



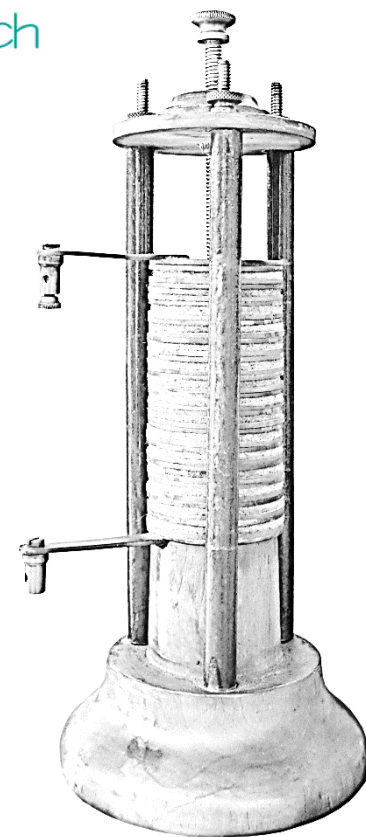
Podstawy elektrochemii i korozji

wykład dla III roku kierunków chemicznych

Wykład V

Dr Paweł Krzyczmonik

Kwiecień 2024





Podstawy korozji

Krzywa polaryzacyjna

Diagram Pourbix

Korozja i jej rodzaje

Typy korozji

Polaryzacja aktywacyjna

Polaryzacja stężeniowa

Polaryzacja oporowa

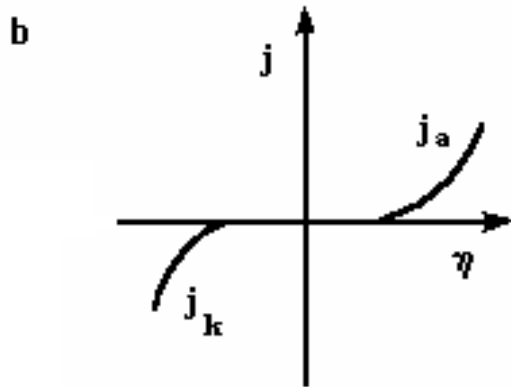
Mechanizmy roztwarzania żelaza

Korozja wżerowa i szczelinowa

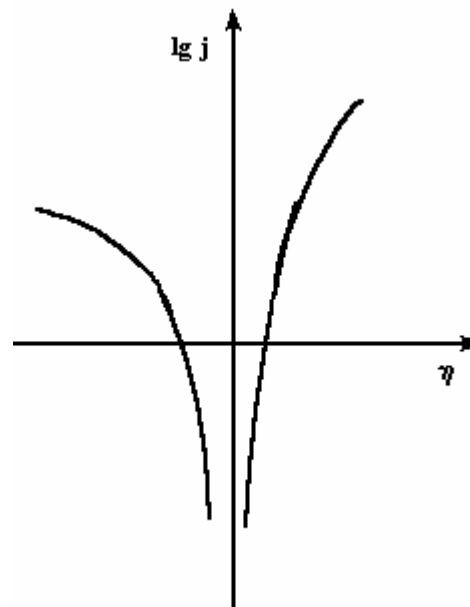
Korozja na skutek występowania prądów błędnych

Podstawowe zasady ochrony przed korozją

Krzywa polaryzacyjna – układy współrzędnych

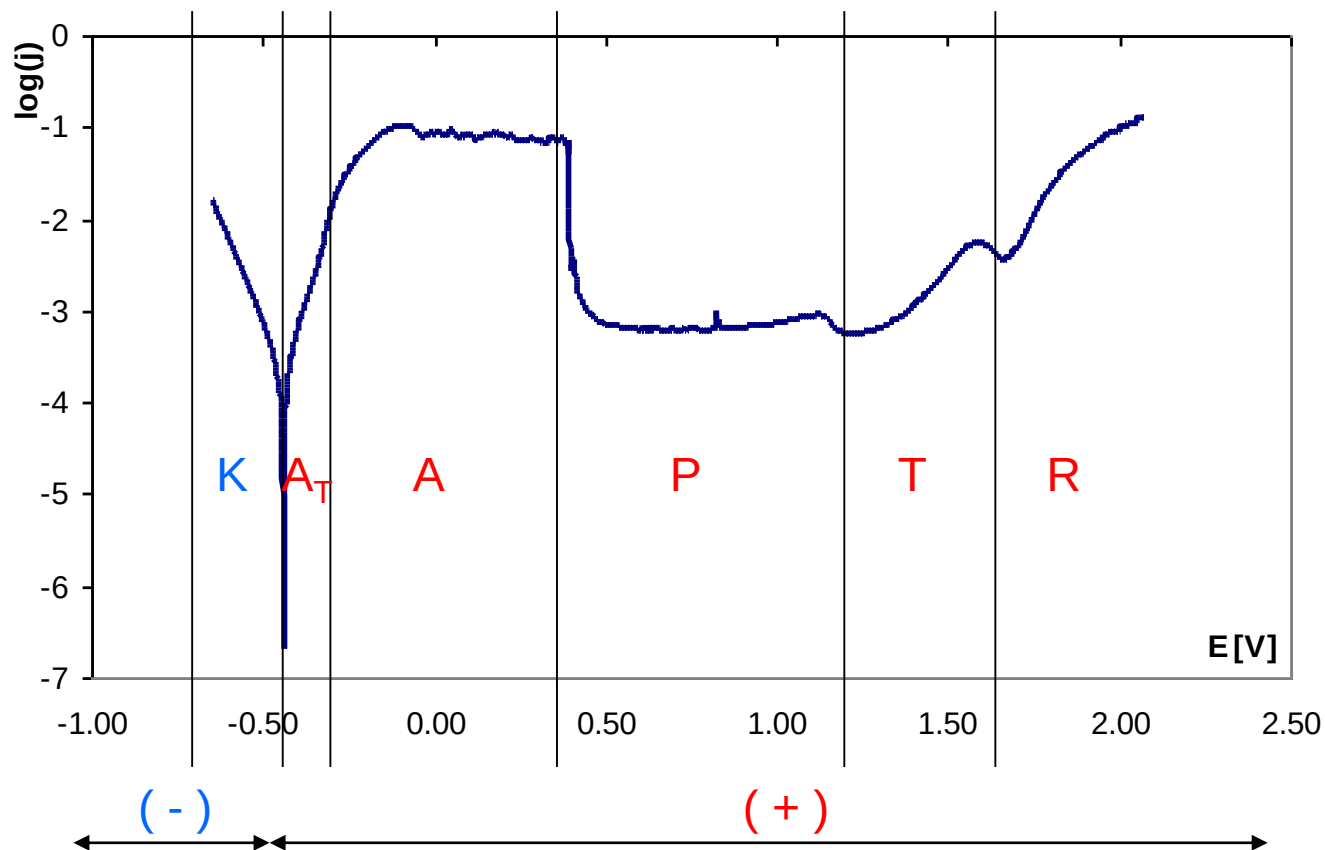


Krzywa prąd-nadpotencjał



Krzywa logarytm prądu-nadpotencjał

Krzywa polaryzacyjna



K – wydzielanie wodoru, obszar tefelowski (polaryzacja katodowa)

A – Pik rozpuszczania metalu,

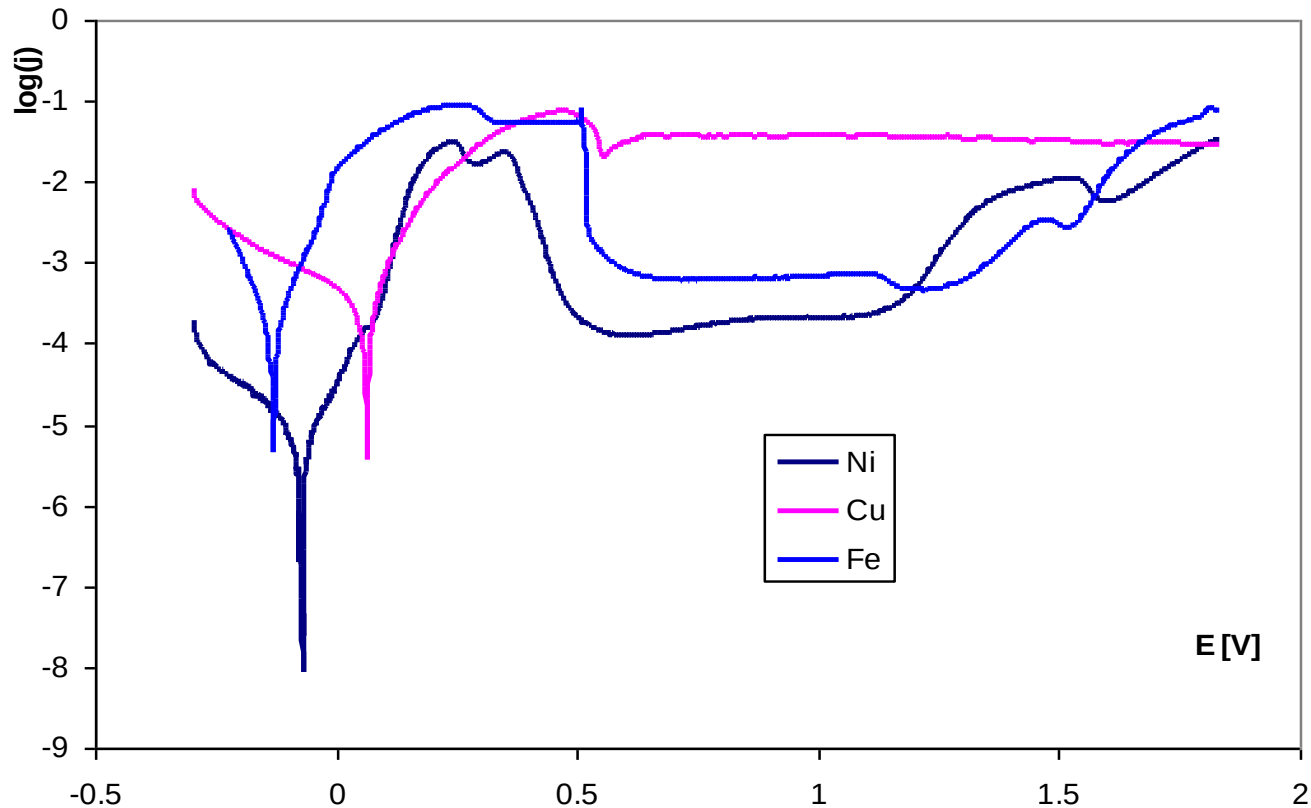
A_T obszar tefelowski (polaryzacja anodowa)

P – zakres pasywacji (polaryzacja anodowa)

T – zakres transpasywacji (polaryzacja anodowa)

