



# Politechnika Wroclawska

---

Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej

## Badania elektrochemiczne. Analiza krzywych potencjodynamicznych.

mgr inż. Anna Zięty  
promotor: dr hab. inż. Jerzy Detyna, prof. nadzw. Pwr

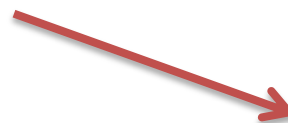
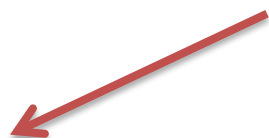
---

Wrocław, dn. 25.11.2015r.



# KOROZJA, RODZAJE KOROZJI

- ✓ niezamierzone niszczenie metali pod wpływem reakcji elektrochemicznej bądź chemicznej z otaczającym środowiskiem
- ✓ proces samorzutny



## **elektrochemiczna**

bodziec: wilgoć

## **chemiczna**

bodziec: obecność suchych gazów

Płyny ustrojowe to środowisko agresywne  
(występowanie **chlorków** )



# KOROZJA, RODZAJE KOROZJI



## ogólna

(równomiernie na całej powierzchni materiału)

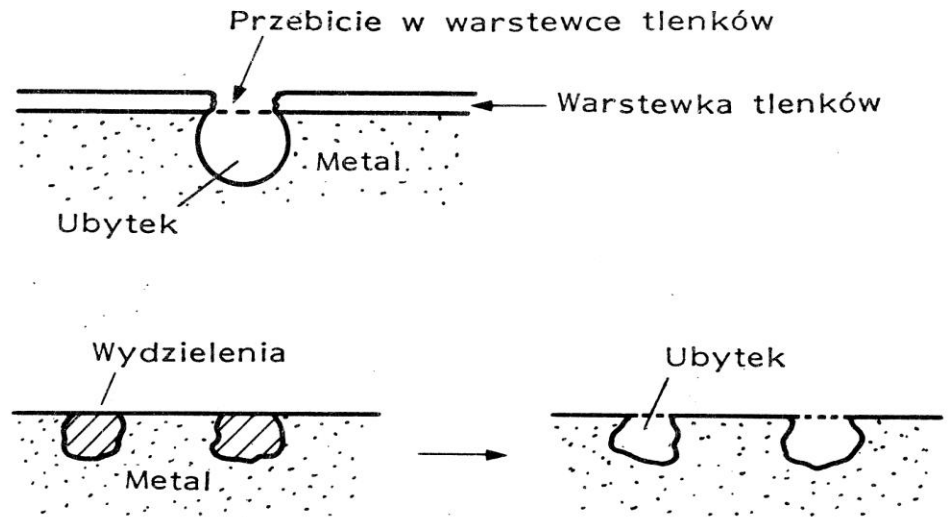
- ✓ najbardziej bezpieczna
- ✓ monitoring



## lokalna

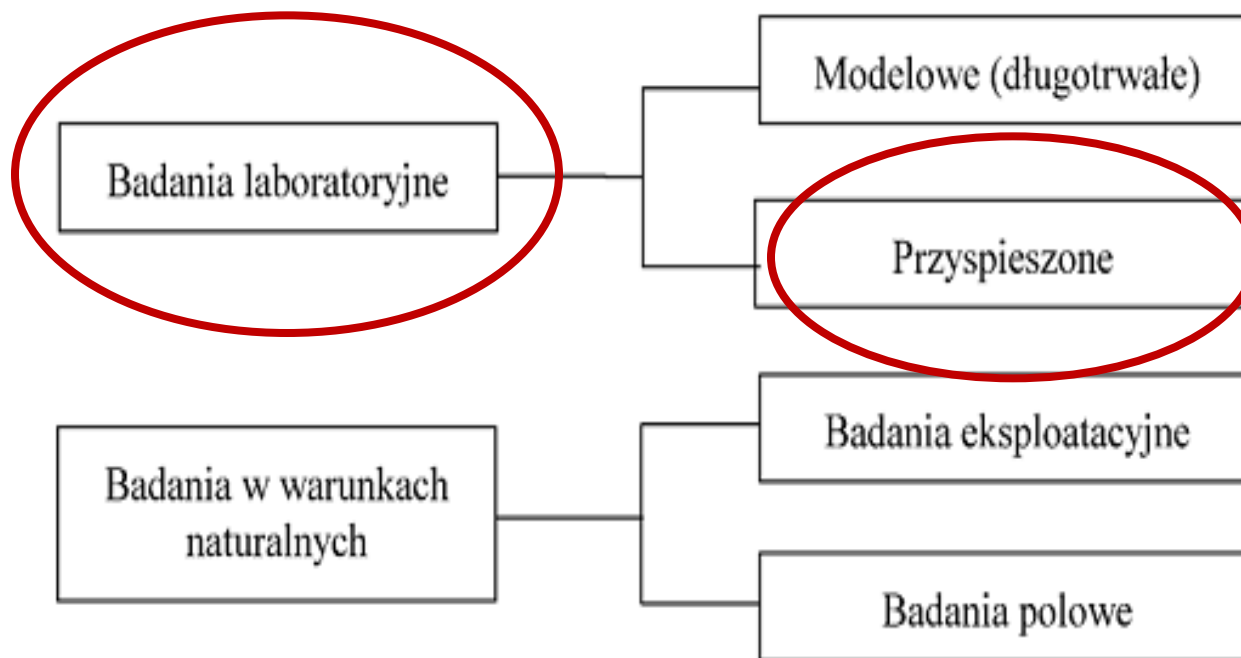
(w konkretnych miejscach materiału)

- ✓ **wżerowa** (przy metalach pasywnujących)





