



IN MARI VIA CUA
UNIWERSYTET GDAŃSKI
WYDZIAŁ CHEMII

Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 3

**KWAŚNE DESZCZE JAKO CZYNNIK
PRZYSPIESZAJĄCY PROCESY KOROZJI**

Chemia Środowiska

Gdańsk, 2022

1. CZEŚĆ 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. Charakter powstałego ogniwa zależy zarówno od własności metalu (rodzaju, struktury, jednorodności, obecności warstewki lub powłoki) jak i rodzaju środowiska, stężenia elektrolitu, temperatury i kwasowości. Ogniwnem 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 (woda, gleba, roztwory związków chemicznych) - wtedy na granicy faz powstaje potencjał elektrochemiczny.

W pracy ogniwa wyróżniamy następujące procesy:

proces anodowy $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$

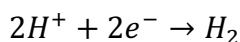
np.: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$

w którym metal przechodzi do roztworu w postaci kationów, czyli utlenia się.

proces katodowy $D + e^{-} \rightarrow De$ (D – depolaryzator)

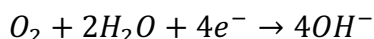
W procesach korozyjnych największe znaczenie mają dwie reakcje katodowe: **depolaryzacja wodorowa i depolaryzacja tlenowa**. Zazwyczaj podczas korozji elektrochemicznej mamy do czynienia z depolaryzacją obu rodzajów.

- **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 błędzającymi, 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 obejmującą całą powierzchnię stykającą się ze środowiskiem korozyjnym.
2. Korozję miejscową. Wśród tego typu korozji wyróżniamy korozję plamową, punktową 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. Sole obecne w środowisku korozyjnym, w zależności od swego charakteru, przyspieszają lub opóźniają korozję. Sole powstałe z mocnych kwasów i mocnych zasad w pierwszej fazie przyspieszają korozję stali i żelaza. Do tak działających soli należą: NaCl, KCl, Na₂SO₄ i inne, które w wyniku reakcji hydrolizy mają odczyn kwaśny (np. NiSO₄, AlCl₃, MnCl₂, FeCl₂). Sole, które w wyniku hydrolizy mają odczyn zasadowy, a pH=10, opóźniają lub nawet hamują korozję żelaza i stali. Do tego typu soli zaliczamy: Na₃PO₄, Na₂CO₃, Na₂SiO₃. Sole o własnościach utleniających mogą być depolaryzatorami - wtedy działają korozyjnie (np. FeCl₃, CuCl₂, HgCl₂) lub pasywatorami – wtedy hamują korozję (np. NaNO₃, Na₂CrO₄, KMnO₄). Ważnym zagadnieniem związanym ze zjawiskiem korozji metali jest ich pasywność, czyli stan, w którym metale na ogół nie ulegają korozji. Do metali pasywnych należą: Al, Cr i Ti. Inne metale można spasywować metodą chemiczną lub elektrochemiczną np. żelazo stężonym kwasem siarkowym, azotowym lub substancjami o właściwościach utleniających, chromianami lub azotanami.

Jednym z głównych czynników powodujących korozję jest atmosfera. W jej skład wchodzi wiele związków, wśród których występują:

- słabe kwasy (CO₂) 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 (H₂SO₄ i HNO₃), 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:

- hamujące korozję - przykładem jest minia (tetratlenek triołowiu 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 fosforanowania, chromianowania lub działania przegrzanej pary wodnej na żelazo.

Przykłady nanoszenia niemetalicznych powłok antykorozyjnych:

- Fosforanowanie zachodzi poprzez zanurzenie przedmiotów żelaznych w roztworze kwasu fosforowego (V) i jego soli:
 - A. kawałki blachy umieszcza się na 30 min. w 5% kąpeli do fosforanowania typu Parker 2 ($600 \text{ g/dm}^3 \text{ P}_2\text{O}_5$, $165 \text{ g/dm}^3 \text{ Zn}$, $0,04 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}$) w temperaturze 80-98 °C. Po wyjęciu kawałki blachy dokładnie opłukuje się wodą destylowaną, a następnie zanurza się w kąpeli do pasywacji w temperaturze 95 °C na czas 45 min.

- B. kawałki blachy umieszcza się na 50 min. w kąpeli do fosforanowania na zimno ($25 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_3\text{PO}_4$, $20 \text{ g/dm}^3 \text{ ZnO}$, $15 \text{ g/dm}^3 \text{ NaNO}_2$) w temperaturze pokojowej.
- C. kawałki blachy umieszcza się na 20 min w mieszaninie 3% roztworu $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ i 3% kwasu ortofosforowego (H_3PO_4) w temperaturze $50 \text{ }^\circ\text{C}$.
- o 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).
 - o Powłoki tlenkowe w warunkach laboratoryjnych nanosi się na kawałki blachy poprzez umieszczenie blaszki w zlewce z roztworem do oksydowania ($900 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$, $250 \text{ g/dm}^3 \text{ NaNO}_3$, $70 \text{ g/dm}^3 \text{ NaNO}_2$) i ogrzewanie pod wyciągiem do wrzenia, które następnie utrzymuje się przez 20 min.

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.

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

2.1. Badanie wpływu środowiska korozyjnego na szybkość przebiegu procesu korozji (ćwiczenie wspólne dla całej grupy)

1. Przygotować 12 kawałków blachy żelaznej o wymiarach około $2 \times 7 \text{ cm}$,
2. Dokładnie oczyścić blaszki z obu stron papierem ściernym i odtłuścić acetonem,
3. Następnie zanurzyć blaszki w cylindrach zawierających odpowiednio 45 ml:
 - wodnego roztworu H_2SO_4 ($\text{pH}=4,5^*$),
 - wodnego roztworu HNO_3 ($\text{pH}=4,5^*$),
 - 3% wodnego roztworu NaCl ,
 - 3% wodnego roztworu NaNO_3 ,
 - wody wodociągowej,
 - wody destylowanej.