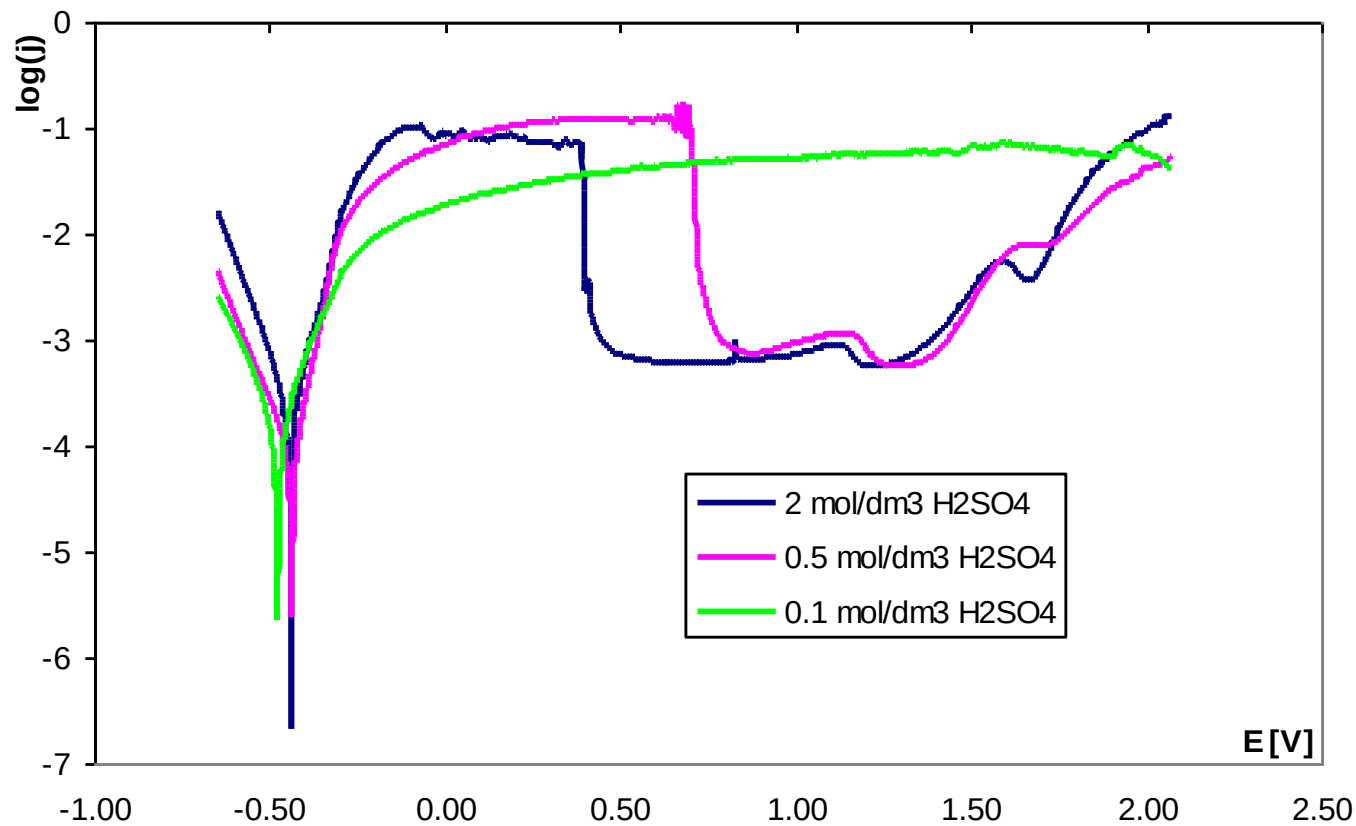
R – anodowy rozkład elektrolitu

Krzywa polaryzacyjna



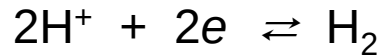
Krzywe polaryzacyjne niklu, miedzi i stali w 2M kwasie siarkowym (VI)

Krzywa polaryzacyjna



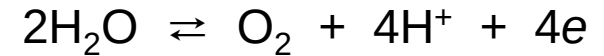
Krzywe polaryzacyjne stali w roztworach kwasu siarkowego (VI) o różnych stężeniach.

Diagram Pourbix - diagram termodynamicznej trwałości wody



$$E^0 = \frac{2\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^0 - \tilde{\mu}_{\text{H}_2}^0}{96484 \cdot 2} = \frac{0}{192968} = 0,0000\text{V}$$

$$E = 0,000 - 0,059\text{pH}$$



$$E^0 = \frac{\mu_{\text{O}_2}^0 + 4\mu_{\text{H}^+}^0 - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{96484 \cdot 4} = \frac{474380}{385936} = +1,228\text{V}$$

$$E = 1,228 - 0,059\text{pH}$$

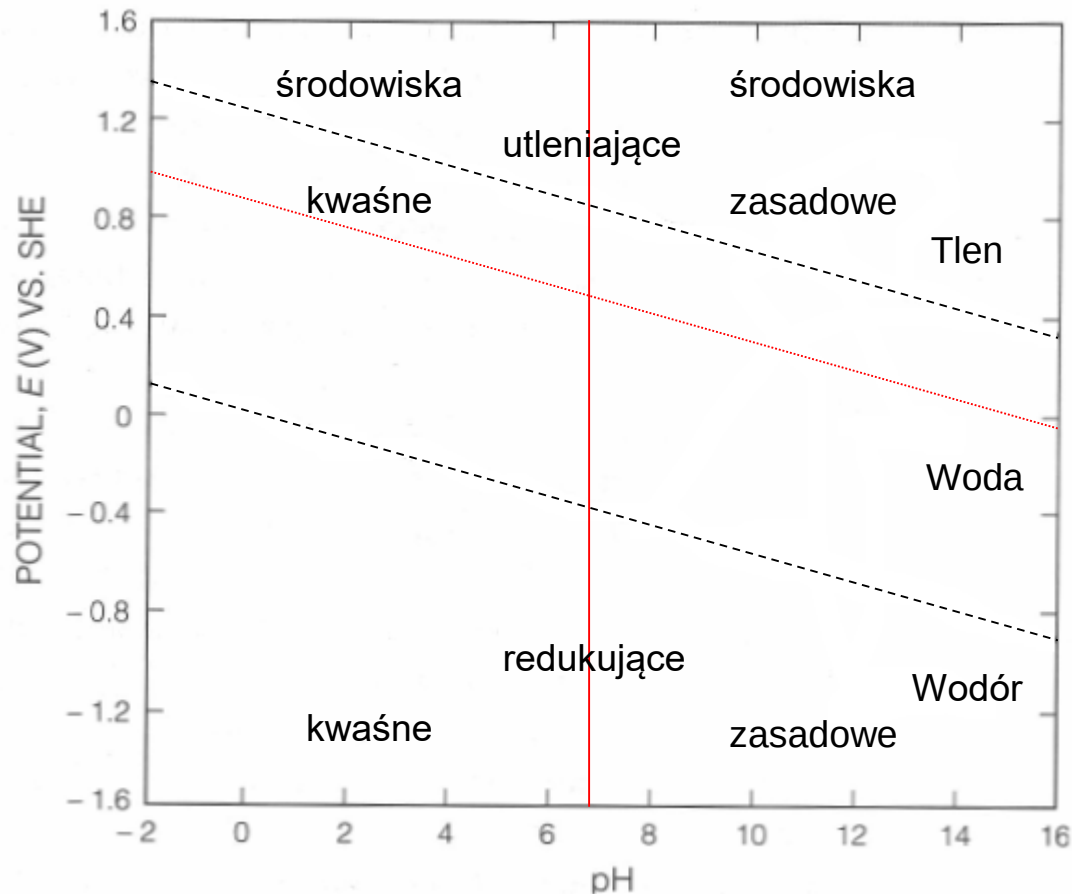


Diagram Pourbix - diagram termodynamicznej trwałości wody

$$-\sum \nu_i \mu_i = -nFE \quad E = \frac{\sum \nu_i \mu_i}{n 96484}$$

$$\sum \nu \lg[M] = \lg K \quad \lg K = -\frac{\sum \nu \mu^\circ}{5700}$$



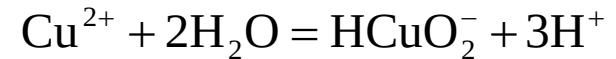
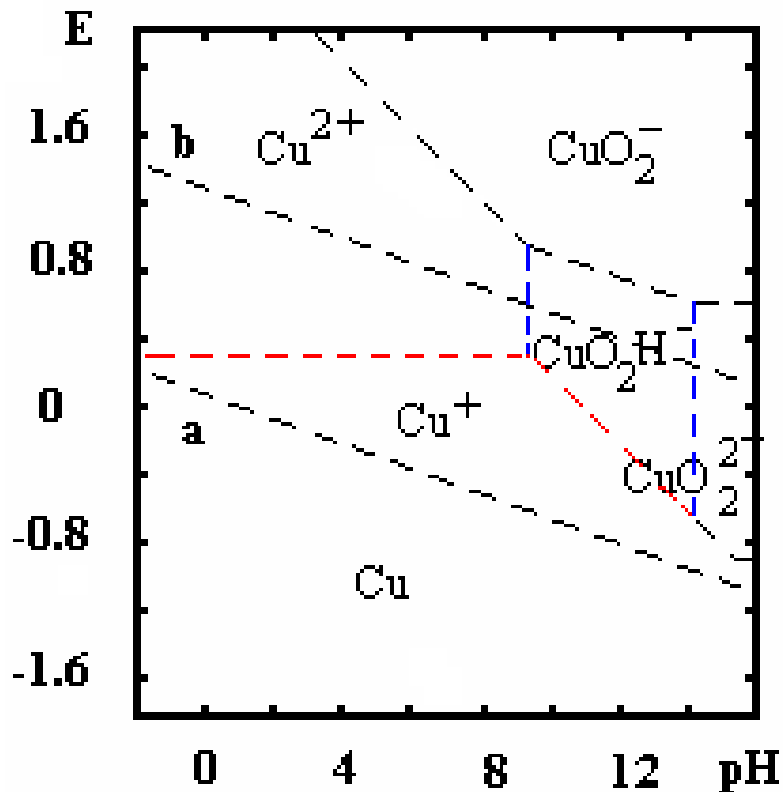
$$E = +0,153 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$E = 0,153$$



