

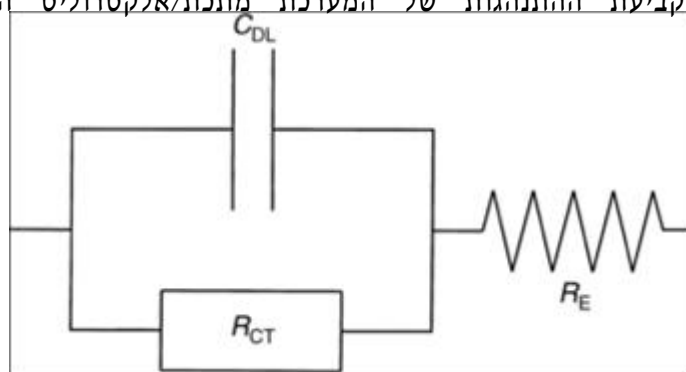
מעבדה בקורוזיה

מטרות הניסוי:

- בניית עקומי פולריזציה של שתי מתכות בעלות מאפיינים שונים, פלב"מ אוסטיניטי AISI 304 ופלדה פחמנית דלת פחמן 1020, בסביבת חומצה גופריתנית H_2SO_4 בריכוז של 1N ובריכוז של 0.5N.
- עקום פולריזציה פוטנציוסטטי לעומת עקום פולריזציה גלוונסטטי במתכות עם התנהגות פאסיבית לעומת מתכות ללא מעבר אנודי אקטיבי – פאסיבי.
- מדידת פוטנציאל המעגל הפתוח כמייצג של פוטנציאל הקורוזיה או Mixed Potential של המערכת המתכתית הרב גבישית המורכבת ממשטחים אנודיים ומשטחים קתודיים המצויים במגע אלקטרוליטי ומחוברים חשמלית במגע המתכתי הקיים ביניהם.
- מדידת זרמי קורוזיה על ידי אקסטרפולציית Tafel של עקום הפולריזציה הקתודי ועקום הפולריזציה האנודי בסביבות פוטנציאל הקורוזיה.
- מדידת זרמי קורוזיה בשיטת הפולריזציה הלינארית - מתחי הקיטוב $40mV$.

רקע כללי

ההתנהגות החשמלית של לוחות מתכת טבולים בתמיסות של אלקטרוליטים היא בעלת מאפיינים המושפעים מפרמטרים שונים כגון: אנרגיית האקטיבציה של מעבר היונים בשכבת הגבול, קיומה של שכבת פאסיבציה המבודדת את מעבר הזרם החשמלי, כושר הניידות של היונים נושאי המטען בתמיסה האלקטרוליטית, הטמפרטורה, תנאי הערבוב של המדיום האלקטרוליטי, ריכוז נושאי המטען וערכיותם. המעגל החשמלי האקויוולנטי אשר במקרים רבים נותן ביטוי למגוון הפרמטרים המשתתפים בקביעת ההתנהגות של המערכת מתכת/אלקטרוליט הוא המעגל הבא:



במעגל זה C_{DL} היא קיבולת השכבה הכפולה, R_{CT} ההתנגדות החשמלית של מעבר המטענים מהאלקטרודה לאלקטרוליט, R_E התנגדות חשמלית אוהמית של האלקטרוליט. הנוסחה אשר נותנת ביטוי כללי לקשר שבין הזרם למתח היתר באלקטרוליטים היא נוסחת Butler – Volmer. נוסחה זו איננה מטפלת בתחום בו צוואר הבקבוק של התהליך הוא כושר הנדידה של היונים נושאי המטען בתמיסה – דהיינו, מגבלות של דיפוזיה בתמיסה.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{act} \right) - \exp \left((1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta_{act} \right) \right\}$$

i is the anodic or cathodic current;

b = symmetry coefficient for the anodic or cathodic reaction. b values are typically close to 0.5;

