

**INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLITECHNIKA
ŁÓDZKA**

INSTRUKCJA DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

**LABORATORIUM KOROZJI
MATERIAŁÓW PROTETYCZNYCH**

ĆWICZENIE NR 6

**WYZNACZANIE KRZYWYCH POLARYZACJI KATODOWEJ I
ANODOWEJ DLA STOPÓW DENTYSTYCZNYCH W
ROZTWORZE SOLI FIZJOLOGICZNEJ METODĄ
POTENCJODYNAMICZNĄ**

CEL ĆWICZENIA:

Ocena odporności korozyjnej stopów stosowanych w protetyce stomatologicznej na podstawie analizy przebiegu krzywej polaryzacyjnej, porównanie odporności korozyjnej stopów w zależności od składu i ewentualnie zastosowanej modyfikacji powierzchni.

WIADOMOŚCI TEORETYCZNE

Zależności potencjał – prąd czyli korozyjne charakterystyki stałoprądowe są jedną z najważniejszych metod oceny zachowania korozyjnego materiałów.

Są to powszechnie znane krzywe polaryzacji. W zależności od metodyki i parametrów doświadczalnych dzielą się na kilka rodzajów :

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 – prąd I zmienia się w czasie zgodnie z zadanym programem, a potencjał elektrodowy E jest rejestrowany w funkcji prądu $E = f(I)$,

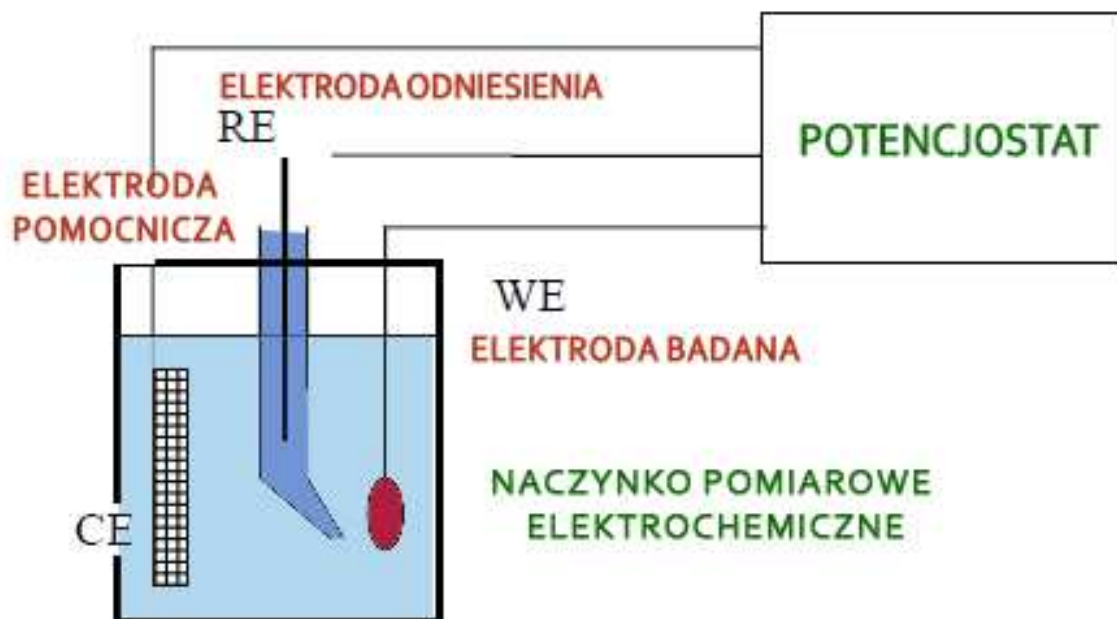
c) potencjostatyczne – potencjał elektrody badanej ma stałą wartość E, a prąd I jest rejestrowany w funkcji czasu,

d) galwanostatyczne – przy przepływie stałego prądu zewnętrznego I jest rejestrowany przebieg zmian potencjału elektrody badanej E w funkcji czasu $I = \text{const}$.

Krzywa potencjostatyczna daje możliwość uzyskania w przybliżeniu stacjonarnego stanu rozpuszczania metalu przy danym potencjale. Tego typu badania są szczególnie przydatne w przypadku metali spasywowanych, pozwalają bowiem na dokładne określenie własności warstewek pasywnych. Ponieważ wartość prądu i możliwość przechodzenia danego metalu w stan stacjonarny zależą w dużym stopniu od czasu, pożądane jest prowadzenie porównawczych badań metali lub stopów w tym samym czasie.

Stałoprądowe charakterystyki korozyjne są niezbędnym narzędziem w badaniach własności korozyjnych tworzyw metalicznych pracujących jako biomateriały – wszystkie stopy nieszlachetne stosowane w protetyce stomatologicznej: stale austenityczne, stopy CoCr, NiCr, stopy Ti pracują w stanie spasywowanym i zachowanie tych cech, a więc odporność na korozję wżerową jest ich podstawową cechą antykorozyjną.

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).

