.

Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy

**Reagowanie**

W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: wypłukać usta. NIE wywoływać wymiotów.

W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ: Umyć dużą ilością wody z mydłem.

W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO DRÓG ODDECHOWYCH: wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić warunki do odpoczynku w pozycji umożliwiającej swobodne oddychanie.

W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

W PRZYPADKU narażenia lub styczości: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUCÍ lub z lekarzem.

**Zagrożenie:** tiomocznik

**Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:**

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H361d Podejrzewa się, że działa szkodliwie na dziecko w łonie matki.

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

**Środki ostrożności**

Unikać uwolnienia do środowiska..

**Reagowanie**

W PRZYPADKU narażenia lub styczości: Zasięgnąć porady/ zgłosić się pod opiekę lekarza

**Zagrożenie:** azotan(III) sodu

**Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:**

H272 Może intensyfikować pożar; utleniacz

H301 Działa toksycznie po połknięciu

H400 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne

**Środki ostrożności**

Przechowywać z dala od źródeł ciepła, iskrzenia, otwartego ognia, gorących powierzchni. Palenie wzbronione.

Nie jeść, nie pić i nie palić podczas używania produktu.

Unikać uwolnienia do środowiska..

**Reagowanie**

W PRZYPADKU POŁKNIĘCIA: Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUCÍ/lekarzem.