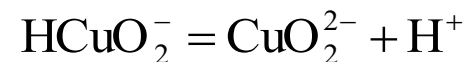
$$E = +1,733 - 0,1773 \text{pH} + 0,0591 \lg \frac{[\text{HCuO}_2^-]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$E = +1,733 - 0,1773 \text{pH}$$



$$\lg \frac{[\text{HCuO}_2^-]}{[\text{Cu}^{2+}]} = -26,72 + 3\text{pH}$$

$$\text{pH} = 8.91$$



$$\lg \frac{[\text{CuO}_2^{2-}]}{[\text{HCuO}_2^-]} = -13,15 + \text{pH}$$

$$\text{pH} = 13.15$$

Diagram Pourbix – przykłady, Chrom

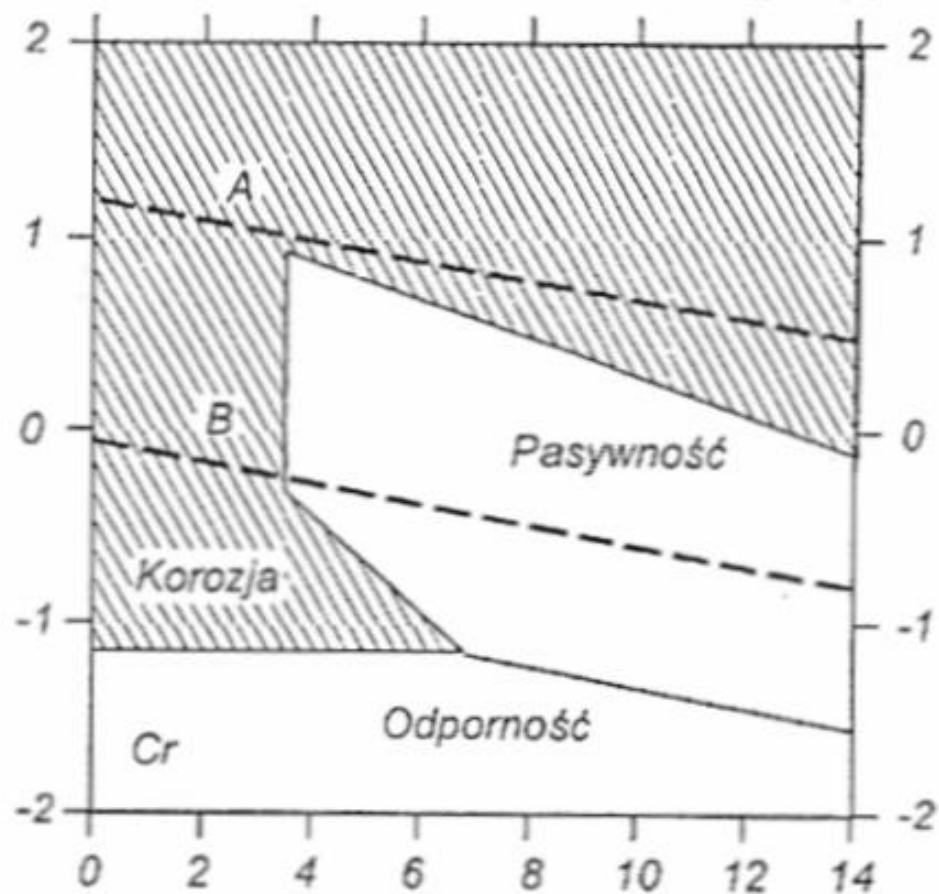
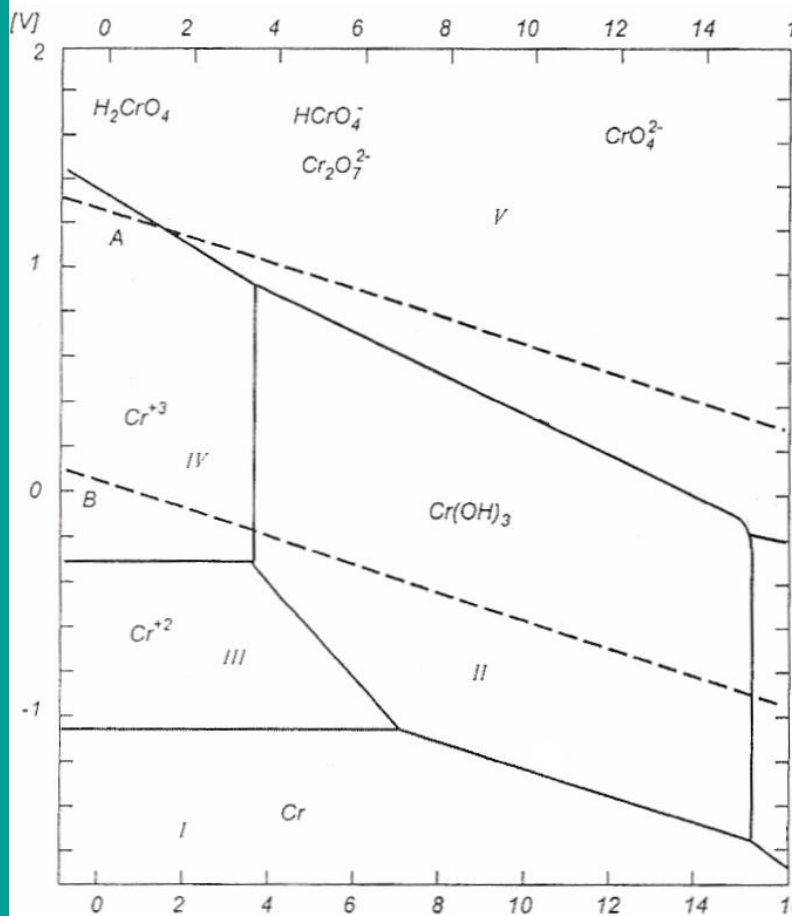


Diagram Pourbix – przykłady, **Żelazo**

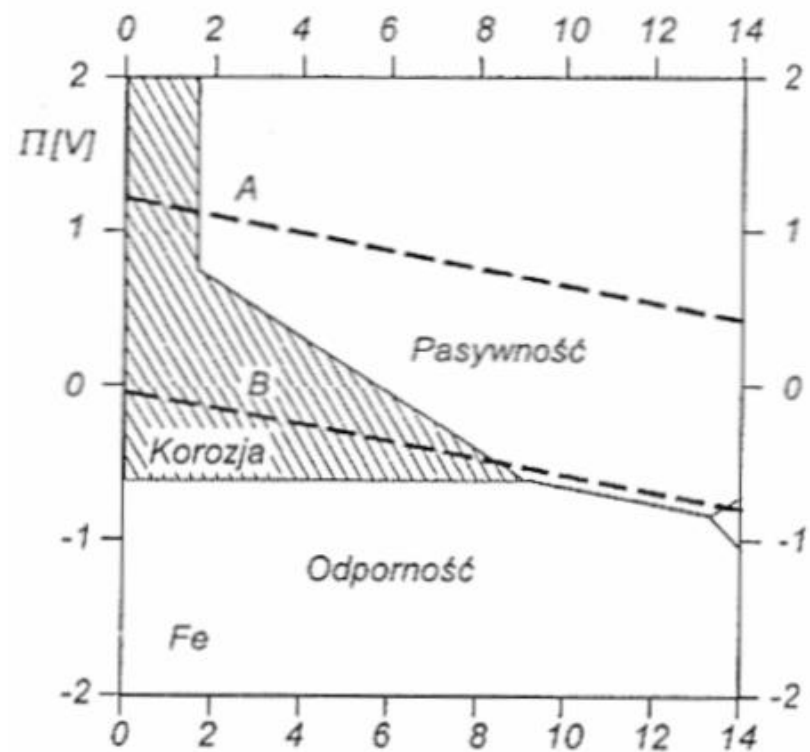
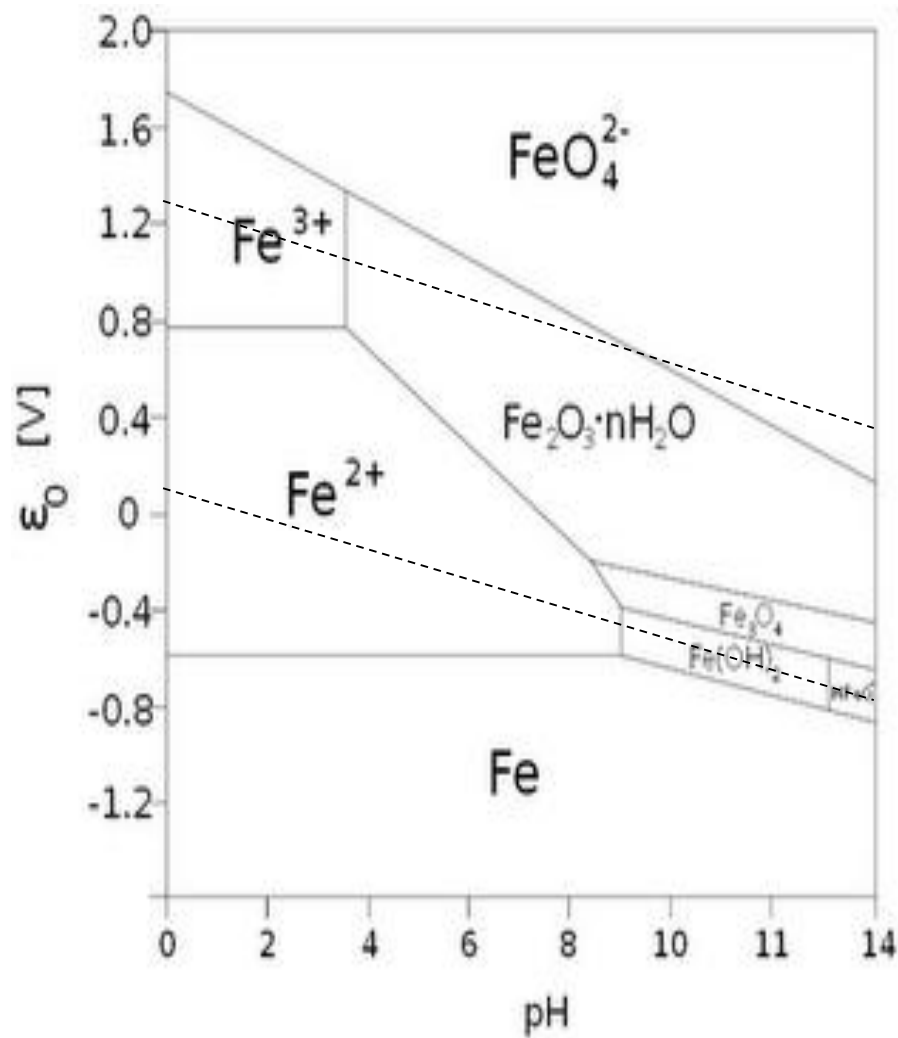


