

Laboratorní práce:

Elektrochemické metody stanovení korozní rychlosti

Cíl práce:

Cílem laboratorní úlohy je stanovení inhibičního účinku urotropinu a cetamínu, které se používají jako korozní inhibitory za účelem snížení korozní rychlosti ve vodném prostředí. Ke stanovení jsou použity běžně používané elektrochemické metody: měření polarizačního odporu a elektrochemická impedanční spektroskopie.

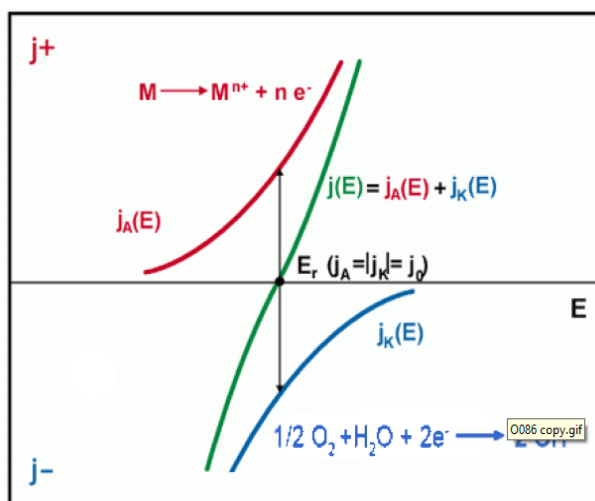
Teoretický úvod

Dílčí děje elektrochemického korozního procesu, tj. anodická oxidace kovu a katodická redukce složky prostředí (vývoj vodíku, či redukce kyslíku) probíhají rychlostí dle rovnic (1) a (2):

$$j_a = j_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_k}\right) \quad j_k = -j_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (1, 2)$$

j_a a j_k jsou proudové hustoty pro anodickou, resp. katodickou korozní reakci, β_a a β_k konstanty těchto reakcí a j_0 je výměnná proudová hustota, charakterizující rychlost dílčích dějů. Posledním parametrem je přepětí η , což je odklon od potenciálu elektrody E .

Jelikož pro celý systém musí být zachována podmínka elektroneutality, tj. nesmí docházet k hromadění náboje, potenciál E se samovolně posune na hodnotu, kde se obě rychlosti dílčích dějů vyrovnají a v tomto bodě se ustaví smíšený, tzv. korozní potenciál E_{kor} . Grafické vyjádření vztahů mezi potenciálem elektrody E a rychlostí reakce, vyjádřené proudovou hustotou j , je tzv. polarizační křivka (obr.1).



Obr. 1: Polarizační křivka a smíšený korozní potenciál [2]

Metoda měření polarizačního odporu

Měření polarizačního odporu je velmi běžnou metodou zjišťování korozní rychlosti, neboť oproti ostatním je tato metoda nedestruktivní, citlivá a její provedení trvá pouze několik minut (oproti



metodě hmotnostních úbytků, která vyžaduje čas v řádu hodin až dnů). Stanovení polarizačního odporu je založeno na předpokladu, že střední část výsledné polarizační křivky korozního systému je v nejbližším okolí korozního potenciálu ($\eta = E - E_r = \pm 10$ mV) lineární a protíná pod určitým úhlem osu nulové proudové hustoty. Polarizační odpor v této oblasti pak můžeme definovat vztahem:

$$R_P = \left[\frac{\delta E}{\Delta j} \right]_{E \rightarrow E_{kor}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_k}{2,303 j_{kor} (\beta_a + \beta_k)} = \frac{B}{j_{kor}} \quad (3)$$

Podle této rovnice je polarizační odpor nepřímo úměrný korozní rychlosti (vyjádřené jako korozní proudová hustota j_{kor}), kde B je konstanta stanovená další polarizací mimo oblast E_{kor} .