Dla każdego roztworu przygotować dwie oddzielne próbki z zanurzoną blaszką. Jedna próbka przeznaczona będzie do prowadzenia obserwacji a druga do poboru próbek w celu badania zawartości żelaza.

- * wartości pH stosowanych kwasów odpowiadają średniej wartości pH opadu atmosferycznego na terenie Polski.
4. Obserwować (i zapisywać) zmiany zachodzące w roztworach co 30 minut (po 30, 60, 90 i 120 min.) licząc od momentu zanurzenia blaszek.
 5. Po 60 i 120 min. obrać po 5 ml każdego z roztworów i oznaczyć zawartość żelaza metodą tiocyjankową (rodankową) (**UWAGA!!! Przed pobraniem należy dokładnie zamieszać próbki!**).

Odczynniki:

- wodny roztwór H_2SO_4 (pH=4,5)
- wodny roztwór HNO_3 (pH=4,5)
- 3% wodny roztwór NaCl
- 3% wodny roztwór $NaNO_3$
- aceton
- 12 kawałków blachy żelaznej o wymiarach około 2×7 cm

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- pipeta poj. 5 ml – 7 szt.
- cylinder poj. 50 ml – 1 szt.
- zakręcane probówki o poj. 50 ml – 12 szt.
- papier ścierny

2.2. Badania porównawcze właściwości antykorozyjnych różnych powłok ochronnych

1. Przygotować 4 kawałki blachy żelaznej, które po oczyszczeniu papierem ściernym i odtłuszczeniu acetonem pokryć odpowiednio:
 - farbą sporządzoną z pokostu i minii (naważyć w postaci proszku 0,001 mola w przeliczeniu na metaliczny ołów mini (Pb_3O_4) dodać 5 ml pokostu i dokładnie wymieszać ucierając w moździerz),
 - komercyjnie dostępną powłoką antykorozyjną (bezołowiową),
 - warstwą oleju (przez zanurzenie w oleju silnikowym na około 2 godziny),
2. Przygotowane kawałki blachy żelaznej oraz blaszkę kontrolną umieścić na **7 dni** w cylindrach wypełnionych 30 ml wodnego roztworu 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 (wyjmując blaszki zadbać aby

znajdująca się na nich rdza pozostała w roztworze, **roztwory przed pobraniem próbek dokładnie wymieszać**).

Odczynniki:

- wodny roztwór H_2SO_4 (pH=4,5)
- 4 kawałki blachy żelaznej
- aceton
- olej silnikowy
- komercyjnie dostępna powłoka antykorozyjna (bezołowiowa)
- pokost
- pędzelki

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- pipeta poj. 5 ml – 4 szt.
- zakręcane probówki o poj. 50 ml – 4 szt.
- szczypce
- suszarka
- papier ścierny

2.3. 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 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.

2.4. 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” oraz Mazurkiewicz B., Lelek-Borkowska U. „Powłoki antykorozyjne i dekoracyjne” pozycje 1 i 2 spisu literatury.

3. SPRAWOZDANIE

1. **Cel ćwiczenia** – opisanie głównego celu ćwiczenia i celów pobocznych (jeżeli występują)
2. **Część metodyczna** w formie mieszczącego się na jednej stronie schematu przedstawiającego najważniejsze etapy wykonanego eksperymentu umożliwiającego powtórzenie doświadczenia.
3. **Wyniki/ opracowanie wyników** - zebranie i zamieszczenie wszystkich uzyskanych na ćwiczeniu wyników i wykonywanych obliczeń*
4. **Dyskusja i podsumowanie** - odwołanie do celu ćwiczenia; podsumowanie ćwiczenia; interpretacja uzyskanych wyników doświadczeń w oparciu o posiadaną wiedzę; w razie potrzeby odwołanie się do danych literaturowych.

5. Spis wykorzystanej literatury

WYMAGANIA OGÓLNE:

- tekst powinien być wyjustowany
- strony należy ponumerować
- wszystkie rysunki i tabele powinny zostać podpisane (tabele podpisujemy „nad tabelą”, rysunki „pod rysunkiem”) i powinny występować nawiązania do nich w tekście.
- *zamieścić obliczenia niezbędne do wykonania doświadczenia i opracowania wyników; w sytuacji, gdy wykonuje się kilka obliczeń wg tego samego schematu zamieścić jedno przykładowe obliczenie
- stosować jednostki wszędzie, gdzie jest to wymagane
- sprawozdanie należy oddać w ustalonym terminie

3. LITERATURA

1. L. Wachowski, P. Kirszensztejn: *Ćwiczenia z podstaw chemii środowiska*, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 1999.
2. Mazurkiewicz B., Lelek-Borkowska U.: *Powłoki antykorozyjne i dekoracyjne. Ćwiczenia laboratoryjne*, Kraków 2009, <http://www.chemia.odlew.wgh.edu.pl>
3. A. Bielański: *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 1997.
4. P. O'Neill: *Chemia środowiska*, PWN, Warszawa-Wrocław, cz. III, rozdz. 9, 1997, 1998.
5. B. Głowniak, E. Kempa, T Winnicki: *Podstawy ochrony środowiska*, PWN, Warszawa, 1985.