Diagram Pourbix – przykłady, Cyna

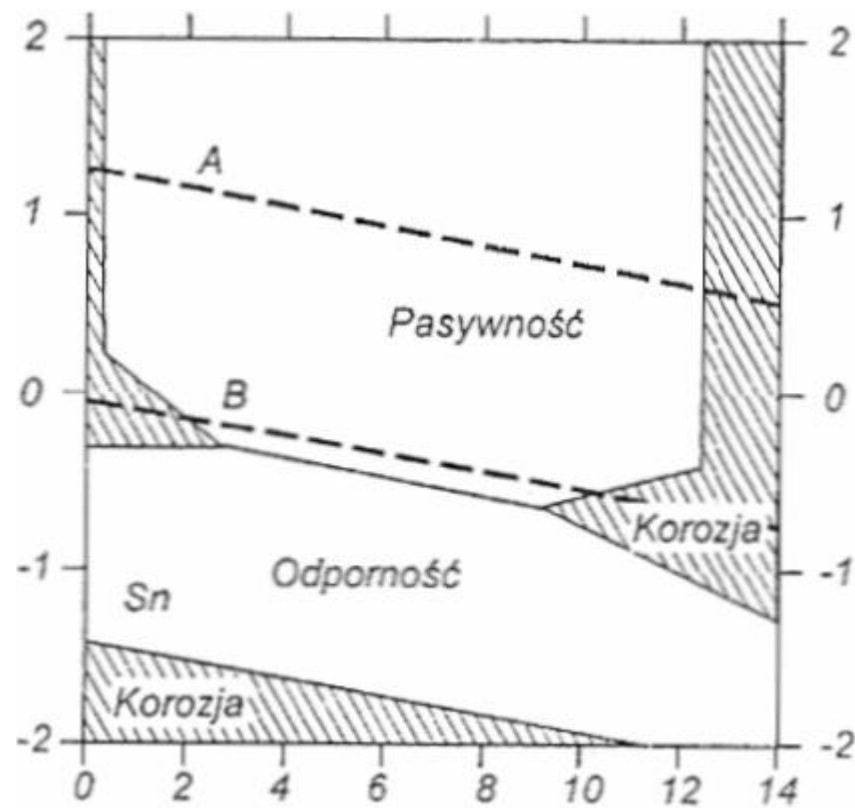
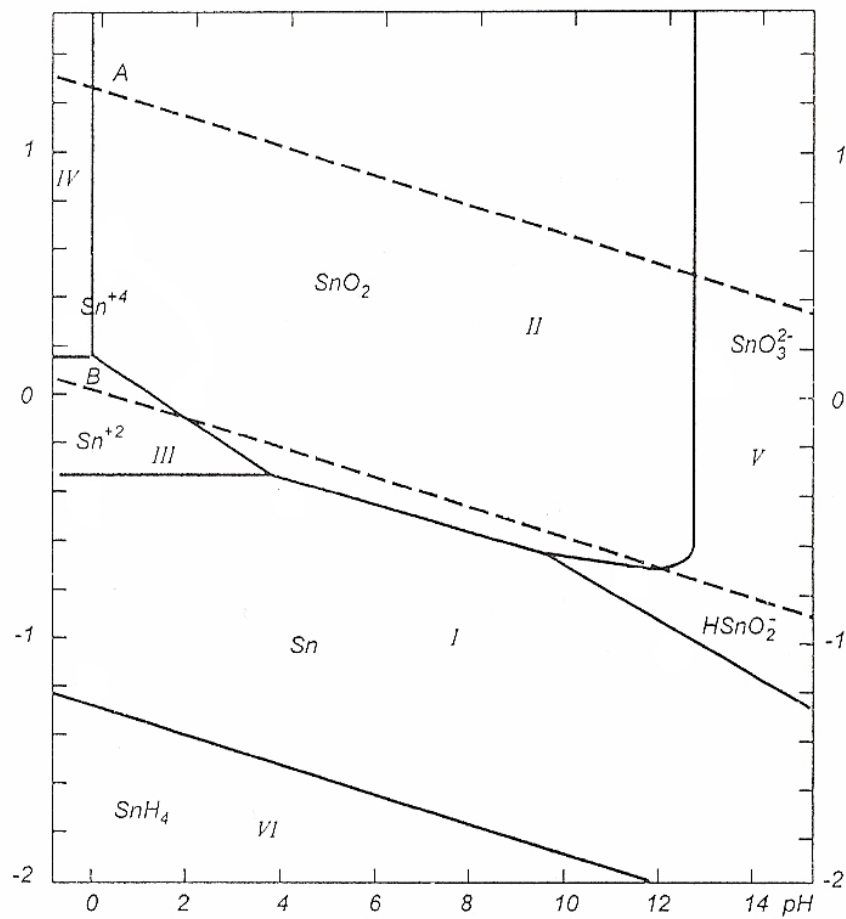


Diagram Pourbix – przykłady, Tytan

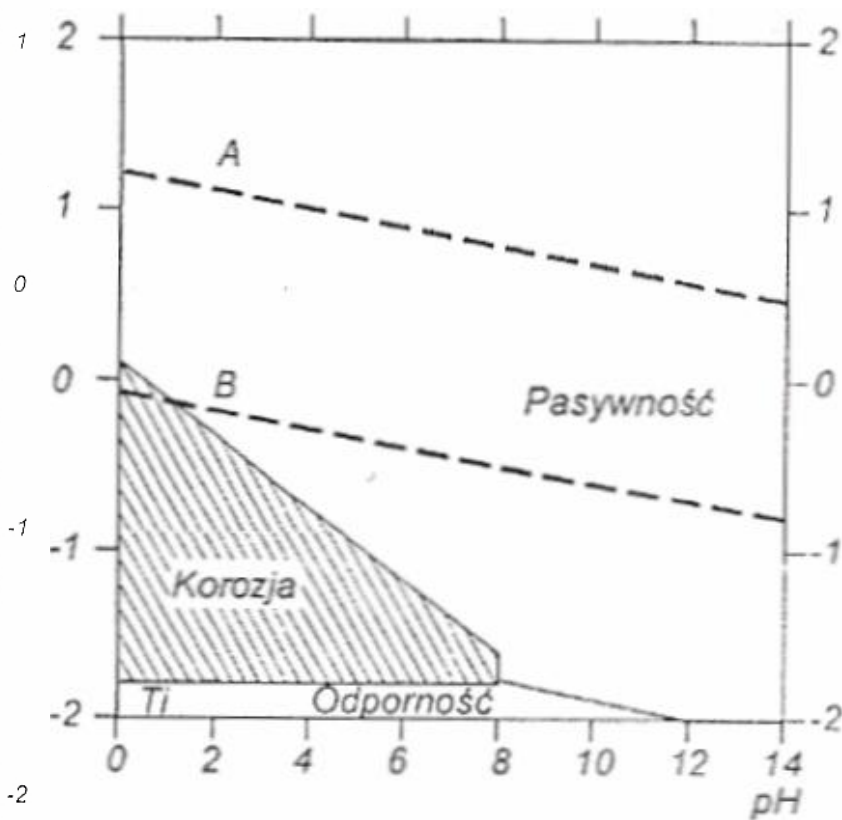
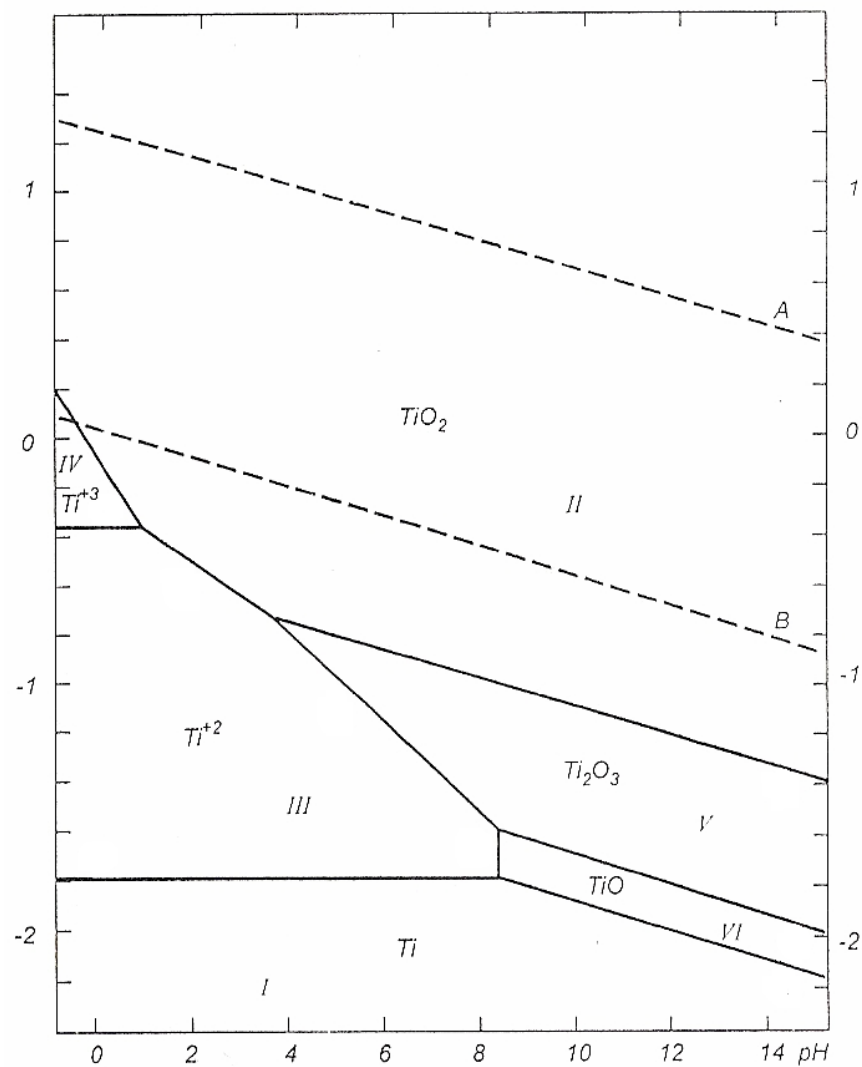
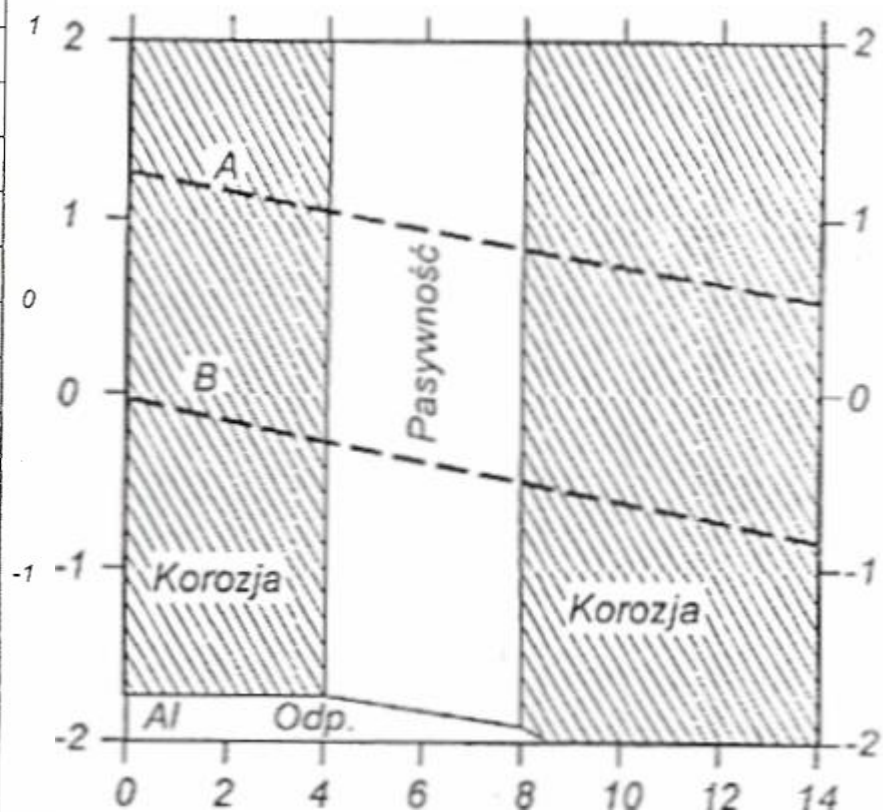
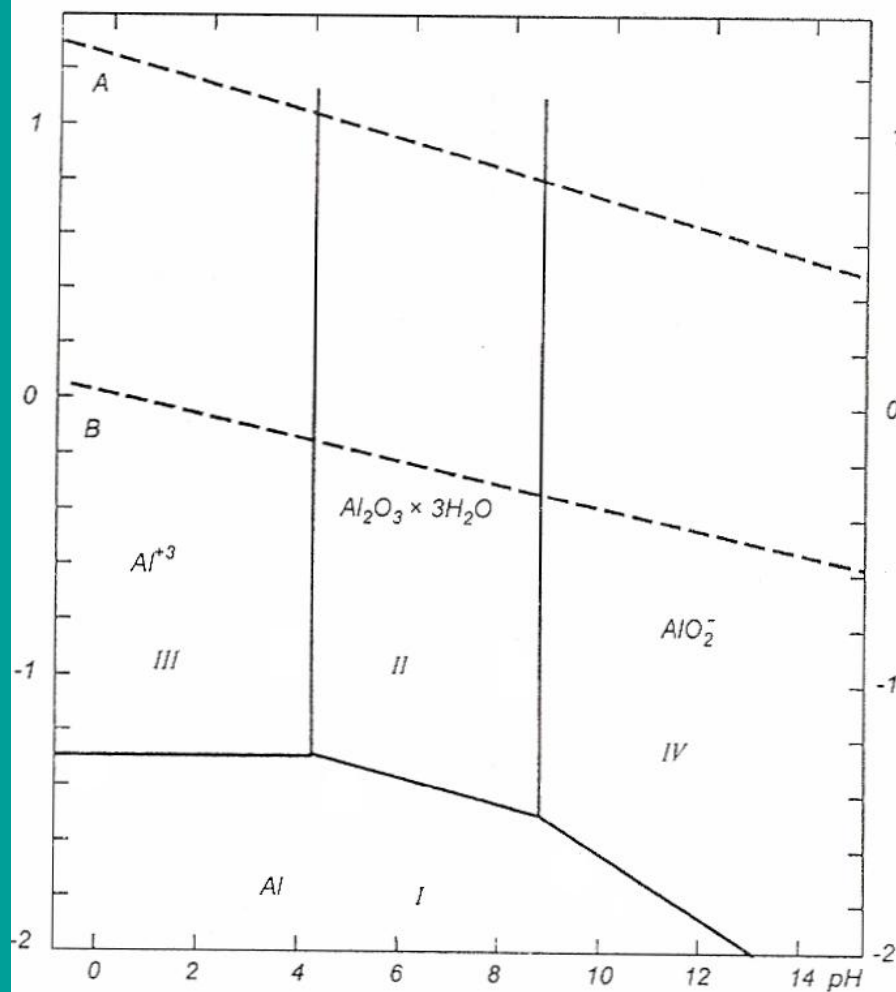


