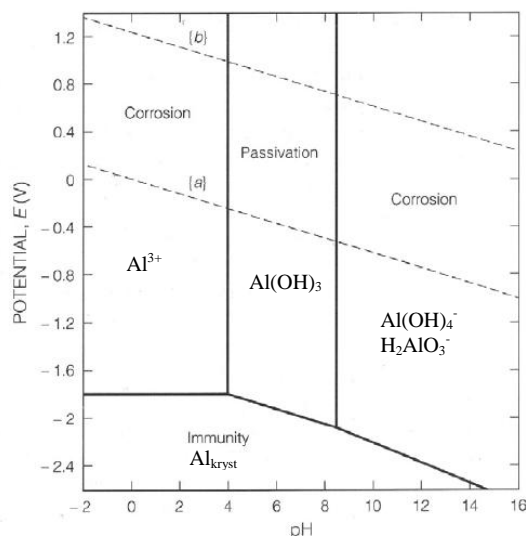


Podstawy elektrochemii i korozji Ćwiczenie 5

Korozja

Diagramy Pourbaix. Krzywe polaryzacyjne. Wyznaczanie parametrów procesów korozji.

O zachowaniu metalu w środowisku korozyjnym (jego odporności, korozji lub pasywności) decyduje rodzaj elektrochemicznych reakcji utleniania, którym ulega metal. Rodzaj reakcji korozyjnych metalu zależy przede wszystkim od potencjału metalu w danym roztworze korozyjnym i pH tego roztworu. Do określenia zachowania korozyjnego metali wykorzystywane są wykresy E-pH (diagramy Pourbaix), które w układzie współrzędnych: potencjał metalu E i pH roztworu korozyjnego określają obszary występowania różnych form metalu: metalicznej, jonowych i tlenkowych / wodorotlenkowych. Tym samym diagramy Pourbaix są ilustracją trzech różnych obszarów: obszaru odporności, obszaru korozji i obszaru pasywności metali w środowiskach o różnych wartościach pH. Ocena wykresów E-pH jest skuteczną metodą przewidywania przebiegu procesów korozji metali w środowisku wodnym. Jako przykład, na Rys. 1, przedstawiono wykres Pourbaix dla układu glin/woda.

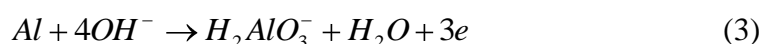
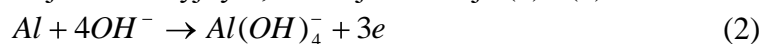


Rys.1. Diagram Pourbaix dla układu Al/H₂O

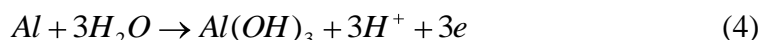
Przy bardzo niskich potencjałach w prawie całym zakresie pH (w dolnej części wykresu) glin jest trwały w formie metalicznej. To oznacza brak reakcji utleniania tego metalu. W tym obszarze, który jest obszarem odporności, glin nie ulega korozji elektrochemicznej. Przy wyższych potencjałach w roztworach silnie kwaśnych (o niskim pH) trwałą formą glinu są jego jony Al^{3+} . W tych warunkach glin będzie ulegał reakcjom korozyjnym, takim jak reakcja (1). To jest obszar korozji glinu.



Również w roztworach zasadowych glin może ulegać korozji. Przy wyższych potencjałach w roztworach o pH powyżej 8 trwałą formą glinu są jony $Al(OH)_4^-$ oraz $H_2AlO_3^-$. W tych warunkach glin będzie ulegał reakcjom korozyjnym, takim jak reakcje (2) i (3).



W roztworach o pH 4-8 w zakresie wyższych potencjałów jest obszar trwałości wodorotlenku glinu $Al(OH)_3$. W tych warunkach glin będzie utleniać się do wodorotlenku, na przykład wg reakcji (4).