η_{act} = Applied - E_{eq} , i.e. positive for anodic polarization and negative for cathodic polarization;

n = number of participating electrons;

R = gas constant;

T = absolute temperature;

F = 96485 C mol⁻¹

I_0 = exchange current density

צפיפות זרם השחלוף בשיווי משקל I_0 היא פרמטר חשוב ביותר הנותן ביטוי לאנרגיית האקטיבציה על פי ארהניוס. לפרמטר זה חשיבות קינטית מכרעת בקביעת עוצמת הנזקים של קורוזיה גלוונית והוא נתון בנוסחה הבאה המתבססת על מודל השכבה הכפולה של הלמהולץ במצב של שיווי משקל:

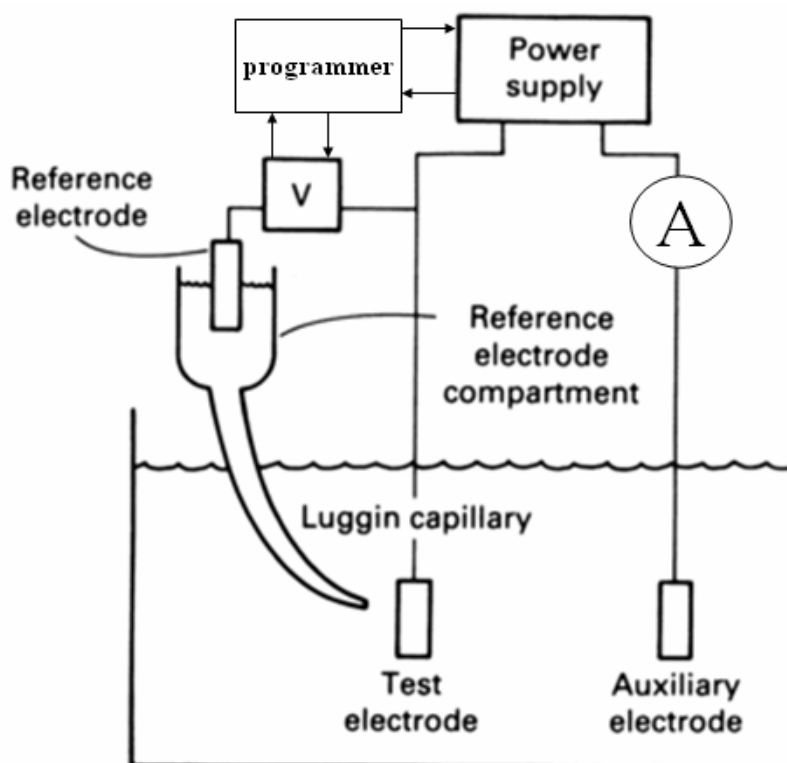
$$I_0 = L_c \exp(-DG_c^*/RT) = L_a \exp(-DG_a^*/RT)$$

מאקסטרפולציות שונות של נוסחת בטלר וולמר ניתן לקבל את נוסחת Tafel הנותנת ביטוי לוגריתמי המאפיין את אנרגיית האקטיבציה של תהליך מעבר המטענים בשכבה הכפולה. זיהוי התחום הלוגריתמי בעקום הפולריזציה מוביל אותנו לאקסטרפולציה בעזרתה אנו מודדים במבחן אלקטרוכימי מהיר את זרמי הקורוזיה של המתכת באלקטרוליט נתון:

$$i_a = i_0 \left[\exp \left(\beta_a \frac{nF}{RT} \eta_a \right) \right]$$

$$\eta_a = b_a \log_{10} \left(\frac{i_a}{i_0} \right)$$

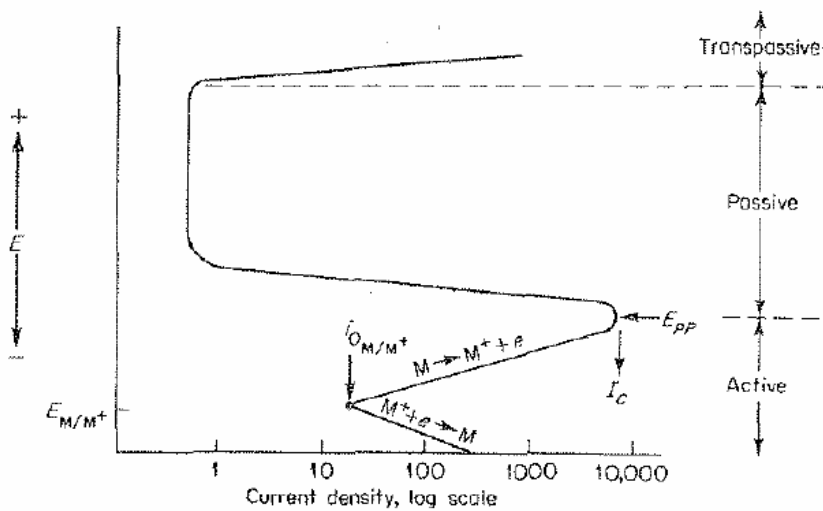
נוסחת Tafel איננה מתארת את ההתנהגות של האלקטרודה המתכתית בתחומי הפאסיבציה, שם עלינו לאפיין את ההתנהגות באמצעות פולריזציה פוטנציודינאמית המאפשרת מדידת הזרם כנגד המתח הנמדד בין האלקטרודה הנבחנת לבין אלקטרודת ייחוס – קלומל Hg/Hg_2Cl_2 או אלקטרודת ייחוס של כסף - כלוריד הכסף $Ag/AgCl$. בשיטה זו פרוגרמר המחובר לספק זרם ישר מפקח על קצב שינוי המתח במעגל שלוש אלקטרודות המוצג להלן. במעגל שלוש אלקטרודות המוצג סכמאטית להלן מבצעים מדידות פולריזציה. במעגל העקרוני הזה המרכיבים העיקריים הבאים הם: ספק זרם ישר מיוצב מחובר לאלקטרודה הנבחנת בקוטב אחד ולאלקטרודת עזר – פלטינה בקוטב השני. מד זרם מחובר בטור על המעגל ומד מתח מחובר בין אלקטרודת הייחוס לבין האלקטרודה הנבחנת. המתח של ספק הזרם הישר איננו פרמטר במדידות הפולריזציה. במערכות המודרניות קיים חיבור למחשב המפקח על התהליך. בניסוי המעבדה אנו נבצע את השינויים ידנית כדי לחוש ולהפנים את המשמעויות האלקטרוכימיות של תהליך מבחן הפולריזציה.



פאסיבציה של מתכות ומדידות פולריזציה

אחת התכונות החשובות ביותר באפליקציה ההנדסית היא אדישות – פאסיבציה, של המתכת לסביבה הכימית בה היא משרתת. פעמים רבות מתכות בעלות פעילות כימית גדולה (פוטנציאל חמצון-חיזור) מאבדות את פעילותן והופכות אדישות לסביבה הכימית כתוצאה מיצירת שכבה מבודדת עם תכונות דיאלקטריות על פני השטח. שכבה זו היא בדרך כלל תחמוצת מבודדת קומפקטית ואדהזיבית אשר נוצרת

