



UNIwersytet Gdański
Wydział Chemii

Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 10

KWAŚNE DESZCZE JAKO CZYNNIK PRZYSPIESZAJĄCY PROCESY KOROZJI

Chemia Środowiska

Gdańsk, 2016

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Korozja jest jednym z głównych źródeł strat materiałowych. Przyczynia się ona także do zanieczyszczenia środowiska i stwarza zagrożenie dla ludzkiego zdrowia. Korozja to niszczenie materiału pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska i obejmuje różnorodne reakcje powierzchni podłoża tworzyw konstrukcyjnych i powłokowych. Proces ten polega na naturalnej skłonności metali, stopów metali i związków chemicznych do przechodzenia do stanu równowagi z otoczeniem. Korozji ulegają głównie metale, ale również tworzywa niemetaliczne, np. materiały budowlane, ceramika, kompozyty czy tworzywa sztuczne. Korozji nie można całkowicie wyeliminować, ale można znacznie ograniczyć.

Korozję można podzielić ze względu na:

I. Mechanizm procesów korozyjnych

II. Środowisko korozyjne, w którym znajduje się dany metal lub stop

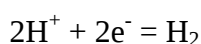
III. Charakter zniszczeń metalu

I. W zależności od mechanizmu procesów korozyjnych wyróżniamy następujące typy korozji:

1. Korozję chemiczną, która polega na chemicznym oddziaływaniu środowiska na materiały. Ten typ korozji zachodzi w środowiskach, w których brak jest przewodności jonowej. Korozja chemiczna obejmuje wszystkie reakcje, którym nie towarzyszy przepływ prądu elektrycznego. Reakcje te powodują przejście metalu w stan chemicznie związany. Korozję chemiczną metali wywołują gorące gazy spalinowe, ropa naftowa i jej pochodne, stopiona siarka oraz następujące gazy: H_2S , H_2 , CO , CO_2 , Cl_2 i NH_3 .

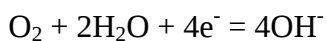
2. Korozję elektrochemiczną, która niszczy metale narażone na działanie elektrolitów. Występuje gdy metale reagują z otoczeniem, czemu towarzyszy powstanie ogniw elektrochemicznych, a także przepływ prądu elektrycznego. Korozja elektrochemiczna to niszczenie metalu w wyniku pracy ogniwa korozyjnego. Ogniwo nazywamy układ dwóch elektrod (katody i anody) w elektrolicie. Elektrodamy są najczęściej metale czyste i stopy metali, czyli przewodniki wykazujące przewodnictwo elektronowe pozostające w kontakcie z elektrolitem (wtedy na granicy faz powstaje potencjał elektrochemiczny). W procesach korozyjnych największe znaczenie mają dwie reakcje katodowe: **depolaryzacja wodorowa i depolaryzacja tlenowa**. Zazwyczaj podczas korozji elektrochemicznej mamy do czynienia z depolaryzacją obu rodzajów.

- **depolaryzacja wodorowa** polega na redukcji jonu wodorowego do wodoru gazowego



Reakcja ta zachodzi łatwo w środowiskach kwaśnych, natomiast znacznie wolniej w środowiskach alkalicznych i obojętnych.

- **depolaryzacja tlenowa** polega na reakcji tlenu cząsteczkowego, rozpuszczonego w elektrolicie do jonu hydroksylowego.



Reakcja ta przebiega w roztworach obojętnych i alkalicznych przy dostępie powietrza.

3. Korozję biologiczną, która zachodzi pod wpływem mikroorganizmów (głównie bakterii i grzybów) oraz produktów ich przemiany materii (produkty te tworzą środowisko korozyjne), np. w warunkach beztlenowych bakterie redukują jony SO_4^{2-} i siarczki S^{2-} . W tym typie korozji podstawowym czynnikiem korozyjnym jest siarczek wodoru, który jest produktem metabolizmu bakterii.

4. Korozję zmęczeniową, która polega na tym, że wiele metali i konstrukcji metalowych ulega uszkodzeniom korozyjnym na skutek agresywnego działania środowiska i jednoczesnego działania czynników mechanicznych. Korozja zmęczeniowa powstaje w wyniku działania np. wstrząsów i odkształceń mechanicznych. Często towarzyszy jej korozja chemiczna i elektrochemiczna.