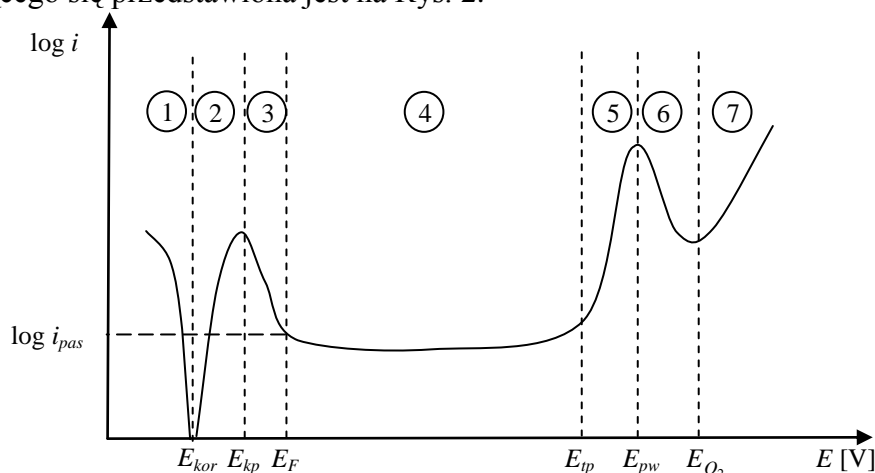
Powstający wodorotlenek tworzy warstwę pasywną na powierzchni glinu. To jest obszar pasywności glinu, a więc znikomej szybkości jego korozji.

Na diagramach Pourbaix zaznaczony jest również obszar trwałości termodynamicznej rozpuszczalnika - wody. Obszar ten znajduje się pomiędzy linią wodoru (a) a linią tlenu (b) - patrz Rys. 1. Poniżej linii (a) woda jest nietrwała i ulega redukcji z wydzielaniem wodoru. Z kolei powyżej linii (b) woda jest również termodynamicznie nietrwała i ulega utlenieniu z wydzielaniem tlenu. Pomiędzy liniami (a) i (b) woda jest trwała i każda cząsteczka gazowego wodoru rozpuszczona w roztworze jest utleniana do wody lub jonów wodorowych, natomiast cząsteczki rozpuszczonego tlenu redukowane są do wody.

Diagramy Pourbaix należy traktować jako schematy wskazujące, które reakcje są teoretycznie możliwe, a które są teoretycznie niemożliwe przy różnych wartościach potencjału elektrodowego i pH roztworu. Należy jednak pamiętać, że wykresy te nie przekazują żadnych informacji o szybkości reakcji i przejściu danej formy z jednej stabilnej fazy do drugiej.

Inną metodą oceny zachowania korozyjnego materiału jest analiza krzywych polaryzacyjnych. Krzywą polaryzacyjną nazywamy zależność graficzną pomiędzy gęstością prądu na elektrodzie (j) (lub logarytmem gęstości prądu $\log j$) a potencjałem tej elektrody (E). W zależności od metodyki i parametrów doświadczalnych stosowanych przy pomiarze krzywych polaryzacji, charakterystyki te można podzielić na kilka rodzajów: potencjodynamiczne, galwanokinetyczne, potencjostatyczne, galwanostatyczne. **W praktyce najczęściej stosowane są charakterystyki potencjodynamiczne.** Pomiar takiej charakterystyki polega na zmianie potencjału elektrody w czasie (tzn. jej polaryzacji) zgodnie z zadanym programem, i rejestracji wartości prądu w funkcji potencjału $i=f(E)$. Pomiar krzywych polaryzacyjnych wykonuje się w układzie trójelektrodowym.

Rejestrując krzywe polaryzacyjne w szerokim zakresie anodowym możliwe jest wyznaczenie zakresów potencjałowych odpowiadających m.in. aktywnemu roztwarzaniu się metalu (korozji) czy też jego pasywacji. Typowa pełna krzywa polaryzacji dla metalu pasywującego się przedstawiona jest na Rys. 2.



