

Materiałoznawstwo i korozja

Metale i korozja: korozja, cz. 2

Dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. PW

Dr inż. Marta Kasprzyk

Szereg elektrochemiczny

(standardowe potencjały półogniw vs SHE)

Li ⁺ /Li	-3,045 V	AgCl/Ag	+0,222 V
Ca ²⁺ /Ca	-2,864 V	Hg ₂ Cl ₂ /2Hg	+0,268 V
Na ⁺ /Na	-2,711 V	Cu ²⁺ /Cu	+0,338 V
Mg ²⁺ /Mg	-2,370 V	I ₂ /2I ⁻	+0,536 V
Al ³⁺ /Al	-1,700 V	MnO ₄ ⁻ /MnO ₄ ²⁻	+0,558 V
SO ₄ ²⁻ /SO ₃ ²⁻	-0,932 V	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,771 V
Zn ²⁺ /Zn	-0,763 V	Ag ⁺ /Ag	+0,799 V
Cr ³⁺ /Cr	-0,744 V	Pt ²⁺ /Pt	+0,963 V
Fe ²⁺ /Fe	-0,441 V	Cl ₂ /Cl ⁻	+1,358 V
Ni ²⁺ /Ni	-0,234 V	Au ³⁺ /Au	+1,498 V
Pb ²⁺ /Pb	-0,126 V	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	+1,531 V
H ⁺ /H ₂	0,000 V	F ₂ /F ⁻	+2,866 V

2

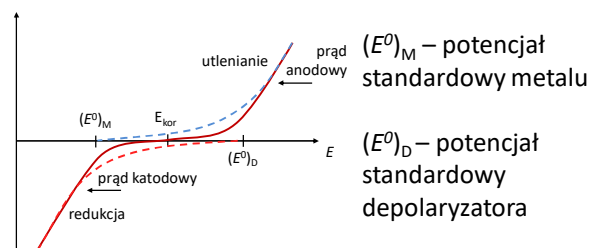
Ochrona przed korozją

- Do standardowych sposobów zabezpieczania przed korozją należy pokrywanie materiału warstwą polimeru (farby, lakieru).
- Często w wyniku stosowania metalu i naruszania jego struktury (nitowanie, spawanie, itd.) nie da się uniknąć korozji szczelinowej. Nie zawsze da się również pokryć konstrukcję szczelną warstwą, np. lakieru (nieszczelna warstwa może być groźniejsza niż brak warstwy), stosuje się zatem elektrochemiczne zabezpieczenia antykorozyjne.

3

Reakcje utleniania i redukcji

E_{kor} – potencjał korozyjny mieszany; nie da się go wyznaczyć z równania Nernsta



W przypadku korozji zawsze jest spełniona zależność:

$$(E^0)_M < E_{kor} < (E^0)_D$$

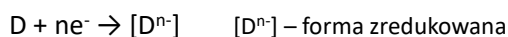
4

Reakcja utleniania i redukcji- c.d.

Reakcja utleniania metalu:



Reakcja redukcji depolaryzatora:



Szybkości reakcji utleniania i redukcji będą równe w punkcie E_{kor} .

5

Czym jest depolaryzator?

Depolaryzatorami mogą być takie elementy jak jon H_3O^{+} lub cząsteczka tlenu O_2 .

W zależności od czynnika mówimy o korozji z depolaryzacją:

- wodorową, gdy $2H_3O^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2H_2O$

Zachodzi, gdy $E_{M^{n+}/M} < E_{H_3O^{+}/H_2}$

- tlenową, gdy $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$

Zachodzi, gdy $E_{M^{n+}/M} < E_{O_2/OH^{-}}$

6

Wykresy Pourbaix

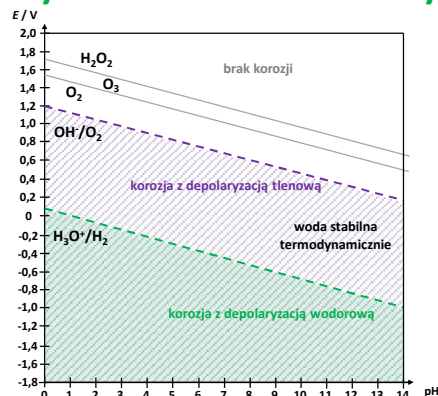
Wykresy Pourbaix są jednym z podstawowych narzędzi w określaniu odpowiedniego zabezpieczenia korozyjnego.

Są to wykresy potencjału w funkcji pH danego środowiska.

Dzięki temu można określić, czy metal w danym środowisku będzie ulegał korozji, czy też będzie zabezpieczony np. warstwą tlenku.

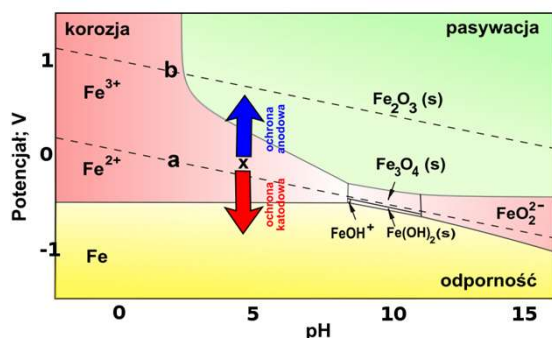
7

Wykres Pourbaix dla wody



8

Wykres Pourbaix dla żelaza



9

Wykres Pourbaix - wady

Wykresy Pourbaix niosą ze sobą wiele informacji, ale niestety nie mówią nic na temat szybkości korozji. To, że dany proces następuje, to nie zawsze oznacza, że jest bardzo szkodliwy. O wszystkim decyduje tempo zachodzących zmian.