# METODY BADAŃ KOROZYJNYCH



## BADANIA ELEKTROCHEMICZNE

(zaburzenie stanu równowagi poprzez prąd elektryczny)



# TRÓJELEKTRODOWY UKŁAD POMIAROWY

**RE**

**elektroda odniesienia**

Elektroda wodorowa (NEW)  
Elektroda kalomelowa (NEK, nasycony KCl)  
nasycona elektroda Ag/AgCl

**WE**

**elektroda badana**

Badany materiał



**CE**

**elektroda pomocnicza**  
**(przeciwelektroda)**

platyna,  
grafit,  
stal austenityczna



# DEFINICJE

## ELEKTRODA (półogniwo)

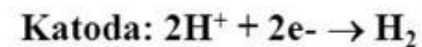
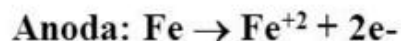
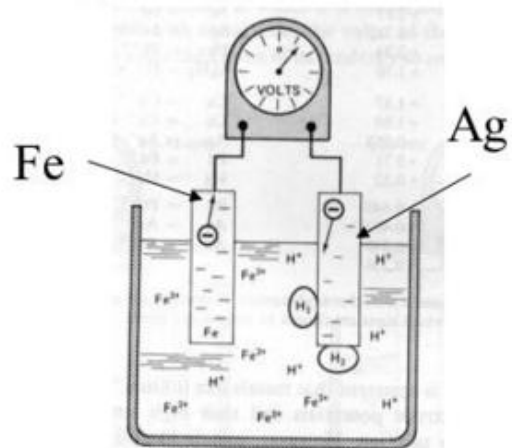
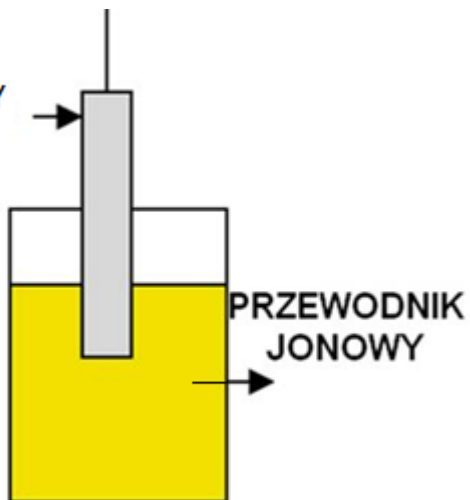
- na granicy faz występuje różnica potencjałów  
(stan równowagi dynamicznej pomiędzy procesem przechodzenia jonów z metalu do roztworu a procesem przeciwnym)

## OGNIWO GALWANICZNE

- ✓ układ 2 elektrod
- ✓ możliwe przenoszenie ładunków elektrycznych pomiędzy elektrodami przez obecne w roztworach jony
- ✓ przenoszenie jonów → procesy utlenienia i redukcji na powierzchni elektrod

PRZEWODNIK  
ELEKTRONOWY

metal  
stop



## SZEREG NAPIĘCIOWY METALI

Półogniwo	[V]	Półogniwo	[V]
Li   Li <sup>+</sup>	-3,01	Co   Co <sup>2+</sup>	-0,28
K   K <sup>+</sup>	-2,92	Ni   Ni <sup>2+</sup>	-0,22
Ba   Ba <sup>2+</sup>	-2,92	Sn   Sn <sup>2+</sup>	-0,14
Sr   Sr <sup>2+</sup>	-2,89	Pb   Pb <sup>2+</sup>	-0,13
Ca   Ca <sup>2+</sup>	-2,84	Fe   Fe <sup>3+</sup>	-0,04
Na   Na <sup>+</sup>	-2,71	H <sub>2</sub>   H <sup>+</sup>	0,00
Mg   Mg <sup>2+</sup>	-2,38	Bi   Bi <sup>3+</sup>	+0,20
Be   Be <sup>2+</sup>	-1,70	Sb   Sb <sup>3+</sup>	+0,20
Al   Al <sup>3+</sup>	-1,66	As   As <sup>3+</sup>	+0,30
Mn   Mn <sup>2+</sup>	-1,05	Cu   Cu <sup>2+</sup>	+0,34
Zn   Zn <sup>2+</sup>	-0,76	Ag   Ag <sup>+</sup>	+0,80
Cr   Cr <sup>3+</sup>	-0,71	Hg   Hg <sup>2+</sup>	+0,87
Fe   Fe <sup>2+</sup>	-0,44	Pt   Pt <sup>2+</sup>	+1,20
Cd   Cd <sup>2+</sup>	-0,40	Au   Au <sup>3+</sup>	+1,42

**POTENCJAŁ  
ELEKTROCHEMICZNY**



**E**

**metal  
bardziej  
szlachetny**

- ✓ duża odporność na działanie chemiczne
- ✓ nie ulega wpływom atmosferycznym (tlen, wilgoć)
- ✓ np. złoto, platyna, srebro, rtęć (przeciwelektroda)