Diagram Pourbix – przykłady, Glin





Korozja i jej rodzaje

Korozja – jest to samorzutne niszczenie materiału na skutek jego oddziaływania z otaczającym środowiskiem

W zależności od środowiska korozyjnego, w którym znajduje się dany metal lub stop rozróżnia się następujące rodzaje korozji:

- korozja atmosferyczna
- korozja gazowa - w suchych, przeważnie gorących gazach
- korozja wodna np. w wodzie morskiej lub rzecznej
- korozja ziemna np. w glebie

W zależności od mechanizmu procesów korozyjnych rozróżnia się:

- korozję elektrochemiczną zachodzącą w środowiskach elektrolitów, a więc w wodnych roztworach jakimi są woda słodka i morska, w wilgotnych gazach i wilgotnych glebach
- korozję chemiczną zachodzącą głównie w gazach suchych i cieczach nie przewodzących (nieelektrolitach), np. ciekłe substancje organiczne.

Skutkiem procesów korozyjnych jest niszczenie materiału.

Rodzaje korozji

Korozja chemiczna

korozja biologiczna

korozja elektrochemiczna

Korozja wysokotemperatutowa



Typy korozji



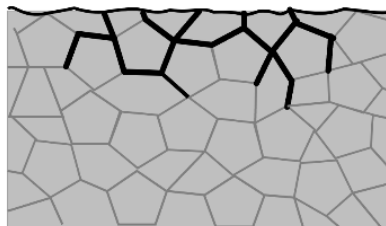
Korozja równomierna



Korozja wżerowa



Korozja szczelinowa



Korozja międzykrystaliczna



Korozja galwaniczna

Polaryzacja aktywacyjna



$$R_a = \frac{RT}{j_0 F} \quad R_a = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\Delta \eta}{\Delta i}$$

$$i_c = i_p - i_a$$

$$i_a = i_p - i_c$$

$$b_c = \frac{\Delta E}{\Delta \log i_c} = \frac{E_c - E^0}{\log i_c - \log i_0}$$

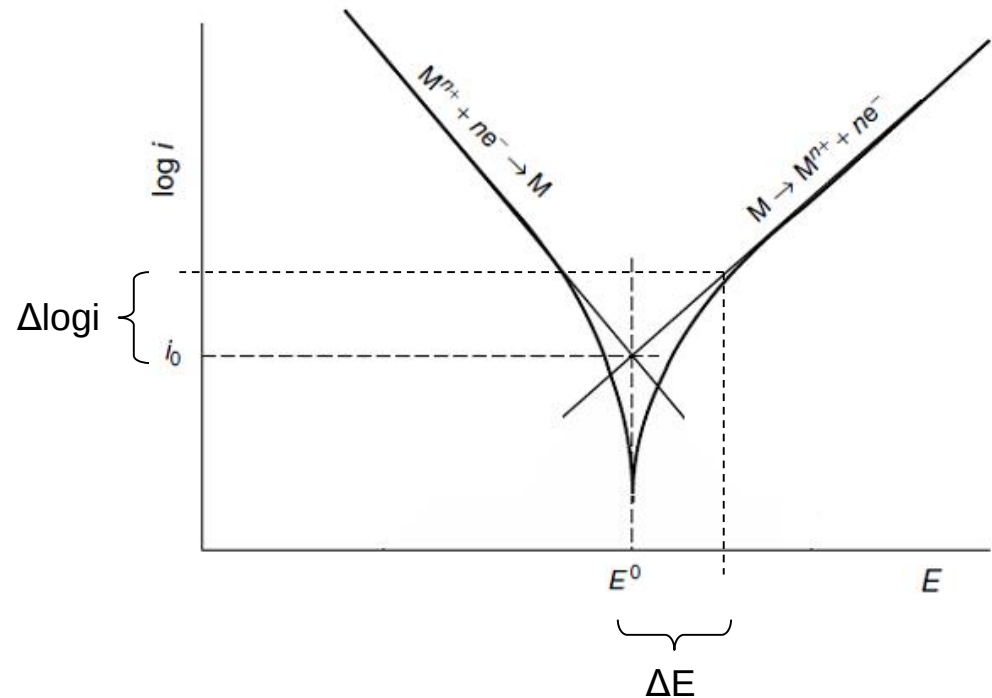
$$E_c - E^0 = \eta_c = b_c \log \frac{i_c}{i_0}$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0}$$

$$i_c = i_0 10^{\frac{\Delta E}{b_c}} \quad i_a = i_0 10^{-\frac{\Delta E}{b_a}}$$

$$i_p = i_a + i_c$$

$$i_p = i_0 \left(10^{\frac{\Delta E}{b_c}} + 10^{-\frac{\Delta E}{b_a}} \right)$$

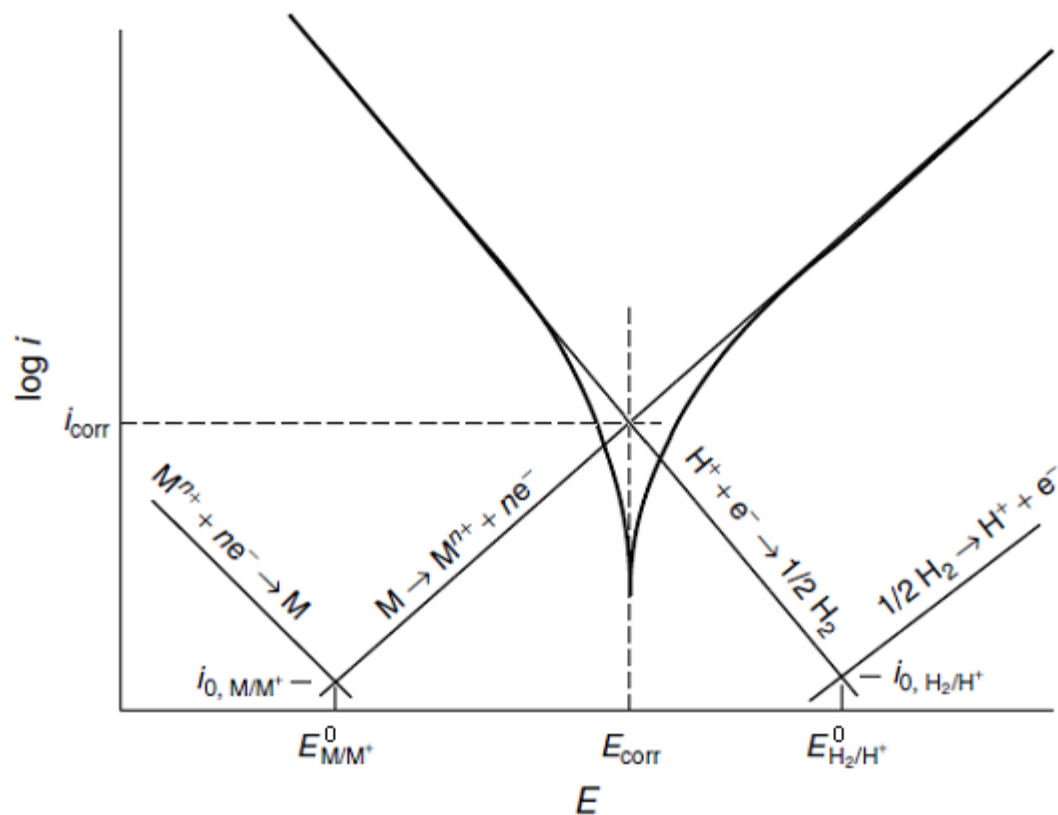


$$i_0 = \frac{1}{2.3} \frac{i_p}{\Delta E} \left(\frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right)$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_p} = \frac{0.026}{i_0}$$