Elektrochemická impedanční spektroskopie

Jednou z možných technik pro hodnocení korozních dějů je elektrochemická impedanční spektrometrie (EIS), která představuje vysoce citlivou a nedestruktivní experimentální techniku umožňující stanovení elektrických vlastností studovaného elektrochemického systému. Měření impedance je založeno na sledování proudové odezvy pracovní elektrody po průchodu střídavého napětí a impedanci lze interpretovat jako zdánlivý odpor systému proti procházejícímu sinusovému proudovému signálu. Jelikož se hodnota střídavého proudu či napětí mění s jeho frekvencí, není hodnota impedance konstantní, ale frekvenčně závislá.

Kapacitní odezvy při popisu fázového rozhraní nelze aproximovat většinou ideálním kondenzátorem. V reálných elektrochemických systémech se pro charakterizaci fázového rozhraní korozního systému či oxidických vrstev používá prvku s konstantní fází – CPE, jehož chování zahrnuje odchylky od ideálního chování kondenzátoru. Impedance CPE je popsána vztahem:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (4)$$

kde j představuje imaginární člen, ω úhlovou frekvenci a Y_0 kapacitu CPE. Odchylku od ideálního chování definuje exponent n , který nabývá hodnot od 0 do 1 a vyjadřuje míru disperze kapacity (pro ideálně hladký povrch, např. povrch rtuťové elektrody, $n = 1$).

Právě parametr n v případě laboratorního měření souvisí se stavem povrchu, drsností, případně s uniformní distribucí náboje. Jelikož jsou všechny vzorky exponovány za stejných podmínek, lze předpokládat, že se na různých hodnotách disperze podílí především stav jejich povrchu, tedy míra korozního napadení. Změna tohoto parametru lze zaznamenat rovněž na podobě impedančních spekter jako zploštění kružnice v Nyquistově diagramu.

Pracovní postup

1. Připravte 2 sady 250 ml roztoků 5% HCl a 250 ml 5% HCl + 1 hm. % inhibitoru
2. Pracovní vzorek oceli, obruste, odmastěte acetonem a společně s referenční kalomelovou elektrodou a platinovým drátkem zapojte měřicího systému Gamry Reference 600
3. Elektrochemickou celu naplňte elektrolytem (5% HCl), tak aby všechny tři elektrody byly plně ponořeny.
4. V programu Gamry Framework sestavte následující sekvenci elektrochemických metod: EIS/Polarization resistance/Tafel/EIS
5. Stejným způsobem proměřte tuto sekvenci pro veškeré roztoky. Před začátkem nového měření je potřeba pracovní elektrodu vždy nově přebrousit a odmastit.



NÁVODY PRO LABORATOŘE ENERGETIKY

6. V programu Gamry Echem Analyst vyhodnoťte výsledky svých měření a určete:
- Okamžitou korozní rychlost oceli v prostředí bez inhibitoru a s inhibitorem.
 - Inhibiční vlastnosti testovaných inhibitorů v %.
 - Heterogenitu povrchu na začátku a po skončení měřicí sekvence.

Vyhodnocení výsledků

- a) Okamžitá korozní rychlost.

Korozní rychlost získáte vyhodnocením naměřených dat v programu Echem Analyst. Pro správný výsledek je nutné dosazení naměřených Tafelových konstant β_K a β_A . Výsledek uvádějte v mm/rok.

- b) Inhibiční schopnost testovaných inhibitorů:

Z naměřených korozních proudových hustot vypočítejte inhibiční účinnost podle rovnice

$$\eta (\%) = [(j_0 - j)/j_0] \cdot 100 \quad (5)$$

kde j_0 je korozní proudová hustota v neinhibovaném systému a j je korozní proudová hustota v inhibovaném systému.

- c) Heterogenitu povrchu elektrody pomocí metody EIS:

Srovnajte impedanční spektra naměřená před měřením polarizačního odporu. Diskutujte jak změnu ve spektru tak změnu parametru n jehož hodnotu získáte po vyhodnocení v programu ZSimpWin.

Literatura

- [1] Landolt, D. *Corrosion and surface chemistry of metals*, 1st ed.; **2007**; ISBN 978-2-940222-11-7
- [2] Novák, P. *Korozní inženýrství* [online]; Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT v Praze: Praha, **2002**.