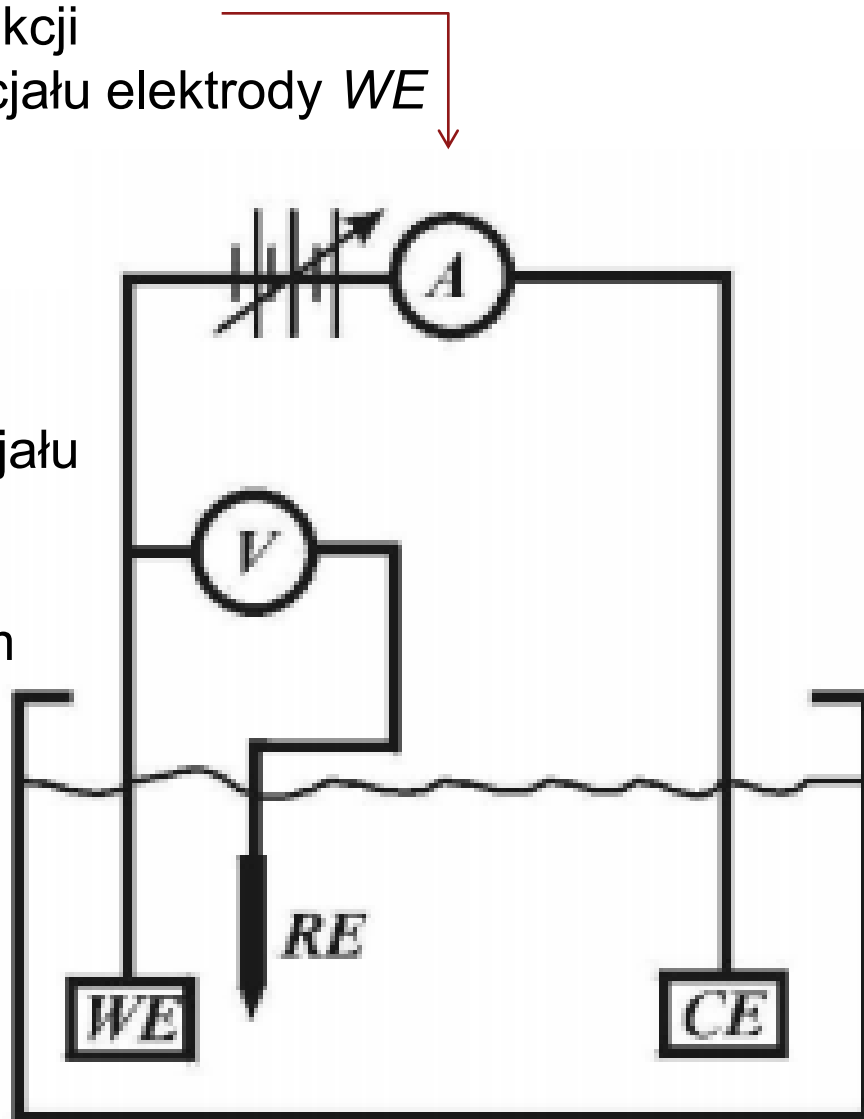
# TRÓJELEKTRODOWY UKŁAD POMIAROWY

- ✓ wartość natężenia prądu reakcji
- ✓ prąd powoduje zmiany potencjału elektrody *WE*

## ELEKTRODA ODNIESIENIA (RE)

- ✓ ściśle zdefiniowana wartość potencjału (elek. wodorowa tzw. Standardowa  $E = 0,00$  [V], e. kalomelowa  $E = 242$  [mV] (względem elektrody standardowej))
- ✓ umożliwia wyznaczenie potencjału elektrody *WE* poprzez pomiar siły elektromotorycznej:

$$SEM = E_{kat} - E_{an}$$





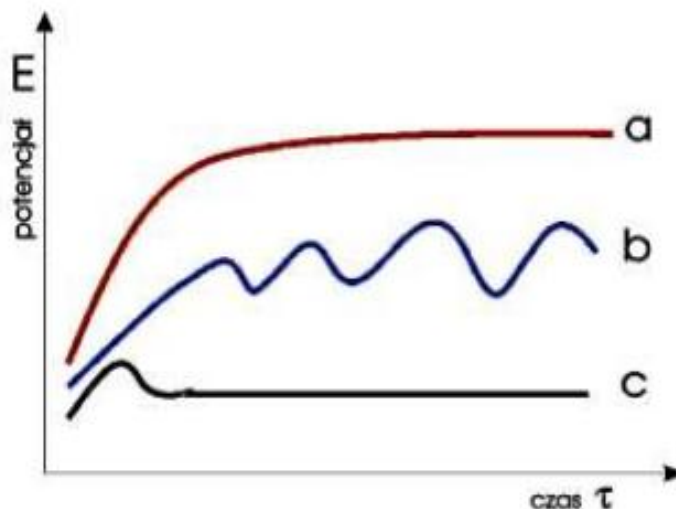


# KRZYWE POLARYZACJI

- ocena zachowania korozyjnego materiału

## 1. KRZYWA GALWANOSTATYCZNA

- ✓ Korozja swobodna dla obwodu otwartego → przepływ stałego prądu ( $I=\text{const}$ )
- ✓ Rejestrowanie przebiegu zmian potencjału elektrody WE w funkcji czasu