II. W zależności od środowiska korozyjnego, w którym znajduje się dany metal lub stop zjawisko korozji można podzielić na:

1. Korozję atmosferyczną, która związana jest z opadami, wilgotnością powietrza i zanieczyszczeniami atmosfery.
2. Korozję gazową, która występuje w suchych, przeważnie gorących gazach.
3. Korozję wodną, która występuje w wodzie morskiej lub rzecznej.
4. Korozję ziemną, która występuje w glebie.
5. Korozję wywołaną prądami błędzącymi, która występuje głównie w miastach, gdzie wiele urządzeń elektrycznych jest uziemionych. Wywołana jest przepływem prądu przez glebę.

III. W zależności od charakteru zniszczenia korozyjnego można wyróżnić:

1. Korozję ogólną, która polega na zaatakowaniu i niszczeniu całej powierzchni konstrukcji.
2. Korozję miejscową. Wśród tego typu korozji wyróżniamy korozję plamową, punktową, międzykrystaliczną i szczelinową.
3. Korozję wżerową, która jest jedną z najczęściej spotykanych korozji. Jej występowanie związane jest z obecnością agresywnych anionów (głównie chlorkowych). Przy tego typu

korozji proces anodowy zachodzi na bardzo małych obszarach. Korozji wżerowej zwykle ulegają: Al, Cr, Ti i ich stopy.

4. Korozję międzykrystaliczną, która należy do najbardziej groźnych typów korozji. Atakuje stale nierdzewne wzdłuż granic ziaren. Powstaje podczas obróbki cieplnej lub przy spawaniu. Procesy tej korozji naruszają spójność pomiędzy poszczególnymi ziarnami, powodując utratę własności mechanicznych.
5. Korozję stykową (galwaniczną), która wywołana jest stykiem dwóch metali lub stopów o różnych potencjałach, w wyniku czego powstaje ogniwo galwaniczne. Połączenie dwóch metali o różnym potencjale elektrochemicznym (przy udziale elektrolitu) powoduje to, że metal mniej szlachetny ulega intensywnemu rozpuszczaniu.
6. Korozję naprężeniową i korozję zmęczeniową, które są wynikiem równoczesnego działania naprężeń i środowiska korozyjnego. Korozja naprężeniowa powodowana jest zarówno naprężeniami wywołanymi siłami zewnętrznymi, jak i naprężeniami wywołanymi, np. zginaniem lub spawaniem. Charakteryzuje się ona powstaniem pęknięć, które w stalach nierdzewnych przebiegają zwykle poprzez ziarna. W przypadku korozji zmęczeniowej naprężenia powodują to, że zostaje naruszona warstewka ochronna, skutkiem tego atakowany jest obszar metalu niechronionego.
7. Korozję szczelinową, która pojawia się w szczelinach i zagłębieniach konstrukcyjnych, pod uszczelnieniami, główkami śrub i nitów itp.

Wpływ na przebieg procesu korozji ma przede wszystkim środowisko korozyjne, w skład którego wchodzi gazy, ciecze i stopione ciała stałe oraz inne aktywne czynniki chemiczne, fizyczne i biologiczne. Jednym z głównych czynników powodujących korozję jest atmosfera. W jej skład wchodzi wiele związków, wśród których występują:

- słabe kwasy (CO_2) i niektóre kwasy organiczne,
- utleniacze, takie jak: tlen, ozon i wolne rodniki,
- zanieczyszczenia antropogeniczne do których zaliczamy: agresywne gazy, mocne kwasy, kwaśne aerozole, pyły metali ciężkich i wiele związków organicznych.

Na materiały wpływają również czynniki klimatyczne, do których można zaliczyć temperaturę, wilgotność oraz agresywne składniki środowiska takie jak: ditlenek siarki (SO_x), tlenki azotu (NO_x) oraz produkty ich przemian (H_2SO_4 i HNO_3), które najbardziej wpływają na kwasowość opadów atmosferycznych.

Aby chronić materiały przed korozją nanosi się powłoki ochronne, w skład których wchodzi różnorodny pigmenty i materiał wiążący. Bardzo ważny jest wybór materiału wiążącego, który wywiera wpływ na właściwości antykorozyjne pigmentu. Materiałem wiążącym mogą być polimery lub wielkocząsteczkowe związki pochodzenia naturalnego, np. oleje schnące – głównie lniane. Dobór pigmentu do wytwarzania powłok antykorozyjnych zależy od:

- rodzaju użytego materiału wiążącego,
- właściwości środowiska korozyjnego,
- właściwości podłoża zabezpieczanego materiału,
- natury chemicznej pigmentu.

