Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

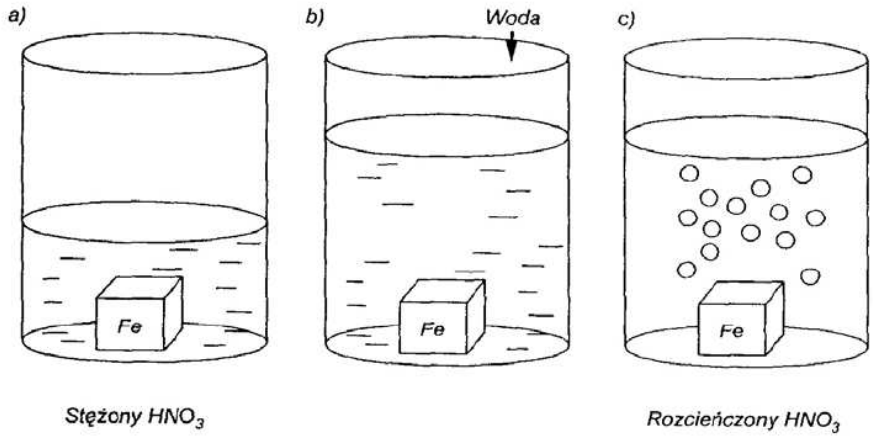
Temat: **Pasywacja metali**

Cel ćwiczenia

Zbadanie pasywującego działania na stal stężonego kwasu azotowego (V), określenie zależności tego działania od stężenia HNO_3 i ustalenie wpływu różnych depasywatorów na odporność warstewek pasywnych.

Wstęp

Pasywność to stan, w którym metal zajmujący w szeregu napięciowym położenie odpowiadające stanowi aktywnemu, koroduje z bardzo małą szybkością lub w ogóle nie ulega procesom korozyjnym. Metal spasywowany zachowuje się pod względem elektrochemicznym jak metal szlachetny.
Chemiczne pasywowanie żelaza i stali uzyskuje się działając na nie silnymi utleniaczami takimi jak roztwory azotanów, chromianów, a także stężonymi kwasami siarkowymi i azotowym.
W celu wyjaśnienia istoty zjawiska pasywności na rys.1. przedstawiono wyniki obserwacji poczynione przez Faradaya w trakcie badań nad zachowaniem się żelaza w kwasie azotowym.



Rys.1. Obserwacja Faradaya nad pasywnością żelaza w kwasie azotowym.

Umieszczenie próbki żelaza w stężonym kwasie azotowym (rys.1 a) nie powoduje żadnej widocznej reakcji – żelazo nie ulega rozpuszczeniu. Również zarysowanie pilnikiem jego powierzchni nie wywoła rozpuszczenia. Pomiary grawimetryczne szybkości korozji żelaza w stężonym kwasie azotowym wykazują, że ma ona wartość zbliżoną do zera. Stan taki nazywamy *trwale pasywnym.*

Umieszczenie próbki żelaza w rozcieńczonym kwasie azotowym (rys.1 c) wywołuje gwałtowną reakcję rozpuszczania żelaza. Stan taki nazywamy *aktywnym.* Szybkość korozji metalu w stanie aktywnym może być 10^4 nawet 10^6 razy większa niż w stanie pasywnym.

Rozcieńczenie stężonego kwasu azotowego, w którym zanurzona jest próbka żelaza, nie prowadzi do zmiany sytuacji (rys.1 b). Żelazo nadal nie ulega rozpuszczeniu – jest w stanie pasywnym. Zarysowanie powierzchni spowoduje jednak rozpoczęcie rozpuszczania żelaza i przejście w stan aktywny - utratę pasywności. Można powiedzieć, że uprzednio spasywowane w stężonym kwasie azotowym żelazo, po zmianie warunków (rozcieńczeniu kwasu), jest nadal w stanie pasywnym, lecz stan ten nie jest trwały.

Innym sposobem wprowadzenia metalu w stan pasywny jest jego polaryzacja anodowa.

Otrzymywanie stopów to jeszcze jeden sposób wprowadzenia metali w stan pasywny. Dodatek 13% chromu do żelaza wywołuje jego samorzutną pasywację.

Pasywację metalu można więc uzyskać stosując: utleniacze, polaryzację anodową lub dodatki stopowe.

Wiele czynników wpływa na trwałość warstw pasywnych. Trwałość warstw pasywnych zależy zarówno od metalu, na którego powierzchni one powstają, jak również od czynników związanych ze środowiskiem. Do składników środowiska działających korzystnie zalicza się jony wodorotlenkowe i utleniacze. Natomiast składnikami niekorzystnymi są jony wodorowe i halogenkowe (chlorkowe) oraz reduktory. Jony wodorowe powodują całkowite rozpuszczenie warstw pasywnych, natomiast jony chlorkowe działają lokalnie. W kwasach można więc spodziewać się korozji równomiernej (przejście w stan aktywny). W roztworach obojętnych zawierających chlorki wystąpi natomiast korozja lokalna, wynikająca z miejscowych uszkodzeń warstwy pasywnej.

Właściwości ochronne wytworzonych na powierzchni metalu warstewek można ocenić na podstawie pomiaru szybkości ich depasywacji.