a - korozja ogólna,  
b - korozja wżerowa,  
c - warstwa pasywna nienaruszona

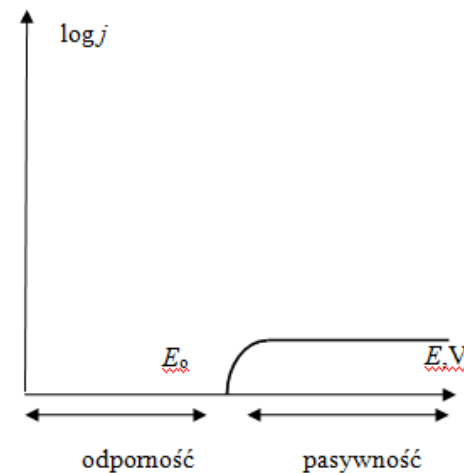
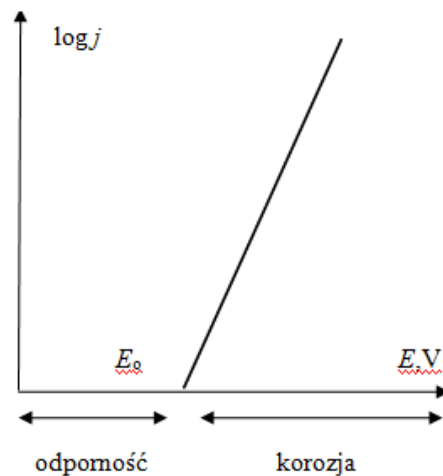
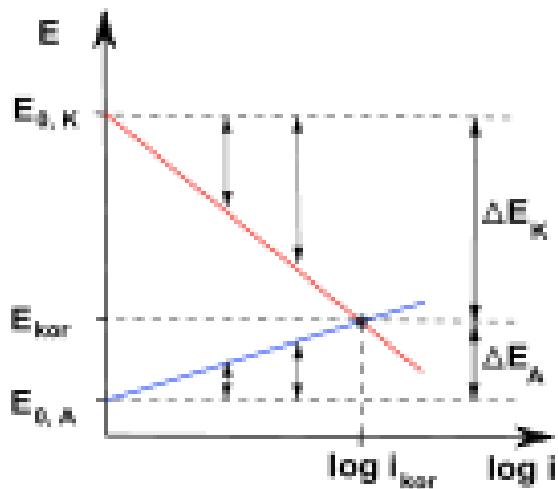
## INFORMACJE

- ✓ tendencja materiału do korodowania /odporności korozyjnej
- ✓ ocena ochronnych warstw pasywnych
- ✓ określenie szacunkowego czasu, po jakim stop osiąga wartość stabilną
- ✓ (tj. osiągnięcie równowagi termicznej)
- ✓ uzyskanie wartości POTENCJAŁU STACJONARNEGO (KOROZYJNEGO)  $E_{\text{kor}}$



# KRZYWE POLARYZACJI

- ocena zachowania korozyjnego materiału



✓ przy potencjałach niższych od  $E_{kor}$  ( $E_0$ ) reakcje utleniania metalu zachodzą bardzo wolno i można przyjąć, że jest to **potencjałowy zakres odporności metalu**,

✓ **podział krzywej** na dwa obszary – katodowy (na lewo) i anodowy (na prawo; roztwarzanie materiału),

✓ im wyższy  $E_{kor}$ , tym wyższa odporność korozyjna (**porównywanie materiałów**),

✓ wskazuje, kiedy rozpoczną się (ewentualne) procesy korozyjne na badanym materiale

