

## **Katedra Inżynierii Materiałowej**

Instrukcja do ćwiczenia z Biomateriałów

### **Polaryzacyjne badania korozyjne**

mgr inż. Magdalena Jażdżewska

Gdańsk 2010

Korozyjne charakterystyki stałoprądowe (zależności potencjał – prąd) uznawane są obecnie za jedno z najważniejszych przy ocenie zachowania korozyjnego materiału. Charakterystyki te noszą nazwę krzywych polaryzacji. W zależności od metodyki i parametrów doświadczalnych stosowanych przy pomiarze krzywych polaryzacji, charakterystyki te można podzielić na kilka rodzajów [1]:

- a) potencjokinetyczne (potencjodynamiczne) – potencjał elektrody E jest zmieniany w czasie zgodnie z zadanym programem, a prąd I jest rejestrowany w funkcji potencjału  $I = f(E)$ ,
- b) galwanokinetyczne (intezjokinetyczne) – prąd I zmienia się w czasie zgodnie z zadanym programem, a potencjał elektrodowy E jest rejestrowany w funkcji prądu  $E = f(I)$ ,
- c) potencjostatyczne – potencjał elektrody badanej ma stałą wartość E, a prąd I jest rejestrowany w funkcji czasu,
- d) galwanostatyczne (inezjostatyczne) – przy przepływie stałego prądu zewnętrznego I jest rejestrowany przebieg zmian potencjału elektrody badanej E w funkcji czasu  $I = \text{const}$  [2].

Dla prawidłowego zrozumienia i interpretacji zagadnienia należy przytoczyć kilka podstawowych pojęć, które poniżej zdefiniowano.

*Elektrodę*, zwaną także półogniwem, stanowi układ stykających się ze sobą przewodników: elektronowego (np. metalu M) i jonowego (np. wodnego roztworu soli zawierającego jony tego samego metalu  $M^{Z+}$ ), przy czym na granicy rozdziału tych dwóch faz występuje różnica potencjałów, zwana potencjałem elektrody. Ustala się przy tym pewien stan równowagi dynamicznej pomiędzy procesem przechodzenia atomów (w postaci jonów) z metalu do roztworu oraz procesem przeciwnym, wydzielania jonów z roztworu na powierzchni metalu (w postaci atomów).

*Ogniwo galwaniczne* nazywamy układ złożony z dwóch elektrod, w którym możliwe jest przenoszenie ładunków elektrycznych pomiędzy elektrodami przez obecne w roztworach jony. Przenoszenie tych ładunków związane jest procesami utleniania i redukcji, zachodzącymi na powierzchni elektrod.

*Anodę* stanowi elektroda, na której zachodzi proces utleniania, tj. wzrost stopnia utleniania substancji biorącej udział w reakcji elektrodowej, np. przechodzenie metalu w stan jonowy:  $M \rightarrow M^{Z+} + ze^-$  (anoda oddaje elektrony z ogniwa).

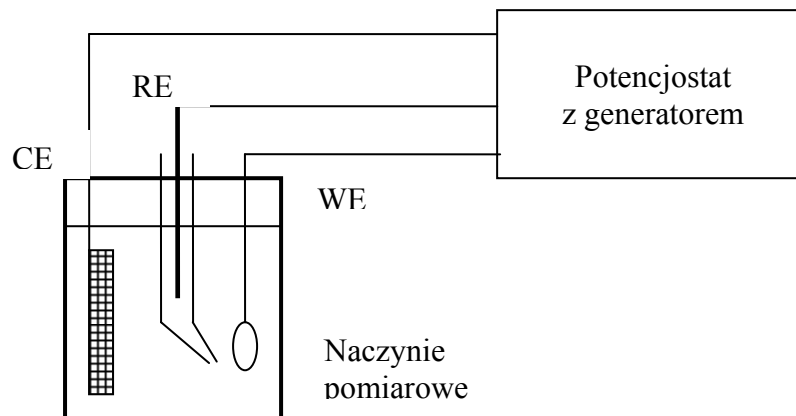
*Katodę* stanowi elektroda, na której zachodzi proces redukcji, tj. obniżenie stopnia utlenienia substancji biorącej udział w reakcji elektrodowej, np. wydzielanie jonów metalu na powierzchni elektrody:  $M^{Z+} + ze^- \rightarrow M$  (katoda pobiera elektrony do ogniwa).

*Napięcie ogniwa* równa się iloczynowi natężenia prądu oddawanego przez ogniwo i sumie oporów elektrycznych: zewnętrznego, zawierającego ogniwo i wewnętrznego wynikającego z budowy ogniwa. Gdy ogniwo znajduje się w stanie równowagi, co możliwe jest tylko w przypadku, gdy nie płynie przez niego żaden prąd, różnica potencjałów między elektrodami nosi nazwę *siły elektromotorycznej* (SEM).

*Elektrodę odniesienia* stanowi elektroda o ściśle zdefiniowanej wartości potencjału, która umożliwia wyznaczenie potencjału elektrody poprzez pomiar siły elektromotorycznej ogniwa złożonego z tych dwóch elektrod, przy czym najczęściej stosuje się normalną elektrodę wodorową (NEW) lub nasyconą elektrodę kalomelową (NEK) [2].