Rys. 2. Charakterystyka potencjodynamiczna (w układzie półlogarytmicznym) dla metalu ulegającego pasywacji: 1 - obszar odporności, 2 - obszar aktywnego roztwarzania, 3 - pasywacja, 4 - obszar pasywny, 5 - transpasywacja, 6 - wtórna pasywacja, 7 - wydzielanie tlenu

Poniżej potencjału korozyjnego E_{kor} metal jest odporny korozyjnie. Powyżej tego potencjału zaczyna się proces utleniania metalu i początkowo produkt tej reakcji jest rozpuszczalny. Jest to zakres aktywny, spełniona jest w nim zależność Tafela. Gdy potencjał osiąga pewną wartość potencjału krytycznego pasywacji E_{kp} , szybkość rozpuszczania gwałtownie spada do wartości określonej gęstością prądu pasywacji i_{pas} . W tym zakresie metal zaczyna ulegać pasywacji. Podczas tego procesu na powierzchni metalu pojawiają się produkty utleniania i powstaje warstewka tlenkowa. O stanie pasywnym mówi się wówczas gdy, mierzony prąd osiągnie wartość minimalną (po osiągnięciu tzw. potencjału Fladego E_F zbliżonego do potencjału tworzenia tlenku). Obszar pasywny kończy się wraz z osiągnięciem przez powierzchnię próbki potencjału transpasywacji E_{tp} , powyżej którego ponownie rozpoczyna się szybkie roztwarzanie metalu lub stopu związane z dalszym utlenieniem kationów metali tworzących warstwę pasywną. Proces ten prowadzić może do utworzenia warstwy tlenkowej zawierającej metale na wyższym stopniu utlenienia lub do całkowitego rozpuszczenia warstwy pasywnej (tj. przejścia jonów metalu do roztworu w postaci anionów tlenowych o wysokich stopniach utlenienia). W przypadku jeszcze silniejszej polaryzacji pojawia się zakres wtórnej pasywacji i obserwuje się wydzielanie tlenu.

Wielu istotnych informacji o procesie korozyjnym zachodzącym w układzie metal-roztwór korozyjny dostarczają krzywe polaryzacji katodowej i anodowej rejestrowane ± 0.25 V wokół potencjału korozyjnego. W tym zakresie potencjałów spełnione jest równanie Tafela, które dla procesów katodowych ma postać:

$$\eta_{kat} = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j_0 - \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log j \quad (5)$$

natomiast dla procesów anodowych:

$$\eta_{anod} = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)zF} \log j \quad (6)$$

gdzie: η - nadpotencjał ($\eta = E - E^0$)
 R - stała gazowa ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 T - temperatura [K]
 α - katodowy współczynnik przejścia
 z - ilość wymienianych elektronów
 F - stała Faradaya ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 j_0 - gęstość prądu wymiany [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]
 j - gęstość prądu [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]

Równanie Tafela można zapisać również w postaci ogólnej:

$$\eta = a + b \log |j| \quad (7)$$

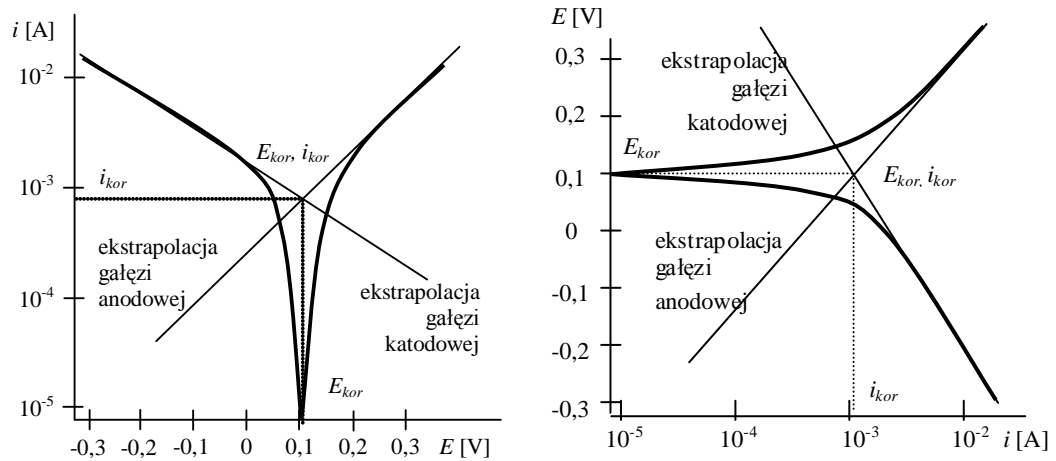
gdzie: a - stała, która dla $\eta=0$ wyznacza wartość gęstości prądu wymiany;
 b - stała Tafela, współczynnik kierunkowy linii polaryzacji [V].