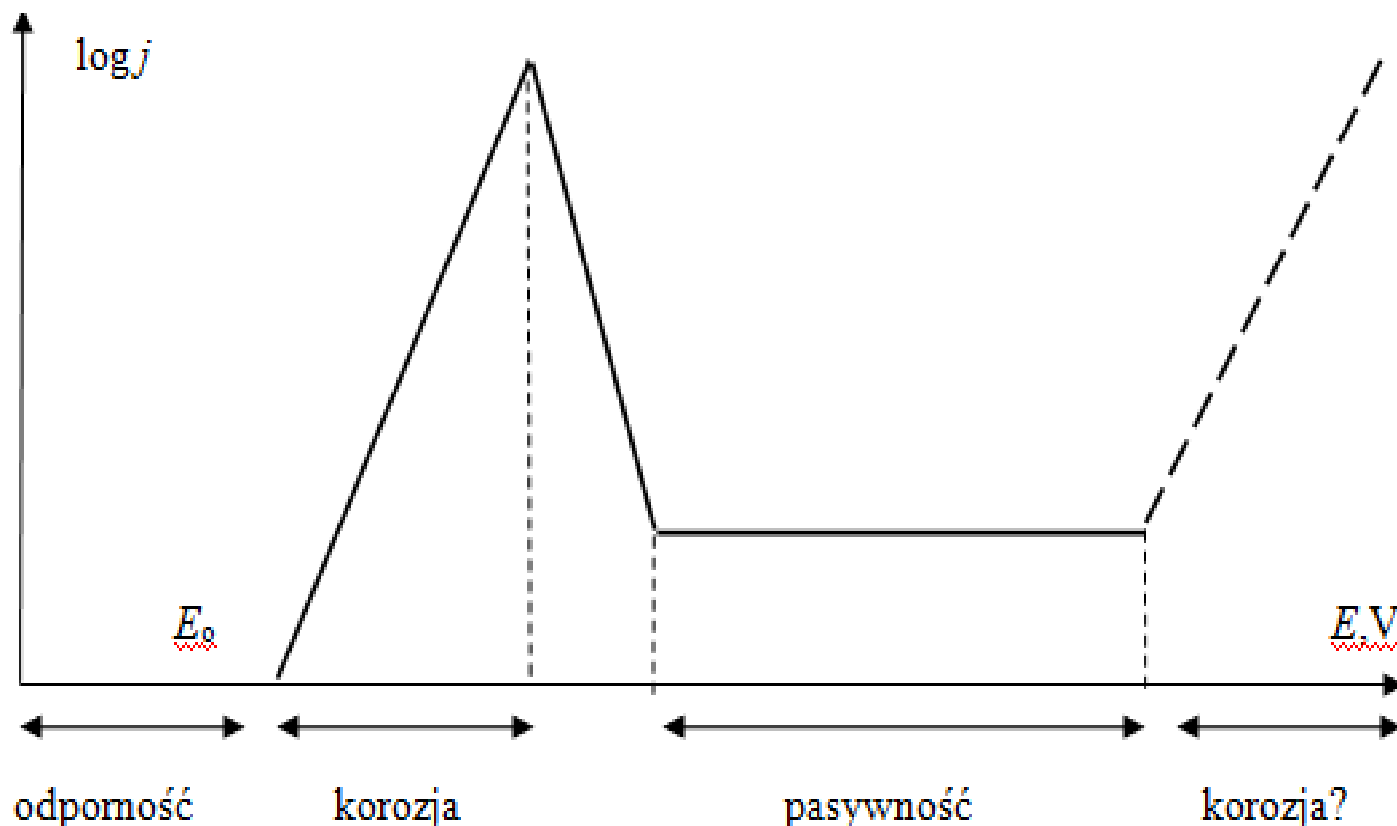


# KRZYWE POLARYZACJI

- ocena zachowania korozyjnego materiału

## 1. KRZYWA POTENCJOKINETYCZNA (POTENCJODYNAMICZNA)

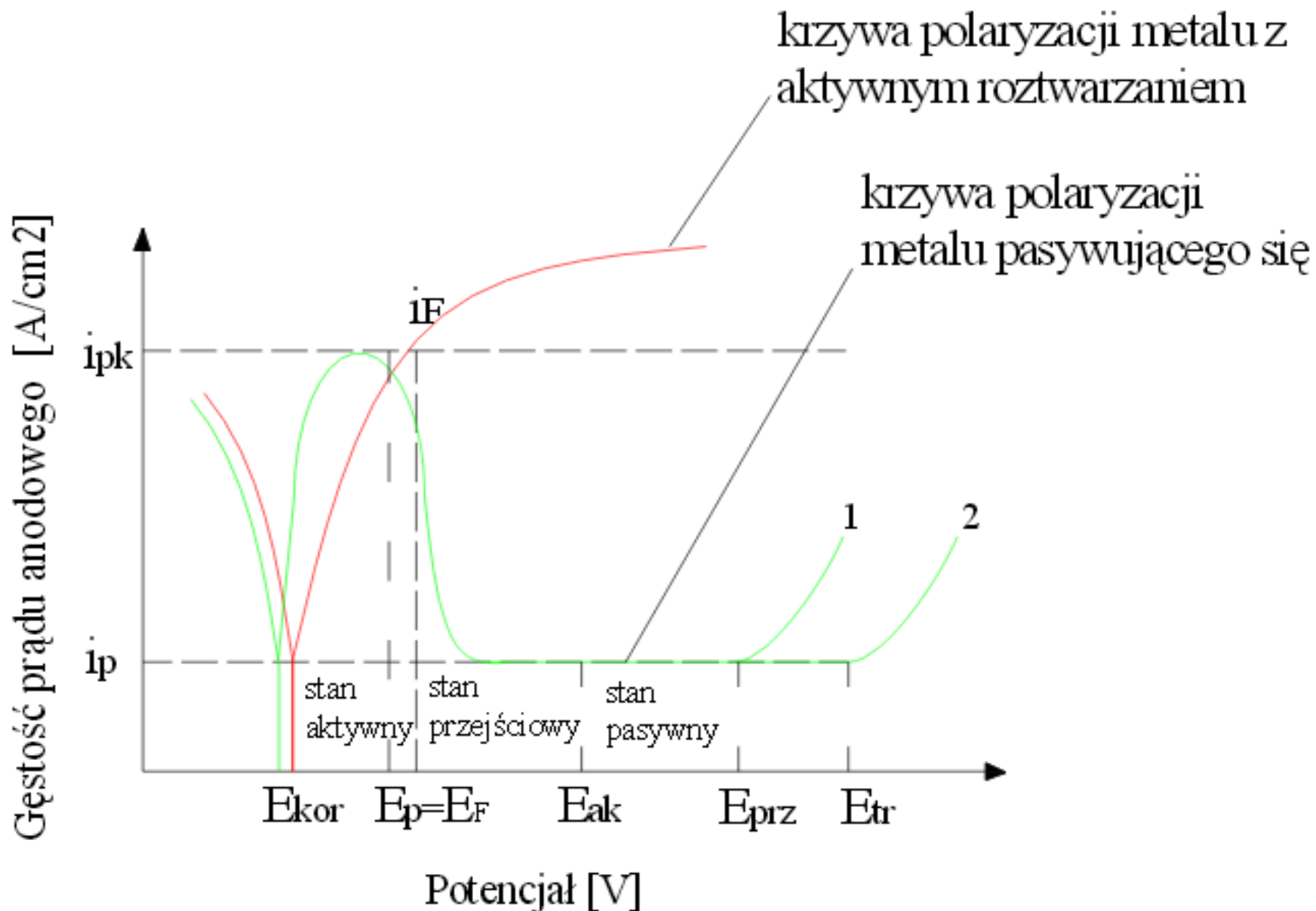
- ✓ Potencjał elektrody badanej jest zmieniany (polaryzowanie elektrody) w czasie zgodnie z zadanymi wcześniej parametrami
- ✓ Prąd jest rejestrowany w funkcji  $i = f(E)$ , bądź  $\log |i| = f(E)$