Pomiary krzywych polaryzacji są wykonywane w układzie pomiarowym przedstawionym na rys. 1. W naczyniu pomiarowym w badanym roztworze znajdują się trzy elektrody: badany metal - elektroda badana (WE - *working electrode*), elektroda odniesienia (RE - *reference electrode*) i przeciwelektroda (CE - *counter electrode*). Do pomiaru

potencjału metalu jest potrzebna elektroda odniesienia (o stałym potencjale). Jest nią najczęściej nasycona elektroda kalomelowa:  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}$  (nasycony roztwór KCl). Potencjał tej elektrody względem standardowej elektrody wodorowej w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  wynosi 242 mV. Pomiędzy elektrodą badaną i przeciwelektrodą (i inertnego metalu – platyny) płynie prąd powodujący zmiany potencjału elektrody badanej. Przebieg pomiaru sterowny jest poprzez komputer sprzężony z potencjostatem. Potencjostat generuje takie natężenia prądu, aby potencjał elektrody badanej zmieniał się zgodnie z założonym programem. Najczęściej są to zmiany skokowe. Po każdym skoku rejestrowana jest wartość natężenia prądu reakcji. W ten sposób powstaje krzywa polaryzacji (zależność gęstości prądu lub logarytmu gęstości prądu od potencjału elektrody) [3].



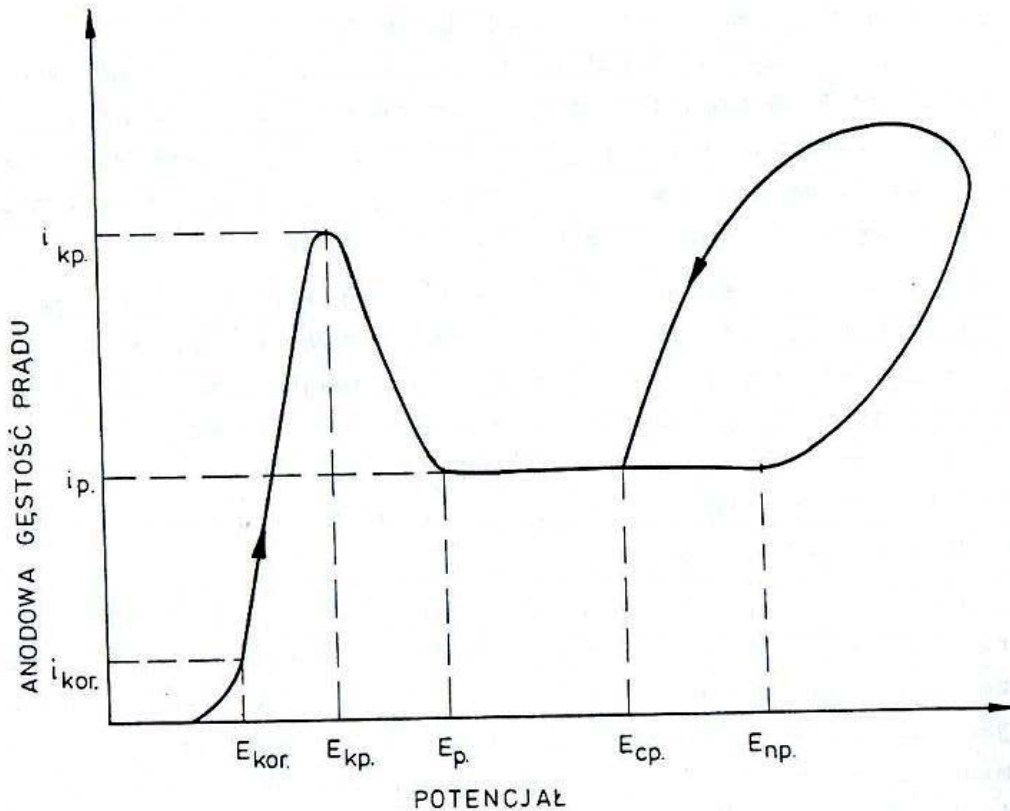
Rys. 1. Schemat układu pomiarowego: CE – przeciwelektroda, RE - elektroda odniesienia, WE - elektroda badana

Stwierdzono, że metale ulegają korozji wżerowej przy potencjałach bardziej dodatnich od pewnej krytycznej wartości zwanej „potencjałem krytycznym korozji wżerowej” lub „potencjałem przebicia”. Należy jednak rozróżnić dwie wartości potencjału krytycznego korozji wżerowej, tj.:

- potencjał zarodkowania (inicjacji) wżerów  $E_{np}$ ,
- potencjał krytyczny (repasywacji)  $E_{cp}$  [2].