10

Ochrona przed korozją

Jedną z możliwości jest dobranie takich warunków np. środowiska, by powłoka na metalu (wytworzona, bądź tworząca się) była w swoim stanie stabilnym (przykładowo w obszarze występowania nierozpuszczalnego tlenku).

Niestety zwykle nie mamy wpływu na środowisko korozyjne, dlatego dobieramy materiał odporny na działanie środowiska, bądź wybieramy odpowiedni sposób jego ochrony.

11

Metody ochrony przed korozją

1) Ochrona katodowa, realizowana przez:

- anody galwaniczne (protektory anodowe);
- zewnętrzne źródło prądu (stacje katodowe);
- drenaż elektryczny.

2) Ochrona anodowa, realizowana przez:

- katody lokalne (protektory katodowe);
- zewnętrzne źródło prądu stałego (potencjostaty);

12

Ochrona katodowa na przykładzie Fe

Polega na obniżaniu potencjału tego metalu, aż do momentu wprowadzenia go do obszaru stabilnego. Ze względu na zewnętrzne źródło prądu można odpowiednio sterować potencjałem elementu chronionego.

13

Ochrona Fe - protektory

Protektory (elektrody poświęceniowe) wykonuje się z metali o niższym potencjale standardowym od chronionego metalu. W ten sposób element chroniony staje się katodą (stąd nazwa – ochrona katodowa).

Żelazo jest zwykle chronione protektorami ze stopów cynku, magnezu bądź aluminium.

14

Protektory

Ochrona za pomocą protektorów nie wymaga zewnętrznego źródła prądu, ale trzeba regularnie sprawdzać ich stan i wymieniać na nowe.

15

Ochrona przed korozją

Małe konstrukcje/przedmioty chroni się poprzez pokrycie ich metalem chroniącym (elektrodą poświęceniową), większe, np. kadłuby statków częściej chroni się za pomocą protektorów (i oprócz tego innymi metodami).

16

Ochrona przed korozją

Aktywna ochrona (katodowa) może być stosowana poprzez podłączenie źródła prądu stałego do chronionej konstrukcji a z drugiej strony do materiału niekorodującego w danym środowisku (np. grafit, platyna). Dostarczanie elektronów z zewnątrz znacząco utrudnia metalowi oddawanie tych elektronów (wymuszana jest redukcja metalu na bieżąco).

Chroni się w ten sposób np. rurociągi i zbiorniki paliwa na stacjach benzynowych.

17

Prądy błędzące

Powstawanie prądów błędzących jest jedną z przyczyn korozji elektrochemicznej. Może je wywołać np. spawanie. Prądy błędzące są wywołane przez upływ prądu z trakcji tramwajowych/kolejowych. Na ten typ korozji narażone są nie tylko trakcje, ale również konstrukcje podziemne – rurociągi.

Ochrona polega na wykonaniu połączenia pomiędzy szynami (źródłem prądu), a elementem podziemnym (rurociągiem).

18

Ochrona anodowa

W tym typie ochrony wykorzystuje się zdolność metalu do pasywacji. Chroniony metal (staje się anodą) jest łączony z innym o wyższym potencjale standardowym.

Wymagane są trzy główne warunki:

- istnienie zakresu potencjałów, gdzie korozja jest minimalna (i zachodzi pasywacja);
- trwałość środowiska przy danym potencjale (brak zmian składu otoczenia);
- brak jonów agresywnych – niszczących powłokę tlenku (inaczej tworzy się inny wykres Pourbaix).

19

Inne metody ochrony przed korozją

- powłoki ochronne – powłoki malarskie, powłoki polimerowe itp. (działają tylko jeśli są szczelne);
- dobór kształtu elementu chronionego – burzliwe mieszanie zwiększa ryzyko korozji (mechaniczne uderzenia cieczy, mechanicznych zanieczyszczeń w cieczy, efekty kawitacyjne);
- modyfikacja środowiska – stosowanie inhibitorów korozji; odtlenianie roztworu;
- dobór dodatku stopowego do elementu, który ma być chroniony.

20

Powłoki malarskie, polimerowe

Ich głównym celem jest mechaniczne odizolowanie elementu chronionego od środowiska. Ważne jest, by powłoka dobrze przylegała do chronionej powierzchni. Niestety jeśli powłoka zostanie choć nieznacznie naruszona, wzrasta ryzyko korozji szczelinowej. Niesie to za sobą odcięcie powłoki od powierzchni metalu.

Niektóre powłoki mogą nie być odporne na np. działanie wysokich (topnienie, rozkład) lub bardzo niskich (pękanie) temperatur.

21

Warstwy malarskie

Zwykle na powierzchnię chronioną nakłada się serię warstw:

a) **farbę gruntową** – musi dobrze przylegać do powierzchni aby zapewnić właściwości:

- izolujące – mechanicznie i elektrochemicznie (żywice zawierające pigmenty: tlenki żelaza, cynku, tytanu);
- pasywujące – pasywują metal podłoża (jako pigment m.in. Pb_3O_4);
- protektorowe – działają izolująco, ale mogą też chronić elektrochemicznie (pigmenty protektorowe: pył Zn lub Al);

22

Warstwy malarskie c.d.

ad a)

- reaktywne – reagują z produktami korozji, możliwe jest więc malowanie na skorodowanej powierzchni – uzyskuje się szczelne, dobrze przylegające warstwy.

b) **farby podkładowe** – ich zadaniem jest uszczelnienie powłoki, zmniejszenie przepuszczalności i nadanie żądanej grubości.

c) **farby nawierzchniowe** – mają za zadanie nadać końcowej powierzchni dodatkowe właściwości np. zwiększenie odporności na ścieranie, zapobieganie obrastaniu glonami, zwiększenie odporności na działanie podwyższonych temperatur.

23