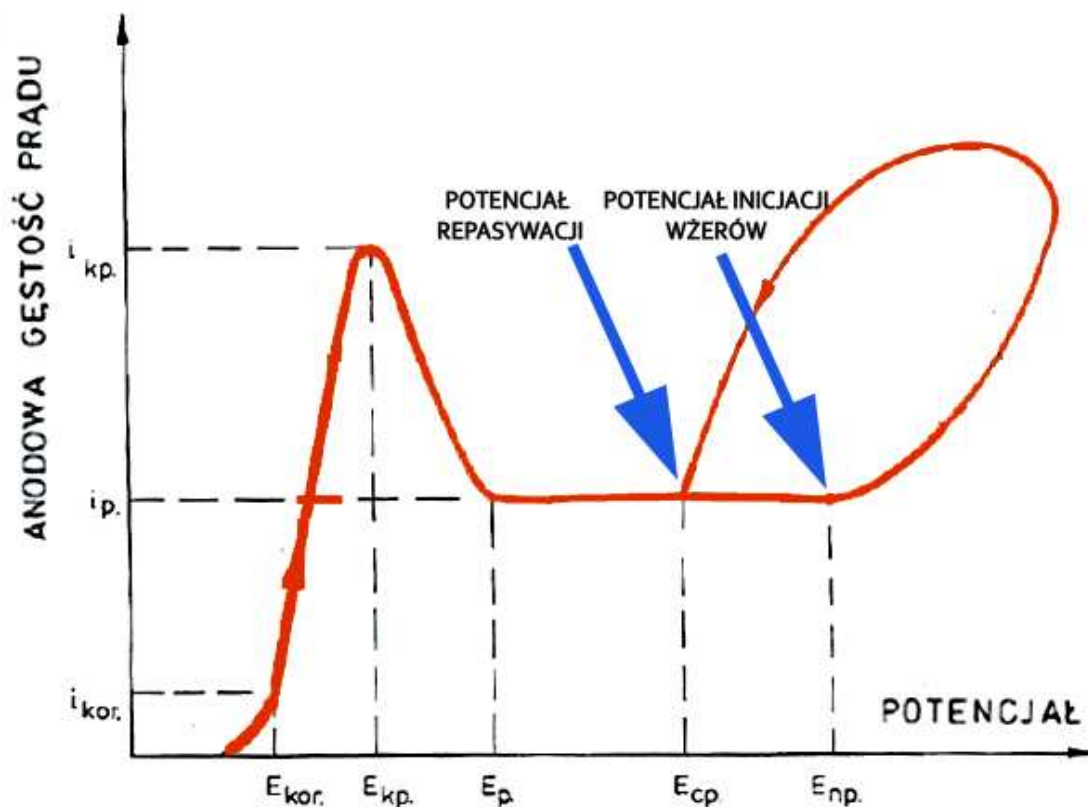


Rys. 1. Schemat układu pomiarowego: CE – przeciwielektroda, RE - elektroda odniesienia, WE - elektroda badana

Elektrodę odniesienia stanowi elektroda o ściśle zdefiniowanej wartości potencjału, która umożliwi 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). Do pomiaru potencjału metalu jest potrzebna elektroda odniesienia (o stałym potencjale). Jest nią najczęściej nasycona elektroda kalomelowa: $\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2\text{-Cl}^-$ (nasycony roztwór KCl). Potencjał tej elektrody względem standardowej elektrody wodorowej w temperaturze 25°C wynosi 242 mV. Pomiędzy elektrodą badaną i przeciwielektrodą (najczęściej z 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).

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}



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

Na rysunku 2 figuruje potencjodynamiczna krzywa polaryzacji anodowej stali odpornej na korozję w roztworze zawierającym jony Cl^- po polaryzacji od potencjału stacjonarnego w kierunku dodatnim. I kierunku odwrotnym. 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.

Kolejne 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,
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)

PRZEBIEG ĆWICZENIA:



Do wyznaczenia krzywych polaryzacji anodowej wykorzystany zostanie w ćwiczeniu zestaw do badań elektrochemicznych typu potencjostat - galwanostat ATLAS 99 wraz z termostatowanym naczyniem elektrochemicznym trójelektrodowym, z elektrodą odniesienia kalomelową oraz pomocniczą elektrodą platynową firmy RADIOMETER

Za pomocą potencjostatu na badaną elektrodę nakłada się wymagany, w stosunku do elektrody odniesienia - potencjał. Elektrodą odniesienia jest elektroda kalomelowa. Elektroda pomocnicza wykonana jest z metalu obojętnego - z platyny. Elektrodę badaną łączymy z elektrodą odniesienia kluczem elektrolitycznym, zakończonym kapilarą Ługgina
Wyposażenie stanowiska:

- zestaw do badań potencjodynamicznych,
- roztwór soli fizjologicznej,
- zestaw próbek do badań potencjodynamicznych o

zróżnicowanym składzie i sposobie przygotowania powierzchni

Przebieg ćwiczenia:

-Umieścić odpowiednio przygotowaną elektrodę badaną (wypolerowaną, odtłuszczoną), wykonaną z badanego stopu metali w naczyniu pomiarowym

- Umieścić kapilarę Ługgina w odpowiedniej odległości od elektrody badanej i połączyć poprzez mostek elektrolityczny z elektrodą odniesienia i z potencjostatem.
- Podłączyć do potencjostatu elektrodę polaryzującą (pomocniczą).
- Włączyć potencjostat.
- Odczekać 2 min celem ustalenia się potencjału bezprądowego i dokonać odczytu.
- Próbkę polaryzować katodowo
- Wykonać pomiary zwiększając potencjał badanej elektrody od katodowego w kierunku anodowym, zgodnie z warunkami pomiaru.

Opracowanie wyników pomiarów

Zamieścić wykres krzywej polaryzacji $\log i = f(E)$,

Zaznaczyć odpowiednio zakresy: aktywnego rozpuszczania się metalu pasywny i transpasywny.

Określić krytyczną wartość prądu pasywacji oraz wartość prądu pasywnego.

Na podstawie krzywych polaryzacji anodowej próbek wyznaczyć charakterystyczne wielkości określające ich odporność na korozję