Na rysunku 2 przedstawiono schematycznie potencjodynamiczną krzywą polaryzacji anodowej stali odpornej na korozję w roztworze zawierającym jony Cl. Próbka polaryzowana była od potencjału stacjonarnego w kierunku dodatnim z określoną szybkością zmian potencjału. Po osiągnięciu pewnej wartości potencjału elektrody kierunek polaryzacji odwrócono. Uzyskana w ten sposób krzywa powrotna nie pokrywa się na pewnym odcinku z powrotną krzywą. Punkt przecięcia obu krzywych odpowiada potencjałowi krytycznemu (repasywacji) korozji wżerowej  $E_{cp}$ . Potencjał inicjacji wżerów  $E_{np}$  znajduje się w obszarze bardziej elektrododatnich potencjałów w pobliżu punktu załamania anodowej krzywej polaryzacji. Inicjacja wżerów może zachodzić jedynie przy potencjałach bardziej dodatnich od  $E_{np}$ , zaś przy potencjałach bardziej ujemnych od  $E_{cp}$  korozja wżerowa nie zachodzi, a istniejące wżery ulegają repasywacji. W zakresie potencjałów  $E_{cp}$  a  $E_{np}$  nie tworzą się nowe wżery, natomiast mogą rozwijać się istniejące. Praktycznie korzystniejsze jest wyznaczenie

wartości  $E_{cp}$ , gdyż określa ona zakres potencjałów (w stanie pasywnym), w którym na pewno zachodzi korozja wżerowa. Wielkość  $E_{cp}$ , zależy od rodzaju metalu i składu roztworu, natomiast nie zależy od procedury eksperymentalnej. W przeciwieństwie wartość  $E_{np}$  w dużym stopniu zależy od zastosowanej techniki pomiarowej, a także od stanu powierzchni próbki.



Rys. 2. Potencjodynamiczna krzywa polaryzacji anodowej stali odpornej na korozję w roztworze zawierającym jony Cl

Dalsze charakterystyczne punkty na krzywej polaryzacji anodowej to:

- $E_{st(kor)}$  – potencjał stacjonarny (korozyjny), ustalający się w warunkach bezprądowych,
- $E_{kp}$  – potencjał krytyczny pasywacji, przy którym gęstość prądu anodowego, a więc i szybkość roztwarzania się metalu osiąga wartość maksymalną,
- $i_{kp}$  – krytyczna gęstość prądu pasywacji, tj. wartość gęstości prądu odpowiadająca krytycznemu potencjałowi pasywacji,
- $E_{st(kor)} + E_{kp}$  – obszar aktywny, w którym metal roztwarza się tworząc jony proste,

- $E_p$  – potencjał pasywacji, tzw. Potencjał Fladego, przy którym metal przechodzi ze stanu aktywnego w stan pasywny, a prędkość anodowego roztwarzania metalu osiąga wartość minimalną, zwaną gęstością prądu pasywacji,
- $i_p$  – gęstość prądu pasywacji.

Przebiegi anodowych krzywych polaryzacyjnych mogą w praktyce różnić się od tej przykładowej w zależności od rodzaju i stanu metalu oraz składu środowiska, przy czym potencjał stacjonarny może leżeć w zakresie:

- pasywnym, metal zanurzony w elektrolicie ulega autopasywacji, co jest najbardziej pożądanym przypadkiem,
- aktywnym i pasywnym, w identycznych warunkach środowiska metal występuje w dwóch aktywnych stanach: aktywnym i pasywnym, przy czym przejście z jednego do drugiego może nastąpić na drodze chemicznej albo za pomocą zewnętrznego prądu polaryzacyjnego,
- aktywnym, w warunkach stacjonarnych występuje aktywna korozja, zaś przesunięcie potencjału pod wpływem prądu zewnętrznego o dostatecznie dużej gęstości powoduje przejście metalu w stan pasywny (ochrona anodowa metalu) [2].

#### **Zadanie:**

Określenie wpływu sposobu przygotowania powierzchni stopu tytanu na jej odporność na korozję wżerową w roztworze Ringera

#### **Cel zadania:**

Ocena odporności korozyjnej stopu tytanu Ti6Al4V stosowanego na implanty w zależności od sposobu przygotowania powierzchni.

#### **Wyposażenie stanowiska:**

- zestaw do badań potencjodynamicznych,
- roztwór Ringera,
- zestaw próbek do badań potencjodynamicznych o zróżnicowanym sposobie przygotowania powierzchni (szlifowane na papierze ściernym, oraz szlifowane i polerowane),
- mikroskop metalograficzny.

#### **Przebieg ćwiczenia:**

1. Dokonać obserwacji powierzchni próbek na mikroskopie metalograficznym.
2. Wyznaczyć krzywe polaryzacji anodowej przygotowanych próbek w roztworze Ringera
3. Na podstawie krzywych polaryzacji anodowej próbek wyznaczyć charakterystyczne wielkości określające ich odporność na korozję wżerową.
4. Dokonać obserwacji powierzchni próbek po przeprowadzonych badaniach potencjodynamicznych.
5. Ocenić stopień skorodowania powierzchni próbek
6. Wypełnić sprawozdanie

## **Literatura**

- [1] Bala H.: Korozja materiałów – teoria i praktyka, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002,
- [2] Marciniak J., Nawrat G., Paszenda Z.: Ćwiczenia laboratoryjne z biomateriałów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999
- [3] Baszkiewicz J., Kamiński M.: Podstawy korozji metali, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2006