równanie Sterna-Gear'ego

Układ mieszany - polaryzacja aktywacyjna



$$i_{corr} = \frac{1}{2.3} \frac{i_p}{\Delta E} \left(\frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right)$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_p} = \frac{0.026}{i_{corr}}$$

równanie Sterna-Gear'ego

Polaryzacja stężeniowa (inaczej dyfuzyjna)

$$\eta = E_c - E^0$$

$$\eta = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_c}$$

$$i = \frac{nFD}{\delta t} (a_o - a_c)$$

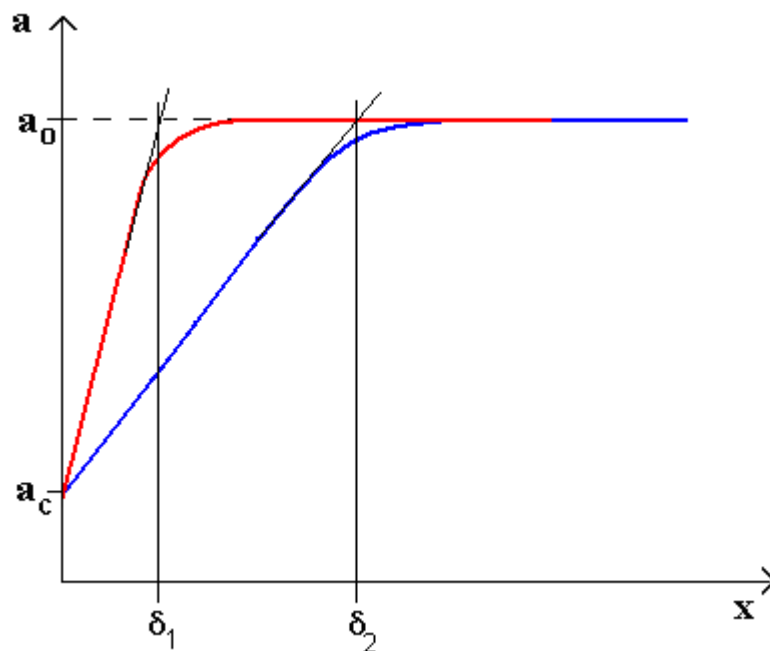
$$i_d = \frac{nDF}{\delta t} a_o$$

$$i_d = k a_o \quad \text{gdzie } k = \frac{nFD}{\delta t}$$

$$\eta_d = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d}{i_d - i}$$

$$a_c = \frac{i_d - i}{k} \quad a_o = \frac{i_d}{k}$$

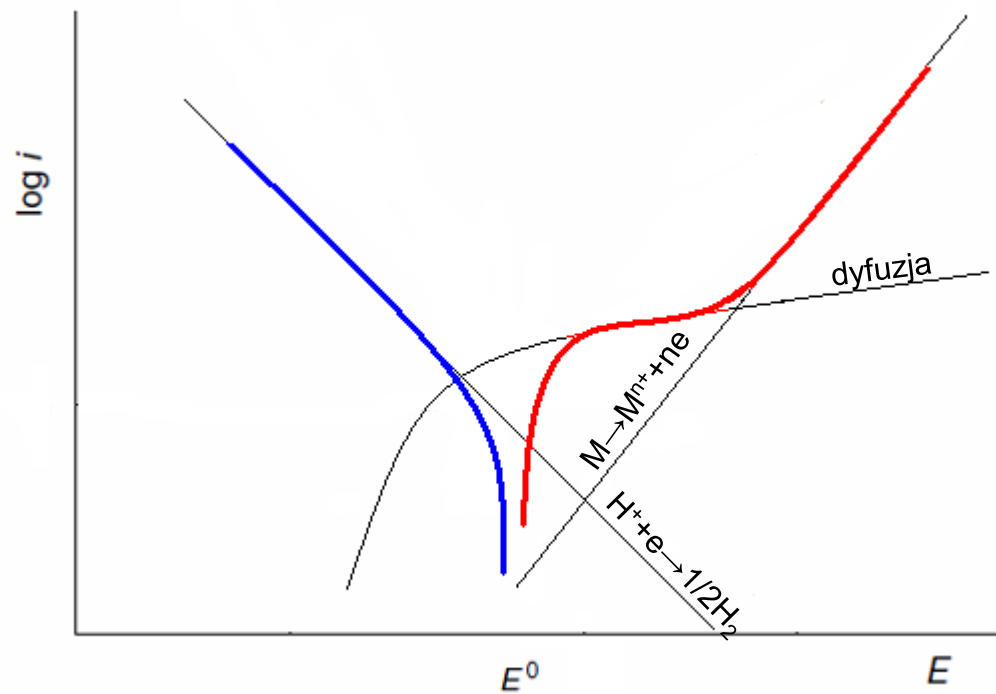
$$\eta_d = 2.303 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_d} \right)$$



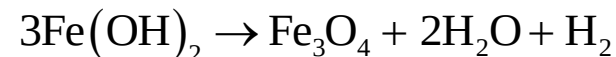
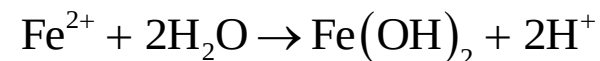
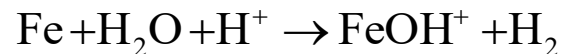
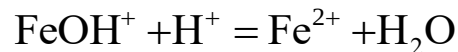
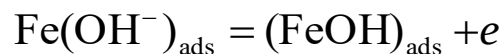
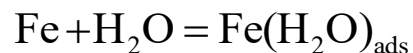
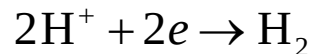
Polaryzacja oporowa

$$\eta_{\Omega} = iR$$

Układ mieszany - polaryzacja aktywacyjna i stężeniowa

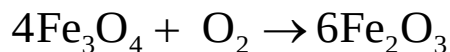
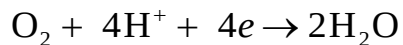
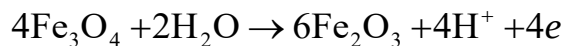
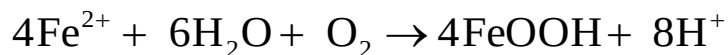
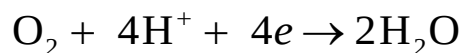
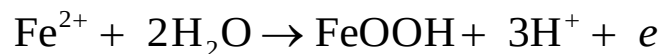
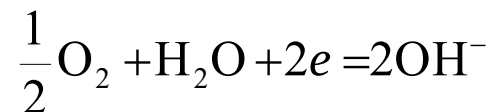


Mechanizmy roztwarzania żelaza



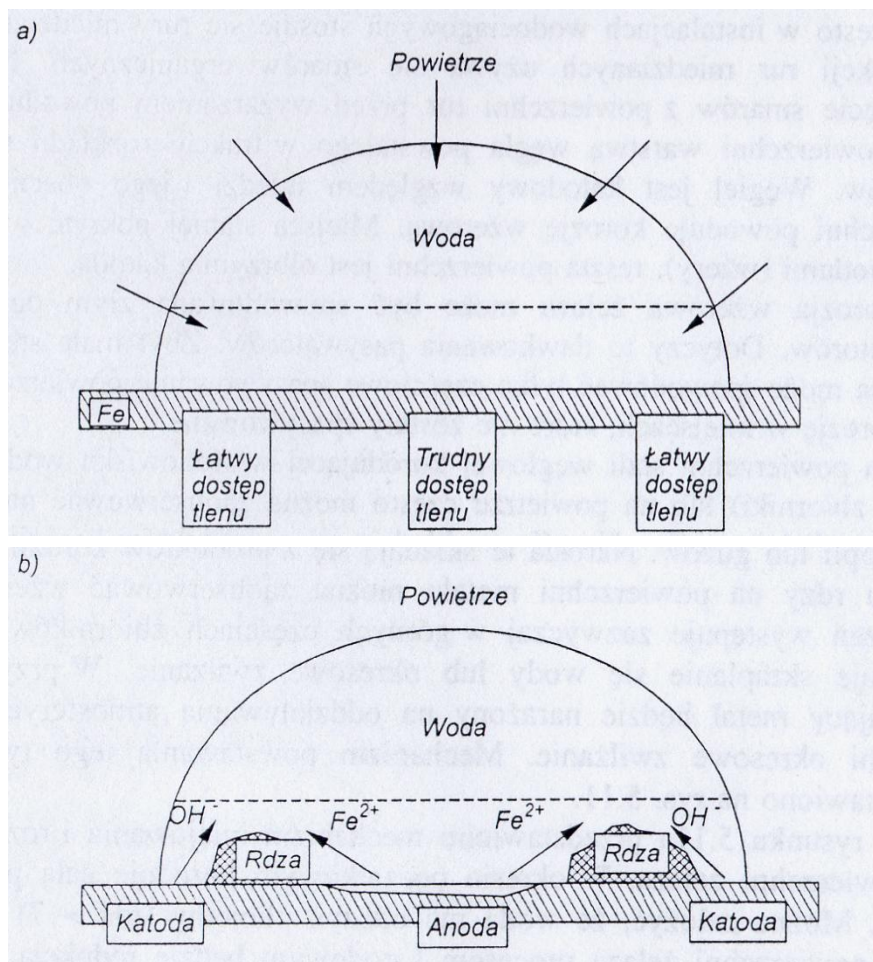
Reakcje korozyjnego roztwarzania żelaza zachodzące z równoczesnym wydzielaniem wodoru