Depasywacja, czyli zanik warstewki pasywnej, przebiega pod działaniem jednych czynników wolno, innych szybko, a zależy to od rodzaju środowiska i zawartych w nim depasywatorów, którymi mogą być jony H^+, Cl^-, SO_4^{2-}, itp. Do badania warstewki ochronnej stali można używać roztwory soli miedzi [$CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3]_2$. Zaletą stosowania tych ostatnich jest łatwo zauważalne zjawisko pojawiania się na powierzchni żelaza zredukowanej miedzi w miejscach, w których nastąpiło uszkodzenie warstewki ochronnej. Reakcja rozpoczyna się w porach warstewki, które stopniowo rozszerzają się.

Spośród wielu teorii dotyczących budowy i tworzenia warstw pasywnych powszechnie uznawane są dwie: warstewkowa i adsorpcyjna.

Teoria tlenkowa zakłada powstanie podczas pasywacji warstewki zbudowanej z tlenków lub innych związków. Warstewka ta oddziela powierzchnię metalu od wpływu środowiska. O słuszności tej teorii może świadczyć fakt, że warstewkę tę można oddzielić od podłoża metodami fizycznymi.

W zależności od rodzaju otrzymanej warstewki ochronnej wyróżnić możemy pasywność chemiczną i mechaniczą.

Pasywność chemiczna występuje na niektórych, tzw. pasywujących się metalach, z których wiele jest metalami przejściowymi (platynowce i żelazowce, chrom, molibden i wolfram, tytan i cyrkon). Ten rodzaj pasywności jest przypisywany obecności cienkiej, niewidocznej, lecz spoistej i półprzewodzącej warstewki tlenku na powierzchni metalu, powodującej silne przesunięcie potencjału elektrodowego w kierunku dodatnim (0,5 – 2 V).

Efekt podobny można uzyskać *elektrochemicznie* na drodze polaryzacji anodowej, tj. przez elektrolityczne utlenianie powierzchni metalu.

Pasywność mechaniczna występować może praktycznie na wszystkich metalach, o ile środowisko i warunki sprzyjają wytrącaniu się na powierzchni metalu soli stałych.

Przyczyną znacznego obniżenia szybkości korozji w tym przypadku jest obecność dość grubej, mniej lub bardziej porowatej warstwy soli, zwykle nieprzewodzącej. Potencjał elektrodowy nie musi być w tym przypadku przesunięty w kierunku dodatnim, a co więcej - jeśli rozpuszczalność soli jest mała - może być nawet przesunięty w kierunku ujemnym, licząc od potencjału normalnego.

Teoria adsorpcyjna zakłada, że podczas procesu pasywacji następuje chemisorpcja na powierzchni metalu tlenu lub pasywujących jonów, co utrudnia dyfuzję i ogranicza szybkość reakcji metalu z otoczeniem. Argumentem na rzecz teorii adsorpcyjnej jest głównie fakt, że w niektórych przypadkach wystarcza mniejsza ilość tlenu niż ta, która byłaby potrzebna do utworzenia jednocząsteczkowej warstwy tlenu.

Przebieg ćwiczenia

Odczynniki i przyrządy:

próbki stali niskowęglowej w postaci płytek, o stężeniach 15%, 30%, 40%, 60% obj., 0,1 n roztwory soli miedzi: $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO)_3$, aceton, parownice porcelanowe, papier ścierny i pinceta.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Powierzchnie próbek stalowych dokładnie oczyścić papierem ściernym i odtłuścić acetonem,
2. Posługując się pincetą 4 próbki zanurzyć w naczyniach z roztworami o odpowiednich stężeniach, HNO_3
3. Zaobserwować i zanotować zachowanie się próbek zanurzonych w kwasie, po 60s próbki wyciągnąć, opłukać woda i osuszyć na bibule,
4. Ocenić wygląd powierzchni i ustalić wizualnie, która jest spasywowana,
5. Kolejne 3 próbki po oczyszczeniu i odtłuszczeniu umieścić w naczyniach ze stężonym na 60s; po tym czasie wypłukać i wysuszyć, HNO_3
6. W celu zbadania zdolności ochronnych warstewek pasywnych zanurzamy po 1 próbce spasywowanej stali do roztworów 0,1 n $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO)_3$,
7. W chwili zanurzenia próbek włączyć stoper, obserwować ich powierzchnię, stwierdzić pojawienie się pierwszych śladów miedzi wydzielonej na próbce (t_1) oraz ustalić czas (t_2) po którym cała powierzchnia próbki zostanie pokryta miedzią.

Wyniki zestawić w tabeli

Numer próbki	**DEPASYWATOR**					
	$CuCl_2$		**$CuSO_4$**		**$Cu(NO)_3$,**	
	t_1	**t_2**	**t_1**	**t_2**	**t_1**	**t_2**
1						
2						
3						

8. Wyciągnąć wnioski o właściwościach ochronnych warstewek pasywnych.

Zagadnienia kontrolne

1. Stan pasywny metali.
2. Metody pasywacji metali.
3. Wykorzystanie zjawiska pasywacji w praktyce antykorozyjnej (przykłady).
4. Ocena właściwości warstwy pasywnej.

Literatura

1. H. Uhlig: Korozja i jej zapobieganie, WNT Warszawa 1976
2. G. Wranglen: Podstawy korozji i ochrony metali, WNT Warszawa 1985
3. J. Baszkiewicz, M. Kamiński: Podstawy korozji materiałów, Warszawa 1997