Taka postać równania Tafela jasno pokazuje, że istnieje liniowa zależność pomiędzy logarytmem gęstości prądu a nadpotencjałem. Ekstrapolując te linie do wartości $\eta=0$ otrzymuje się $\log j_0$, a z ich nachylenia można wyznaczyć współczynnik przeniesienia elektronu α . Równanie Tafela spełnione jest przy dużych wartościach nadpotencjału (50-70 mV).

Równanie Tafela zapisywane jest również w postaci równania (8)

$$E = a + b \log |j| \quad (8)$$

Taka postać równania Tafela jest stosowana w przypadku reakcji przejścia o charakterze nieodwracalnym, kiedy nie jest znana wartość potencjału E^0 , a tym samym niemożliwe jest określenie wartości nadpotencjału.



Rys. 3. Przykładowy wykres Tafela przedstawiony w dwóch wersjach spotykanych w literaturze oraz sposób ekstrapolacji odcinków prostoliniowych

W badaniach korozyjnych metoda ekstrapolacji prostych Tafela wykorzystywana jest głównie do wyznaczania wartości prądu korozyjnego i_{kor} , aby następnie obliczyć szybkość zachodzącej korozji. Metoda ta pozwala uzyskać wartość prądu korozyjnego w sposób bezpośredni (Rys. 3) lub pośredni – na podstawie wyznaczonych wartości współczynników Tafela (b_a i b_c). Do pośredniego wyznaczenia wartości prądu korozyjnego wykorzystuje się przekształconą postać zależności Sterna-Geary'ego:

$$i_{cor} = \frac{b_a b_k}{2,3 \left(\frac{b_a}{b_k} + b_k \right) R_p} \quad (9)$$

gdzie b_a i b_k są nachyleniami odpowiednio anodowego i katodowego odcinka Tafela [$V \cdot \text{dec}^{-1}$], a wielkość R_p jest oporem polaryzacyjnym przy potencjale korozyjnym [$\Omega \cdot \text{cm}^2$].

Wartość oporu polaryzacyjnego R_p wyznaczana jest jako odwrotność współczynnika nachylenia odcinka prostoliniowego zależności $j=f(\eta)$ lub $j=f(E)$ zarejestrowanej przy bardzo małej wartości nadpotencjału (± 20 mV od potencjału korozyjnego).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} = \frac{RT}{Fj_0} \quad (10)$$

Przy braku znajomości wartości współczynników Tafela lub gdy nie można ich wyznaczyć na podstawie danych doświadczalnych, wartość prądu korozyjnego można oszacować z przybliżonego równania Sterna-Geary'ego (10), przy założeniu, że $b_a = b_k = 0,12$ $V \cdot \text{dec}^{-1}$.

$$i_{cor} = \frac{0,026}{R_p} \quad (11)$$

Zastosowanie metody ekstrapolacji prostych Tafela ograniczone jest do układów korozyjnych, w których nie występują czynniki zniekształcające przebieg wykresu Tafela, takie jak: nadmierna polaryzacja stężeniowa, większa liczba procesów redukcji i utlenienia, efekty adsorpcyjne czy obecność obszarów pasywnych.