Mechanizmy roztwarzania żelaza



Reakcje korozyjnego roztwarzania żelaza zachodzące z udziałem tlenu rozpuszczonego w roztworze

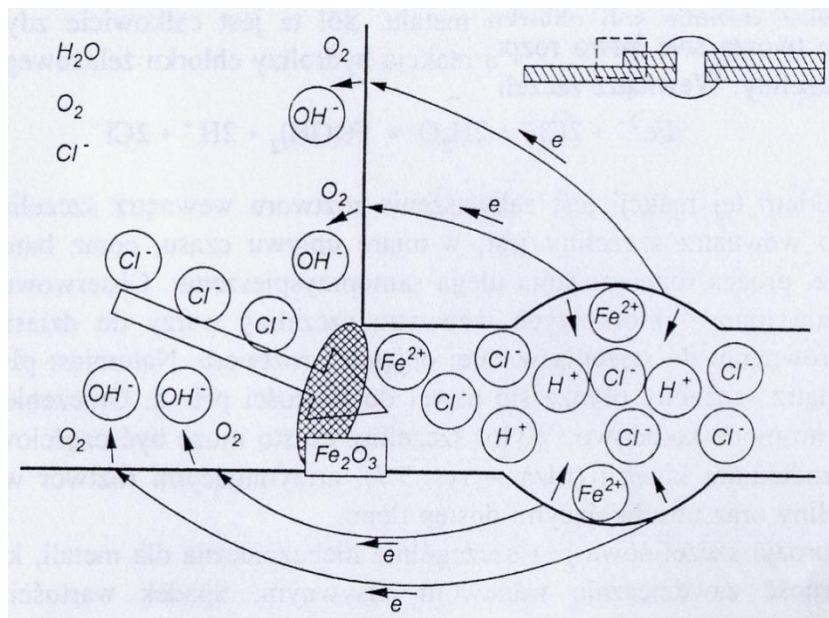
Korozja wżerowa i szczelinowa



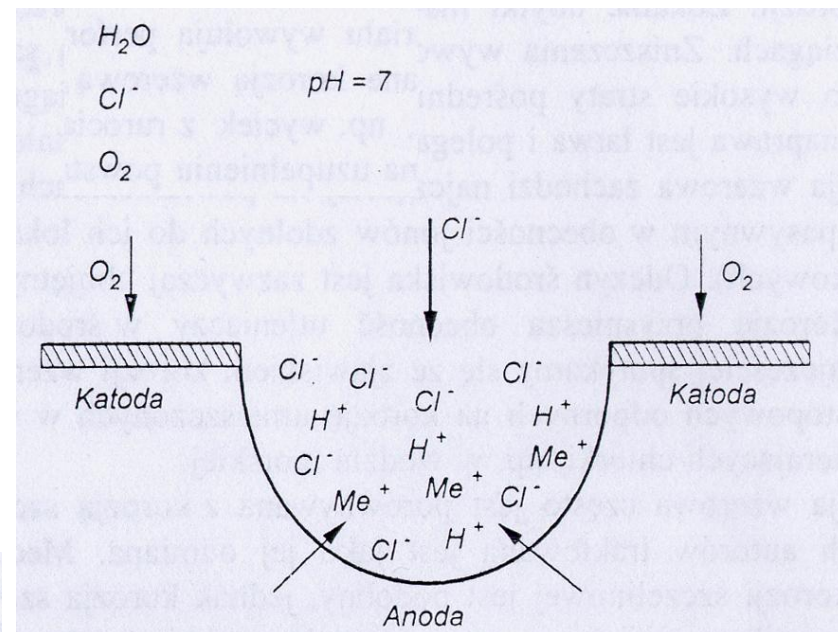
Mechanizm powstawania wżeru na powierzchni żelaza

a) Stan początkowy, b) stan zaawansowany

Korozja wżerowa i szczelinowa

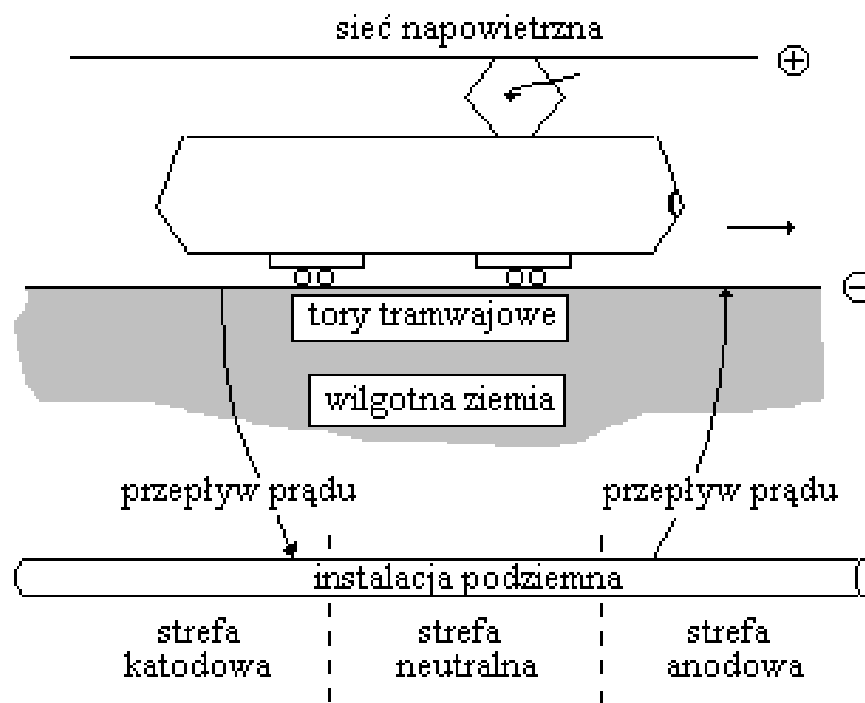


Korozja szczelinowa w obrębie połączenia nitowanego



Schemat procesów zachodzących w trakcie rozwoju wżeru

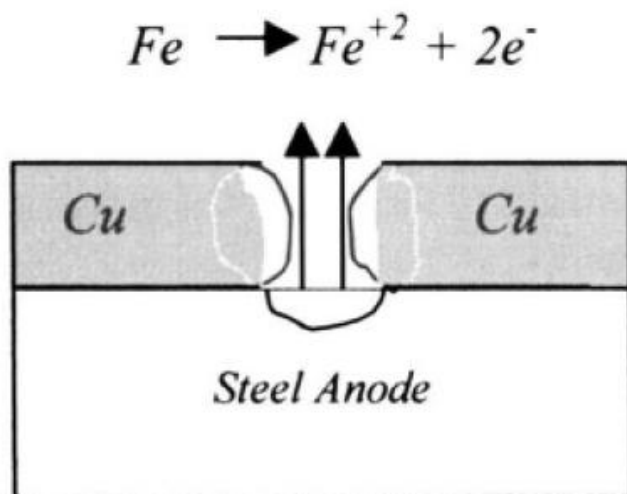
Korozja na skutek występowania prądów błędnych



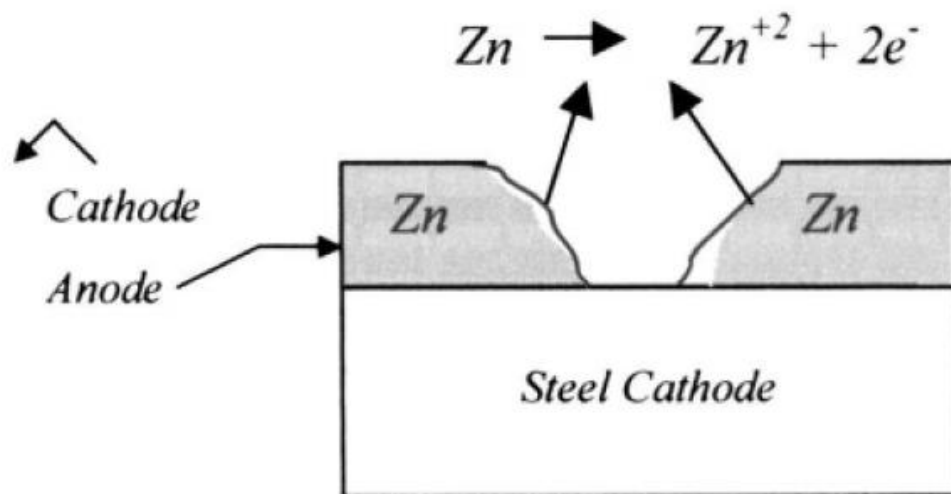
Prąd błędny. Upływność prądu stałego z trakcji elektrycznej poprzez wilgotną ziemię do lokalnej instalacji podziemnej powoduje tworzenie lokalnych makroogniw korozyjnych

Podstawowe zasady ochrony przed korozją

1. Najskuteczniejszą ochroną przed korozją **jest właściwy dobór materiału** pracującego w określonym środowisku oraz właściwe warunki eksploatacji maszyn i urządzeń.
2. Stosuje się **powłoki ochronne** z metali, farb, lakierów, polimerów, powłoki pasywne itp. Warunki, jakie mają spełniać powłoki ochronne, by zapewnić skuteczność stosowania, to odporność chemiczna, szczelność i dobre przyleganie do metalu. Niewłaściwe przygotowanie podłoża i nałożenie powłoki powoduje bardzo groźną w skutkach tzw. korozję podpowłokową.



Warstwa katodowa



Warstwa anodowa



Podstawowe zasady ochrony przed korozją

3. Inhibitory korozji, tj. substancje, które powodują zmniejszenie szybkości reakcji głównie na drodze mechanizmu adsorpcyjnego oraz na skutek przesuwania potencjału równowagowego reakcji w stronę anodową lub katodową.

W praktyce dodanie niewielkich ilości substancji silnie adsorbujących się na powierzchni metalu i blokujących dostęp jonów wodorowych opóźnia znacznie procesy korozyjne. Działanie inhibitorów tłumaczy się tworzeniem trudno rozpuszczalnych warstewek zaporowych w miejscach katodowych lub anodowych.