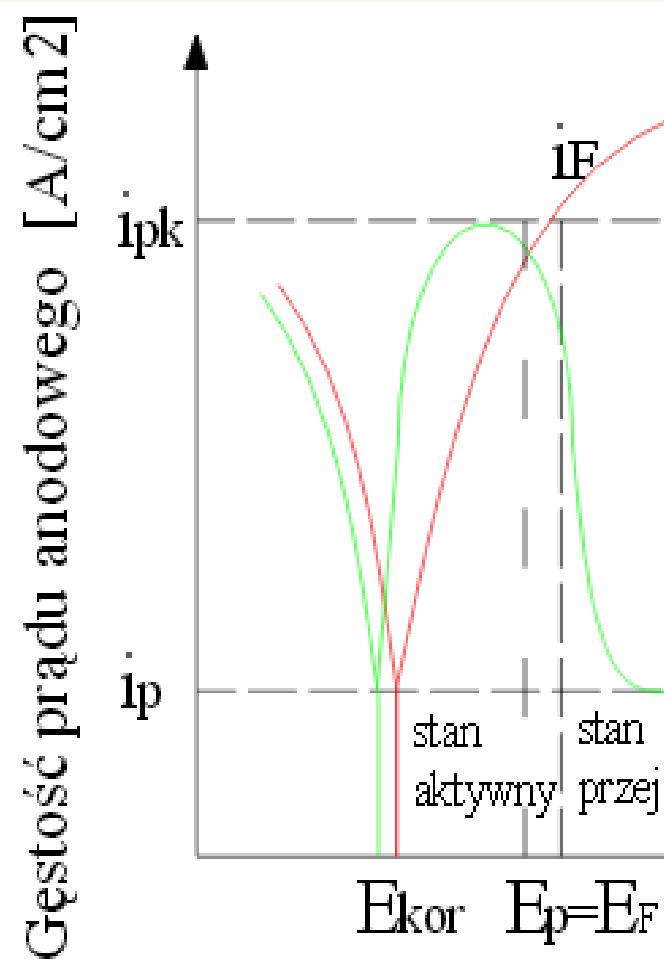


# KRZYWE POLARYZACJI

- ocena zachowania korozyjnego materiału



PARAMETR	INFORMACJE
$i_{pk}$	<p>Gęstość prądu krytycznego pasywacji</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ miarą łatwości pasywacji - mniejszy prąd, tym łatwiejsza jest pasywacja,</li> <li>✓ obniża się, gdy pH staje się bardziej zasadowe</li> </ul>
$E_p = E_F$	<p>Potencjał pasywacji (potencjał Flad'ego)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ początek obszaru pasywacji</li> </ul>
$E_{kor} - E_F$	<p>Obszar aktywny</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ metal roztwarza się, tworząc jony proste</li> </ul>
$i_p$	<p>Gęstość prądu pasywacji</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ prędkość roztwarzania metalu osiąga minimum</li> </ul>



## PARAMETR

## INFORMACJA

 $E_{np}$ 

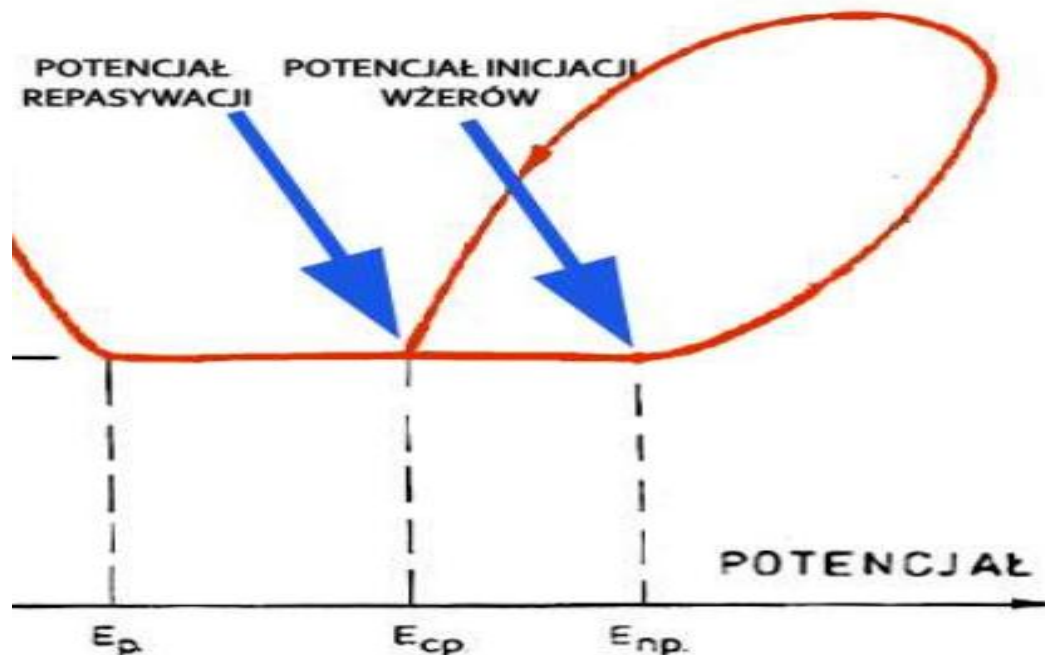
*Potencjał przebicia (potencjał zarodkowania (inicjacji) wżerów)*  
 ✓ **zainicjowanie korozji wżerowej**,  
 ✓ zwany też potencjałem krytycznym korozji wżerowej ,  
 ✓ leżący na granicy obszaru pasywnego.