Pigmenty w zależności od pełnionej funkcji dzielimy na:

- inhibitujące korozję - przykładem jest minia (tetratlenek triłowiu Pb_3O_4), która stosowana jest jako pigment antykorozyjny w farbach podkładowych. Zabezpiecza żelazo utleniając je z wytworzeniem cienkiej warstwy tlenków żelaza.
- neutralne - przedstawicielami takich pigmentów są: żółcień chromowa ($PbCrO_3$) występująca naturalnie jako minerał tzw. krokoit, biel tytanowa – TiO_2 oraz tlenek żelaza (II) – FeO .
- stymulujące korozję - do tej grupy pigmentów należą: grafit oraz tlenki żelaza (II) i (III).

Istnieje również podział powłok ochronnych, w którym kryterium stanowi skład chemiczny:

- cienkie powłoki tlenkowe o grubości 1-10 nm wytworzone na drodze chemicznej lub elektrochemicznej. Taka ochrona to pasywacja, która polega na tym, że powierzchnia metalu nie reaguje z otoczeniem mimo, że istnieją warunki sprzyjające korozji.
- powłoki metalowe, które zabezpieczają powierzchnię metalu przed agresywnym działaniem środowiska. W tych powłokach stosuje się następujące metale: cynk, kadm, aluminium, nikiel, ołów i metale szlachetne (złoto i srebro). Nanoszenie powłok metalowych odbywa się metodą zanurzenia (powleczenie innym metalem w kąpeli stopionego metalu), poprzez napyłanie w próżni i osadzanie elektrochemiczne.
- powłoki malarskie, w których stosowane farby i lakiery uniemożliwiają kontakt metalu z czynnikami korozyjnymi.
- powłoki niemetaliczne, w których zmiana składu chemicznego warstw powierzchniowych metalu zachodzi na drodze chemicznej metodą fosforowania, chromianowania lub działania przegrzanej pary wodnej na żelazo. Fosforowanie zachodzi poprzez zanurzenie przedmiotów żelaznych w roztworze kwasu fosforowego (V) i jego soli. Chromianowanie polega na zanurzeniu cynku i magnezu w roztworze soli chromu (IV). Działanie przegrzanej pary wodnej

na żelazo prowadzi do powstania na powierzchni metalu dobrze przylegającej warstewki tlenku żelaza(II).

Najczęściej stosowane pigmenty antykorozyjne zawierają głównie związki ołowiu i chromu. Są one toksyczne, dlatego stopniowo są zamieniane przez inne, mniej toksyczne związki, które posiadają zbliżone właściwości antykorozyjne.

Szybkości procesu korozji można określić wyznaczając następujące parametry:

- **jednostkę ubytku masy V_c [g/m² doba]**

Jednostka ubytku masy wyraża ubytek 1 grama metalu na metrze kwadratowym powierzchni i w czasie jednej doby.

$$V_c = \frac{\Delta m}{s \times t}$$

gdzie:

Δm - różnica masy próbki przed i po próbie korozyjnej [g],

s - powierzchnia próbki [m²],

t - czas trwania próby korozyjnej [doba].

- **jednostkę szybkości przeciętnego zużycia przekroju V_p [mm/rok]**

Parametr ten określa zmniejszenie wymiaru poprzecznego próbki o 1 mm w ciągu roku. Średnią szybkość korozji V_p oblicza się na podstawie jednostki ubytku masy V_c . Na podstawie średniej szybkości korozji V_p ustala się skalę odporności metali na korozję.

$$V_p = \frac{V_c}{1000 \times d}$$

gdzie:

d - gęstość metalu [g/cm³].

Jednostka szybkości przeciętnego zużycia przekroju i oparta na tej jednostce skala odporności ma zastosowanie tylko w ocenie szybkości korozji równomiernej. Przy korozji miejscowej, np. wżerowej lub międzykrystalicznej, ocenę ilościową szybkości korozji wyraża się w jednostkach procentowych.

- **jednostkę procentową szybkości korozji V_f [%]**

Jednostka procentowa szybkości korozji jest to procent zmiany badanej własności fizycznej materiału w ciągu jednej doby lub jednego roku. Średnia szybkość korozji w jednostkach

procentowych wyraża się wzorem przedstawionym poniżej:

$$V_f = \frac{(W_0 - W)}{W_0 \times t} \times 100$$

gdzie:

W_0 - wartość badanej własności fizycznej przed próbą,

W - wartość badanej własności fizycznej po próbie,

t - czas trwania próby.