Inhibitory nieorganiczne: niektóre związki arsenu, niklu, cyny, magnezu (stosowane w środowisku obojętnym i zasadowym)

Inhibitory organiczne: krochmal, klej, białko (stosowane w środowisku kwaśnym)

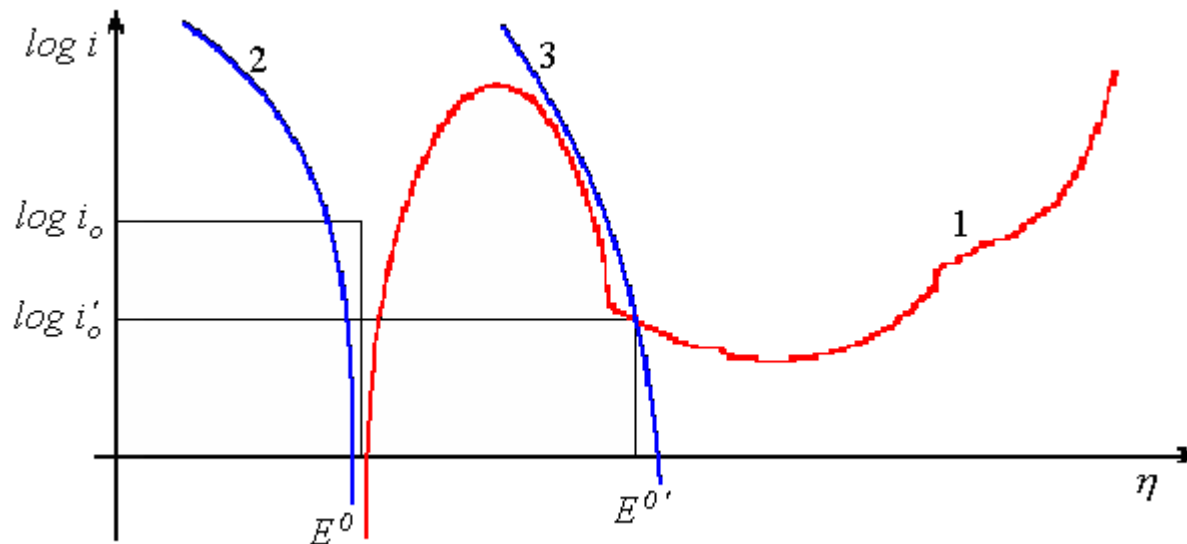


Podstawowe zasady ochrony przed korozją

4. **Ochrona anodowa** polega na przesunięciu potencjału ochranianego przedmiotu w kierunku anodowym, tak aby powstała termodynamicznie trwała faza. Przykładowo dla żelaza będzie nią tlenek żelaza na wyższym stopniu utlenienia.

Aby zachować stałą poziom pasywacji metalu można stosować podtrzymanie prądowe procesu anodowego.

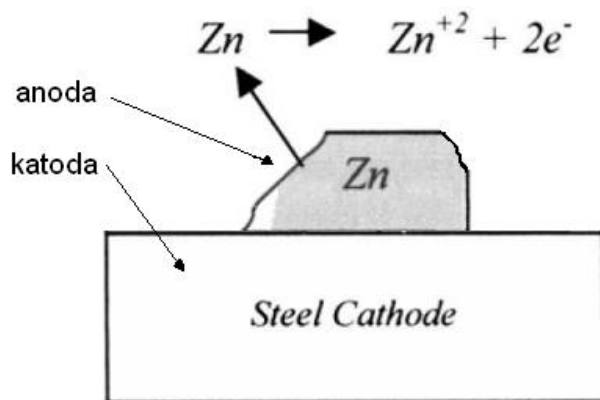
Podobną zasadę stosuje się przy tworzeniu stopów stali nierdzewnych. Do stopu dodawany jest składnik (np. molibden), którego obecność przesunęła potencjał korozyjny w obszar potencjałów pasywacji stali.



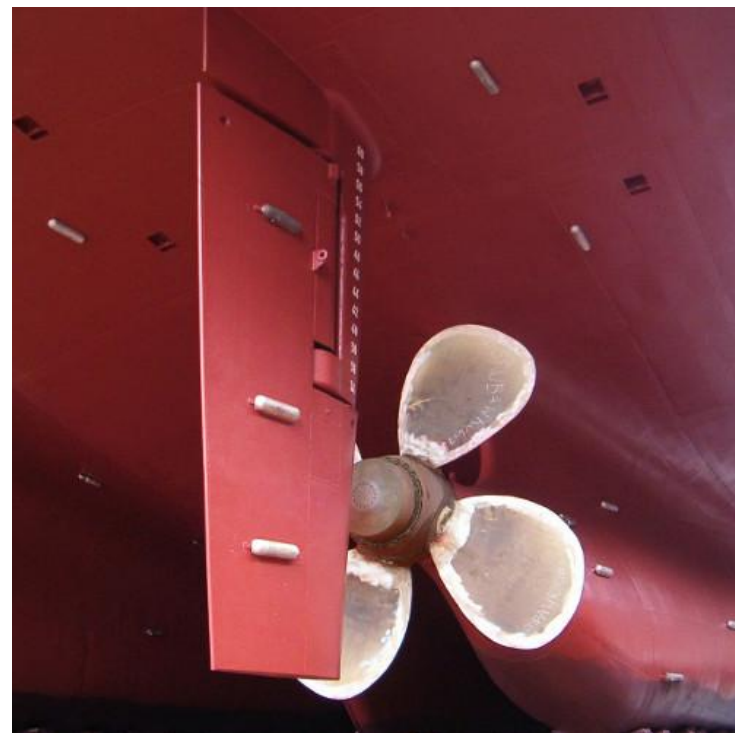
Ilustracja zasady ochrony anodowej metalu

Podstawowe zasady ochrony przed korozją

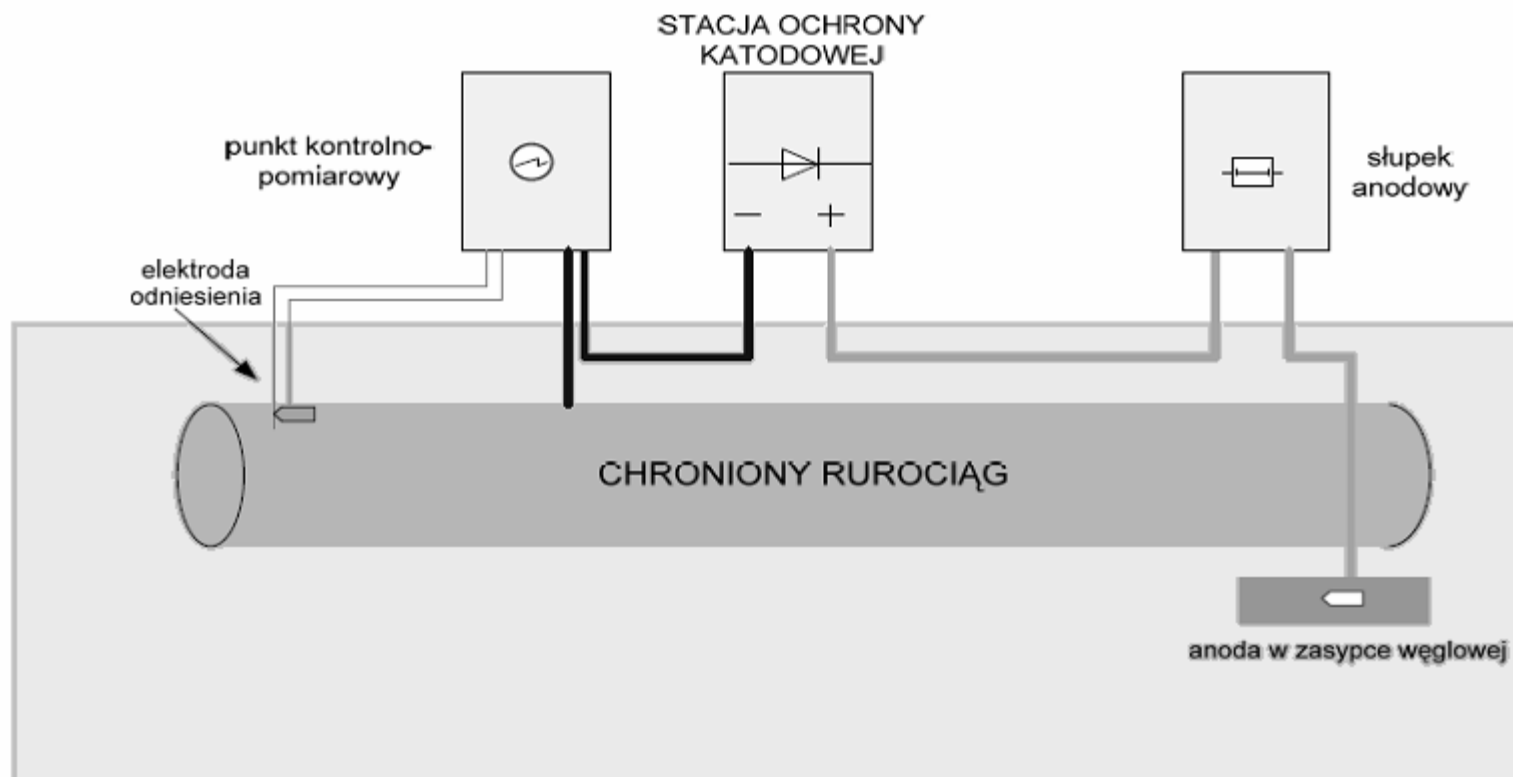
5. **Ochrona katodowa** dwójakiego rodzaju: bierną, czyli protektorową, polegającą na podłączeniu do chronionego detalu elektrod z metali o bardziej anodowym charakterze (cynk, magnez, specjalne elektrody z platynowanego tytanu) oraz katodową ochronę czynną polegającą na wymuszonej zmianie anodowego charakteru chronionego elementu na katodowy. Ten typ ochrony stosuje się zwykle dla dużych konstrukcji (np. rurociągów lub nabrzeży portowych), instalując co pewien odcinek zasilanie katodowe nakładane na chronioną konstrukcję. Anody zakopuje się wówczas w ziemi lub zanurza do wód gruntowych lub innych wód otaczających konstrukcję.



Ilustracja zasady biernej
ochrony katodowej metalu



Podstawowe zasady ochrony przed korozją



Schemat obwodów instalacji ochrony katodowej rurociągu z zewnętrznym źródłem prądu, przykład czynnej ochrony katodowej



1. J.Baszkiewicz, M.Kamiński, Podstawy Korozji Materiałów, Oficyna Wydawnicza, PW, Warszawa 1997
2. H.Bala, Korozja Materiałów-Teoria i Praktyka, Wydawnictwo WIPMIFS, PCz, Częstochowa, 2002
3. J.O'M. Bockris, J.K. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Rosetta, New York, 1973
4. H.Scholl, T. Błaszczak , P.Krzyczmonik, " Elektrochemia - Zarys teorii i praktyki", Wyd. U Ł , 1998
5. I.Koryta, I.Dvorak,V.Bohackowa, "Elektrochemia", PWN , 1980 .
6. W.Libuś, Z.Libuś, "Elektrochemia", PWN , 1987 .
7. A.J.Bard, G.Inzelt, F.Scholz, Electrochemical Dictionary Springer,2008



Dziękuję za uwagę