 $E_F - E_{np}$ 

*Obszar pasywacji*  
 ✓ spadek prądu ze względu na uwalnianie jony metali → powierzchnia jest całkowicie pokryta warstwą tlenku

 $E_{cp}$ 

*Potencjał repasywacji (potencjał krytyczny korozji wżerowej)*  
 ✓ gęstość prądu obniża się do wartości zbliżonych do gęstości prądu pasywacji,  
 ✓ punkt przecięcia się krzywej z obszaru pasywacji z krzywą „odwróconą”

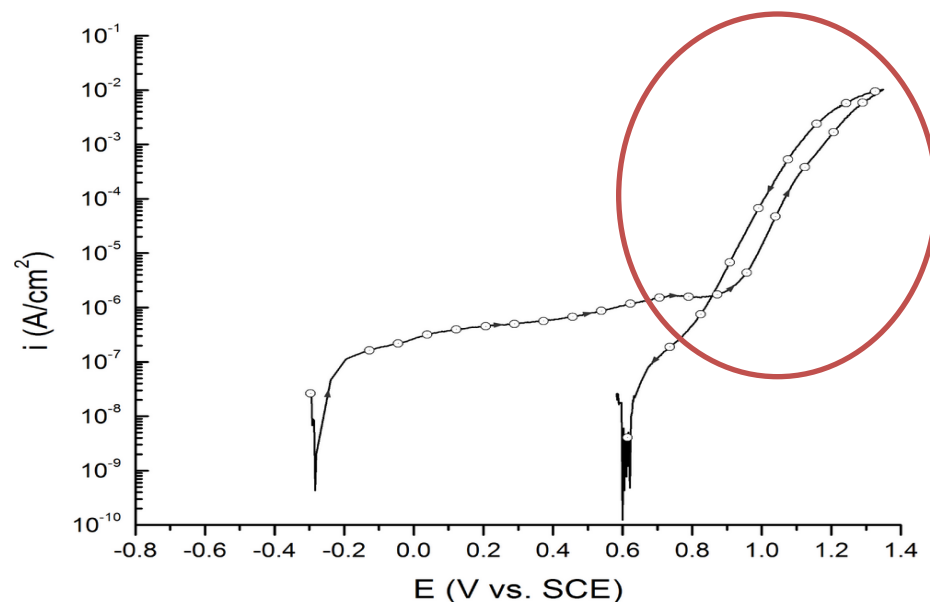
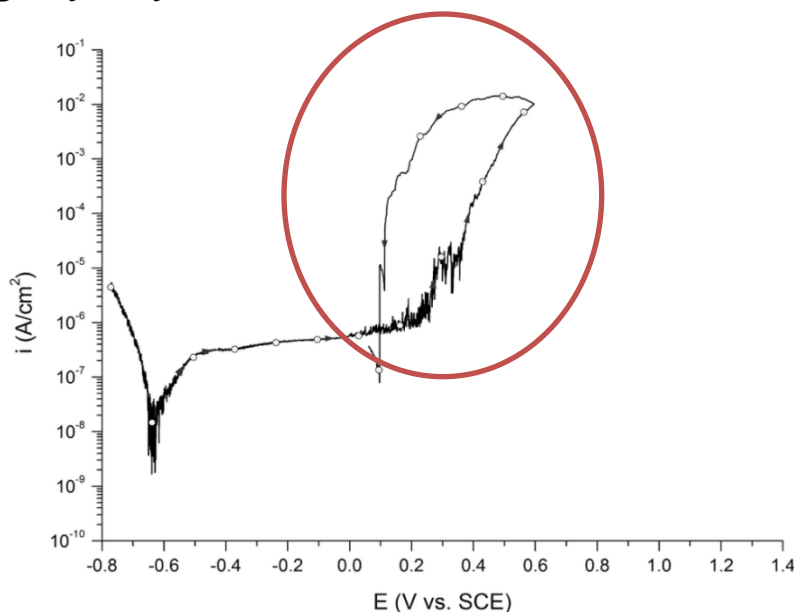


# KRZYWE POLARYZACJI

## - ocena zachowania korozyjnego materiału

### **HISTEREZA (krzywa odwrócona)**

- ✓ obniżenie wartości potencjału (już po zainicjowaniu korozji wżerowej)
- ✓ może zachodzić odbudowa warstwy pasywnej (repasywacja) metalu
- ✓ wąskie pętle histerazy, które wskazują na niewielką podatność badanych warstw tlenkowych na korozję wżerową w roztworze
- ✓ metastabilny charakter powstałych wżerów oraz bardzo szybka repasywacja warstwy wierzchniej potwierdzają zdolność badanych materiałów do samoleczenia w środowisku agesywnym

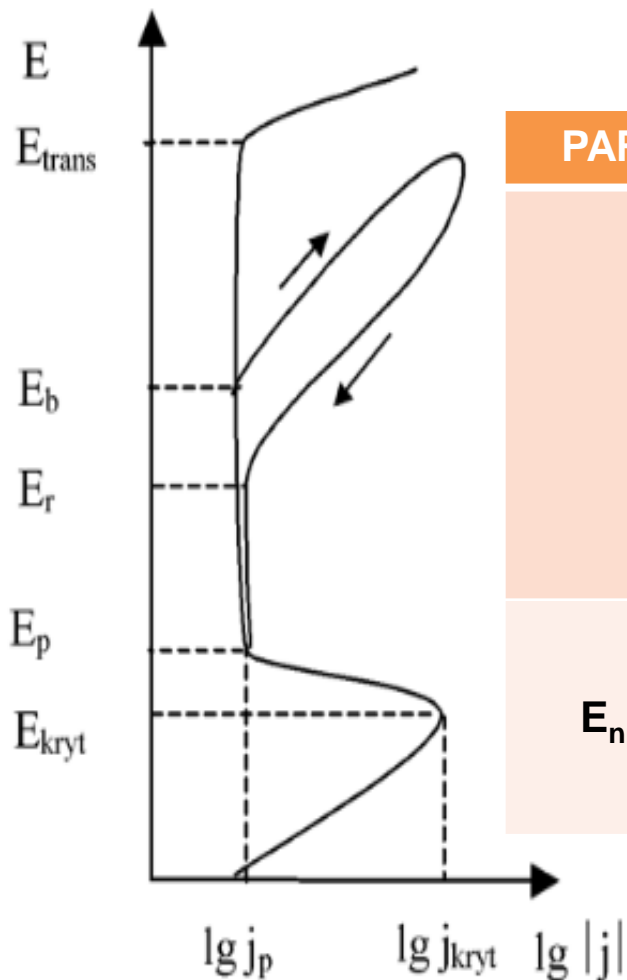


**Wielkość pętli histerazy oraz wartość potencjału  $E_{cp}$  (repasywacji) są miarą zdolności metalu do repasywacji. W wyniku repasywacji proces korozji wżerowej zostaje zahamowany.**