כתוצאה מהחשיפה לסביבה הכימית. דוגמאות בולטות לכך הם נתכי אלומיניום אשר במהלך השיפתם לסביבה האטמוספרית יוצרים שכבת תחמוצת אדהזיבית וקומפקטית של Al_2O_3 ואז למרות פעילותה הגבוהה של המתכת הטהורה היא הופכת אדישה לסביבה. פועל יוצא מכך הוא השימוש הנרחב באלומיניום בחיי היומיום ובתעופה. מגנזיום לעומת זאת היא מתכת בעלת פעילות כימית דומה, אך בשל העובדה שהיא איננה מפתחת פאסיבציה של פני השטח, היא דליקה בסביבה אטמוספרית. משפחה גדולה נוספת של נתכים בעלי פאסיבציה יעילה זוהי משפחת פלדות אל חלד בהן הסגסוג עם כרום יוצר שכבה עם תחמוצת תלת ערכית מהסוג Cr_2O_3 אשר גם היא קומפקטית ואדהזיבית ובעלת התנגדות חשמלית גבוהה, בדומה לתחמוצת הנוצרת על האלומיניום. לעיתים תכונות הפאסיבציה נגרמות כתוצאה מהסביבה האלקטרוליטית ולא דווקא מהרכב המתכת ואנו בניסוי המעבדה הזה, נבחן זאת עם חומצה גופריתנית אשר בנסיבות מסוימות תורמת לפאסיבציה של פלדה דלת פחמן והורסת פאסיבציה של פלדות בלתי מחלדות כאשר פרמטר הריכוז הוא הפרמטר הקריטי. המתכות אותן נבחן הן פלדה דלת פחמן, ללא סגסוג עם אלמנטים המסייעים לפאסיבציה ופלדה בלתי מחלודה המכילה 18% כרום כיסוד מאיץ פאסיבציה. נבחן את המתכות במדיום של חומצה גופריתנית בריכוזים שונים במטרה לחוש את משמעות השינוי של ההתנהגות כתוצאה משינוי ריכוז בלבד. עקום פולריזציה אופייני המדגים פאסיבציה של מתכת בסביבה אלקטרוליטית מוצג להלן.



במבחן פולריזציה ניתן לזהות קיומו של מעבר אנודי אקטיבי פאסיבי המדגים למעשה שכבת פאסיבציה בעלת התנגדות חשמלית וקיבולת על פי המעגל האקוויולנטי אשר הוצג. ירידת צפיפות הזרם עם עליית מתח היתר כנגד אלקטרודת ייחוס מבשרת על הפיכת המתכת אדישה לסביבתה הכימית עד אשר מגיעים למתח הפריצה של הקבל ואז המתכת נפגעת שוב בתהליכים של המסה אנודית.

מהלך הניסוי

1. הכנת דגמים נבחנים של פלדה פחמנית ופלדת אל חלד, על ידי ניקוי, סימון שטח מוגדר של $5\text{cm} \times 5\text{cm} \times 5\text{mm}$, יישום בידוד חשמלי על יתר פני השטח.

2. הכנת תמיסה של חומצה גופריתנית בריכוזים של 1N, 5N על ידי תוספת של כמויות חומצה מתאימות למים. 42 גר' של חומצה גפריתנית 98% בליטר תמיסה סופית של מים מטופלים נטולי מינרלים מביאים לתמיסה בריכוז של כ- 1N.
3. חיבור המעגל החשמלי על פי הסכימה עם אלקטרודת קלומל כייחוס.
4. מדידת המתח הפתוח של המתכת הנבחנת במשך 5 דקות, ללא הפעלת מתח חיצוני, נא לבצע רישום כל 1 דקה.
5. כאשר אנו מתחילים במתח הפתוח יש לבצע תחילה פולריזציה פוטנציוסטטית קתודית עד למתח בו ניתן להבחין בבועות מימן על הקתודה.
6. בתום הפולריזציה הקתודית יש לבצע פולריזציה פוטנציוסטטית אנודית, כאשר אנו מעלים את המתח בקפיצות של 50 מיליוולט ונותנים למערכת לשהות דקה בכל נקודת מדידה.
7. לאחר שסיימנו מהלך פוטנציוסטטי ננסה לבצע פולריזציה פוטנציוסטטית אנודית בלבד הן של הפלדה והן של הפלדה הבלתי מחלידה – אך ורק בתמיסה של חומצה גופריתנית 1N.

נערך על ידי: פרופ. דוד יצחק, אוקטובר 2008