Miarą intensywności procesu korozyjnego jest masowa szybkość korozji r_{cor} , która wyraża ubytek 1 grama metalu na metr kwadratowy w ciągu 1 doby. Masową szybkość korozji, która wyrażona jest wzorem (12) wyznacza się z pomiarów grawimetrycznych.

$$r_{cor} = \frac{\Delta m}{St} \quad (12)$$

gdzie: r_{cor} - masowa szybkość korozji [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{doba}^{-1}$]

Δm - ubytek masy metalu wskutek korozji (różnica masy metalu przed i po procesie korozyjnym) [g]

S - pole powierzchni korodującego metalu [m²]

t - czas trwania procesu korozyjnego [doba]

Masową szybkość korozji można wyrazić poprzez szybkość przeciętnego zużycia przekroju r_p rozumianą jako zmniejszenie wymiaru poprzecznego materiału o 1 mm w ciągu roku.

$$r_p = \frac{r_{cor} \cdot 365}{1000 \cdot d} \quad (13)$$

gdzie: r_p - szybkość korozji wyrażona w jednostce [mm·rok⁻¹]

d - gęstość metalu [g·cm⁻³]

W przypadku korozji elektrochemicznej elektrycznym odpowiednikiem masowej szybkości korozji jest gęstość prądu korozji. Jeśli anodowa reakcja dla korodującego metalu jest wyrażona następującym równaniem reakcji:



to zgodnie z I prawem Faraday'a prąd korozyjny można powiązać z ubytkiem masy danego metalu Me równaniem (14).

$$\Delta m = \frac{M}{zF} i_{cor} t \quad (14)$$

gdzie: M - masa atomowa metalu,

z - ilość elektronów wymienianych w reakcji anodowej,

F - stała Faraday'a,

i_{cor} - prąd korozyjny,

t - czas trwania procesu korozyjnego.

Stąd też wynika proporcjonalność pomiędzy masową szybkością korozji r_{cor} i gęstością prądu korozji j_{kor} :

$$r_{cor} = \frac{\Delta m}{St} = \frac{M}{zF} j_{cor} \quad (15)$$

gdzie: j_{cor} [A·cm⁻²]

Wykonanie ćwiczenia:

1. Podaj równania linii tlenu i wodoru. Nanieś te linie na diagram Pourbaix dla rozpatrywanego układu metal/woda. Co te linie wyznaczają na tym wykresie?

Dla przedstawionego diagramu Pourbaix:

- zaznacz obszary odporności, korozji i pasywności rozpatrywanego metalu;

- określ jakie procesy mogą zachodzić w następujących warunkach potencjału i pH:

a) $E = -0,4$ V pH=2

b) $E = +0,4$ V pH=2

c) $E = +0,4$ V pH=10

d) $E = +1,0$ V pH=0,5

e) $E = +1,0$ V pH=10

2. Na podstawie analizy zarejestrowanych krzywych polaryzacji żelaza w kwasie siarkowym (VI) o stężeniu 0.1 mol/dm³ i 1 mol/dm³ określ potencjałowe zakresy występowania odporności, korozji i pasywności żelaza. Porównaj zdolność do pasywacji żelaza w roztworach kwasu siarkowego w zależności od jego stężenia (a tym samym jego zdolności utleniających).

3. Z krzywych Tafela dla żelaza w kwasie siarkowym (VI) wyznacz potencjał mieszany (korozyjny), prąd wymiany (korozyjny), nachylenia gałęzi anodowej i katodowej.
4. Próbkę stali węglowej 15HM o powierzchni 1.83 cm^2 zważono ($m_1=7.8614 \text{ g}$) i umieszczono w zlewce z roztworem kwasu siarkowego o stężeniu $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Po upływie 30 min próbkę wyjęto, osuszono i ponownie zważono ($m_2=7.8605 \text{ g}$). Oblicz szybkość korozji tego materiału wyrażoną w $[\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{doba}^{-1}]$ oraz $[\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}]$ wiedząc, że gęstość tej stali wynosi 6.42 g cm^{-3} .

Literatura do ćwiczenia nr 5

1. Wykłady z podstaw elektrochemii i korozji – wykład 5
2. H.Scholl, T. Błaszczak, P.Krzychmonik, "Elektrochemia. Zarys teorii i praktyki", Wyd. UŁ, 1998
3. I.Koryta, I.Dvorak, V.Bohackowa, "Elektrochemia", PWN, 1980