# KRZYWE POLARYZACJI

- ocena zachowania korozyjnego materiału



PARAMETR	INFORMACJA
$E_{trans}$	<u>Potencjał transpasywacji</u> <ul style="list-style-type: none"><li>✓ związany głównie z wydzieleniem tlenu</li><li>✓ rozpoczyna się szybkie roztwarzanie metalu lub stopu związane z dalszym utlenieniem kationów metali tworzących warstwę pasywną</li><li>✓ całkowite rozpuszczanie warstwy pasywnej</li></ul>
$E_{np} - E_{trans}$	<ul style="list-style-type: none"><li>✓ wzrost gęstości prądu na skutek przebicia warstwy pasywnej</li><li>✓ nie tworzą się nowe wżery</li><li>✓ rozwój (rozrost) wżerów istniejących</li></ul>

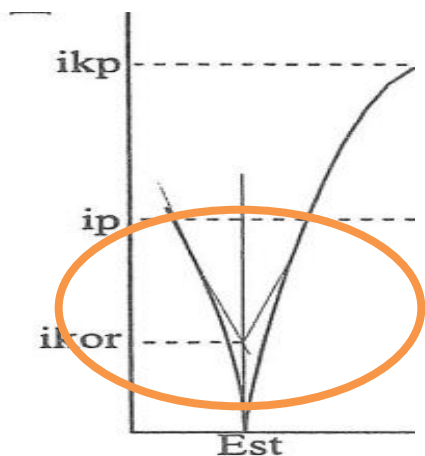




# KRZYWE POLARYZACJI

- ocena zachowania korozyjnego materiału

## GĘSTOŚĆ PRĄDU KOROZJI



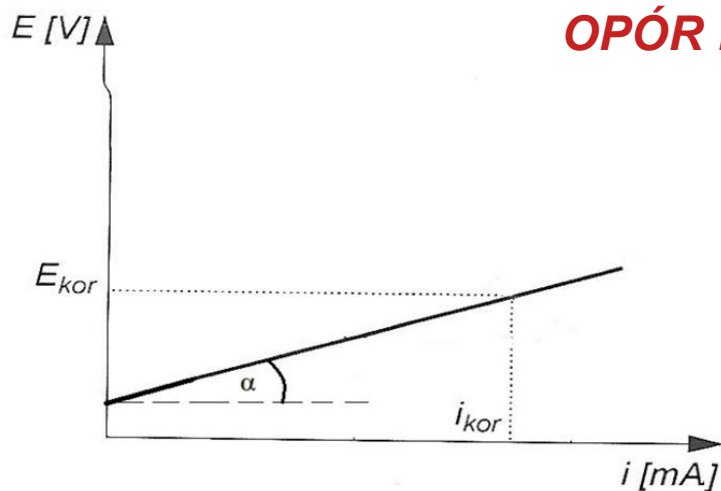
Ekstrapolacja prostych metodą Tafela



$i_{kor}$



Odporność korozyjna



## OPÓR POLARYZACJI

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a * b_k}{2,303 * i_{kor} (b_a + b_k)} = \text{tg} \alpha$$

Gdzie

$R_p$  – opór polaryzacji [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ],

$i_{kor}$  – gęstość prądu korozyjnego,

$b_a$  – nachylenie tafelowskich prostoliniowych odcinków krzywej anodowej,

$b_k$  – nachylenie tafelowskich prostoliniowych odcinków krzywej katodowej.



# CELOWOŚĆ KOROZYJNYCH BADAŃ ELEKTROCHEMICZNYCH

- ✓ znalezienie ewentualnych **wżerów** (badania korozji wżerowej),
- ✓ ocena zdolności materiału do spontanicznej pasywacji w danym medium,
- ✓ ocena szybkości korozji w regionie pasywnym,
- ✓ określenie, jakim reakcjom korozyjnym ulega metal w badanym roztworze w różnych zakresach potencjału,
- ✓ porównanie materiałów między sobą pod kątem ich odporności korozyjnej w danym elektrolicie

# Staż w firmie

# CHM<sup>®</sup>

Producent implantów i narzędzi dla ortopedii i traumatologii.



"Młóćka Młodych Biomechaników"  
im. prof. Dagmary Tejszerskiej

- założona przez **Mikołaja Charkiewicza** w **1981 roku**.
- producent specjalistycznych implantów i narzędzi dla ortopedii i traumatologii
- posiada własne działy produkcji, marketingu, dział badawczo-rozwojowy, a także sieć dystrybucyjną w kraju i za granicą.



**Mikołaj Charkiewicz**  
Założyciel Firmy i Przewodniczący Rady Nadzorczej

# Staż w firmie



Producent implantów i narzędzi  
dla ortopedii i traumatologii.



ChM sp. z o.o.

Lewickie 3B

16-061 Juchnowiec Kościelny



# Politechnika Wroclawska

---

Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej

**DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ!**

mgr inż. Anna Zięty  
promotor: dr hab. inż. Jerzy Detyna, prof. nadzw. Pwr

---

Wrocław, dn. 25.11.2015r.