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

2.1. Badanie wpływu środowiska korozyjnego na szybkość przebiegu procesu korozji

1. Przygotować 7 kawałków blachy żelaznej o wymiarach około 2×7 cm,
2. Dokładnie oczyścić blaszki z obu stron papierem ściernym i odtłuścić acetonem,
3. Następnie zanurzyć blaszki w cylindrach zawierających odpowiednio 30 ml:
 - wodnego roztworu H_2SO_4 (pH=4,5),
 - wodnego roztworu HNO_3 (pH=4,5),
 - wodnego roztworu HCl (pH=4,5),
 - 3% wodnego roztworu $NaCl$,
 - 3% wodnego roztworu $NaNO_2$,
 - wody wodociągowej,
 - wody destylowanej.

Wartości pH stosowanych kwasów odpowiadają średniej wartości pH opadu atmosferycznego na terenie Polski.

4. Zaobserwować (i zapisać) zmiany zachodzące w próbkach co 30 min. (po 30, 60 i 90 min.) od momentu zanurzenia w roztworach.
5. Pobrać po 5 ml każdego z roztworów i oznaczyć zawartość żelaza metodą tiocyjankową (rodankową).

Odczynniki:

- wodny roztwór H_2SO_4 (pH=4,5)
- wodny roztwór HNO_3 (pH=4,5)
- wodny roztwór HCl (pH=4,5)
- 3% wodny roztwór $NaCl$
- 3% wodny roztwór $NaNO_2$

- aceton 200 ml
- 7 kawałków blachy żelaznej o wymiarach około 2×7 cm

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- pipeta poj. 5 ml – 7 szt.
- cylinder poj. 50 ml – 7 szt.
- papier ścierny

2.2. Badanie wpływu powłok niemetalicznych na korozję

1. Przygotować 5 kawałków blachy żelaznej, które po oczyszczeniu papierem ściernym i odtłuszczeniu acetonem pokryć odpowiednio:
 - komercyjnie dostępną powłoką antykorozyjną (bezołowiową),
 - warstwą oleju przez zanurzenie w oleju silnikowym,
 - mieszaniną fosforanów (fosforowanie) przez zanurzenie na 2 godz. do 3% wodnego roztworu H_3PO_4 ,
 - mieszaniną fosforanów przez zanurzenie na 2 godz. do 3% wodnego roztworu $Zn_3(PO_4)_2$,
 - powłoką tlenkową przez zanurzenie na 2 godz. do 3% wodnego roztworu $NaNO_2$,
2. Po 2 godz. kawałki blachy żelaznej wyjąć z roztworów, spłukać wodą dejonizowaną i wysuszyć w strumieniu gorącego powietrza przy użyciu suszarki a następnie umieścić je (również te pokryte olejem) na **7 dni** w próbkach wypełnionych 30 ml H_2SO_4 (pH=4,5).
3. Zaobserwować (i zapisać) zachodzące zmiany.
4. Wykonać oznaczenie zawartości żelaza w roztworach po usunięciu kawałków blachy żelaznej, pobierając odpowiednio próbki o objętości 5 ml.

Odczynniki:

- 3% wodny roztwór H_3PO_4
- 3% wodny roztwór $NaNO_2$
- 3% wodny roztwór $Zn_3(PO_4)_2$
- wodny roztwór H_2SO_4 (pH=4,5)
- 5 kawałków blachy żelaznej
- aceton
- olej silnikowy

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- zlewka poj. 50 ml – 3 szt.
- pipeta poj. 5 ml – 5 szt.
- cylinder lub próbówka poj. 50 ml – 5 szt.
- szczypce

- suszarka
- papier ścierny

2.3. Badania porównawcze właściwości antykorozyjnych różnych związków ołowiu

1. Do plastikowych probówek otrzymanych od prowadzącego przesypać naważone w postaci proszku 0,001 mola w przeliczeniu na metaliczny ołów odpowiednio: Pb, PbO, PbO₂ i Pb₃O₄ (minia),
2. Do każdej probówki dodać po 10 ml pokostu i dokładnie wymieszać,
3. Każdą z przygotowanych farb pokryć po 3 kawałki blachy żelaznej, wysuszyć w strumieniu ciepłego, suchego powietrza, po czym wprowadzić do próbek zawierających 30 ml następujących roztworów:
 - H₂SO₄ (pH=4,5),
 - NaCl, 3% roztwór,
 - NaNO₃, 3% roztwór.
4. **Po tygodniu** usunąć kawałki blachy żelaznej, pobrać próbki o obj. 5 ml roztworu i oznaczyć w nich zawartość żelaza.

Odczynniki:

- Pb (proszek)
- PbO
- PbO₂
- Pb₃O₄
- H₂SO₄ (pH=4,5)
- NaCl, 3% roztwór
- NaNO₃, 3% roztwór
- 12 kawałków blachy żelaznej
- pokost
- pędzelki

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- suszarka
- szczypce
- cylindry poj. 50 ml – 12 szt.
- zlewki o poj. 100 ml – 2 szt.
- cylinder miarowy 100 ml – 1 szt.

2.4. Oznaczanie zawartości żelaza metodą tiocyjankową (rodankową) – krzywa wzorcowa (każda podgrupa przygotowuje krzywą samodzielnie)

1. Przygotować roztwór wzorcowy żelaza(III) o stężeniu 1 mg Fe/ml. W tym celu naważyć 0,8928 g siarczanu(VI) amonu i żelaza(II) ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$) i rozpuścić w kolbie miarowej zawierającej 5 ml wody dejonizowanej i 2 ml stężonego H_2SO_4 , zamieszać a po rozpuszczeniu uzupełnić wodą dejonizowaną do obj. 100 ml,
2. Następnie do 9 kolbek miarowych o poj. 50 ml i wprowadzić odpowiednio 0,0 (ślepa próba); 0,25; 0,50; 1,50; 2,50; 3,50; 5,00; 7,50 i 15,00 ml roztworu wzorcowego,
3. Do wszystkich roztworów wzorcowych dodać 5 ml roztworu tiocyjanianu potasu, 2 ml 2M HCl i uzupełnić wodą destylowaną do kreski,
4. Po wymieszaniu zmierzyć absorbancję barwnego roztworu przy długości fali 480 nm, stosując roztwór ślepej próby jako odnośnik,
5. Wykreślić krzywą wzorcową.

Uwaga: roztwory żelaza są nietrwałe, dlatego oznaczenie należy przeprowadzić w czasie nieprzekraczającym 30 min.

2.5. Oznaczanie zawartości żelaza w badanych próbkach

1. Do kolbki miarowej o poj. 50 ml wprowadzić 5 ml badanej próbki, dodać 5 ml roztworu tiocyjanianu potasu, 2 ml 2 M HCl i uzupełnić wodą destylowaną do obj. 50 ml,
2. Po wymieszaniu zmierzyć absorbancję barwnego roztworu przy długości fali 480 nm, stosując roztwór ślepej próby jako odnośnik,
3. Na podstawie krzywej wzorcowej obliczamy zawartości żelaza w poszczególnych próbkach.

Uwaga: roztwory żelaza są nietrwałe, dlatego oznaczenie należy przeprowadzić w czasie nieprzekraczającym 30 min.

Odczynniki:

- 20% roztwór wodny tiocyjanianu potasu (KSCN), zakwaszony kwasem solnym do pH = 2, przygotować 500 ml
- 2 M HCl, 500 ml
- siarczan(VI) amonu i żelaza(II) ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$)
- stężony H_2SO_4

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- kolba miarowa o obj. 100 ml – 1 szt.
- kolbki miarowe o poj. 50 ml – 9 szt.
- pipeta o obj. 1, 5, 10, 25 ml
- spektrofotometr

Część eksperymentalną opracowano na podstawie skryptu Wachowski L. , Kirszensztejn P. „Ćwiczenia z Podstaw Chemii Środowiska” pozycja 1 spisu literatury

3. LITERATURA

1. L. Wachowski, P. Kirszensztejn: *Ćwiczenia z podstaw chemii środowiska*, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 1999.
2. A. Bielański: *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 1997.
3. P. O'Neill: *Chemia środowiska*, PWN, Warszawa-Wrocław, cz. III, rozdz. 9, 1997, 1998.
4. B. Głowniak, E. Kempa, T. Winnicki: *Podstawy ochrony środowiska*, PWN, Warszawa, 1985.