

Wydział Chemii UMCS  
Zakład Technologii Chemicznej

## Ćwiczenie nr 1

Galwaniczne otrzymywanie powłok niklowych  
na żelazie i stali.

Lublin 2015

## SPIS TREŚCI

### CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Korozja metali	3
2. Sposoby zabezpieczania metali przed korozją	6
3. Charakterystyka i otrzymywanie pokryć galwanicznych	7
4. Metody badań korozyjnych. Oznaczanie grubości i porowatości pokryć	10

### CZĘŚĆ PRAKTYCZNA

1. Cel ćwiczenia	13
2. Zadania	13
3. Opis zestawu do prowadzenia elektrolizy	13
4. Uruchomienie i obsługa elektrolizera	15
5. Wykonanie ćwiczenia	16
6. Oznaczanie porowatości pokryć metoda wskaźnikową	18
7. Wykonanie ćwiczenia	18
8. Odczynniki	19
9. Literatura	19
Aneks	20

## CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### 1. Korozja metali

Wszystkie metale nieszlachetne, z wyjątkiem nielicznych przypadków, występują w wierzchnich warstwach skorupy ziemskiej w postaci rud lub minerałów rozproszonych. Człowiek wydobywa te metale z ich naturalnych skupisk często kosztem ogromnego nakładu energii.

Wolne metale nieszlachetne posiadają zwykle duże powinowactwo do tlenu i innych pierwiastków. Stąd też pochodzi ich naturalna tendencja do powrotu do stanu związanego, do stanu równowagi z otoczeniem, a więc tendencja do ulegania korozji.

Ogólnie, przez korozję rozumiemy proces niszczenia metali w wyniku reakcji chemicznych lub elektrochemicznych przebiegający podczas kontaktu metali z otaczającym je środowiskiem gazowym lub ciekłym. Przejście metalu do stanu związanego zależy przede wszystkim od powinowactwa chemicznego metalu do czynników korozyjnych (mierzonego zmianą energii swobodnej w danym procesie).

Czasem jednak obserwujemy, że pomimo dużego powinowactwa metalu do czynnika korozyjnego, korozja przebiega powoli lub nawet praktycznie nie przebiega. Przyczyną tego zjawiska jest powstawanie na powierzchni metalu ścisłej powłoki produktu korozji np. tlenku, chroniącego metal przed dalszym działaniem czynnika korozyjnego. W tym przypadku mówimy, że metal uległ *pasywacji*, lub że przeszedł ze stanu aktywnego w stan *pasywny*.

W stanie aktywnym metale zachowują się zgodnie ze swoim położeniem w szeregu napięciowym metali (*szereg, w którym metale zostały uporządkowane w kolejności malejących potencjałów normalnych*); w stanie pasywnym natomiast - jak metale znacznie szlachetniejsze. Pasywacja metali w konkretnych środowiskach, często nawet bardzo agresywnych (np. glin w stężonym  $\text{HNO}_3$ ), szeroko jest wykorzystywana w przemyśle. Należy jednak zaznaczyć, że zmiana środowiska lub nawet stężenia czynnika agresywnego może przeprowadzić metal w stan aktywny i natychmiast rozpocznie się korozja.

Ze względu na dużą różnorodność metali i stopów a także stopień ich czystości, skład stopu, historia obróbki, nakładanie się różnych czynników korozyjnych i warunków pracy - przebieg korozji i jej formy są dosyć różne. Nie mniej jednak, w zależności od mechanizmu procesu, można wyróżnić dwa skrajne typy korozji: korozję *chemiczną* i *elektrochemiczną*.

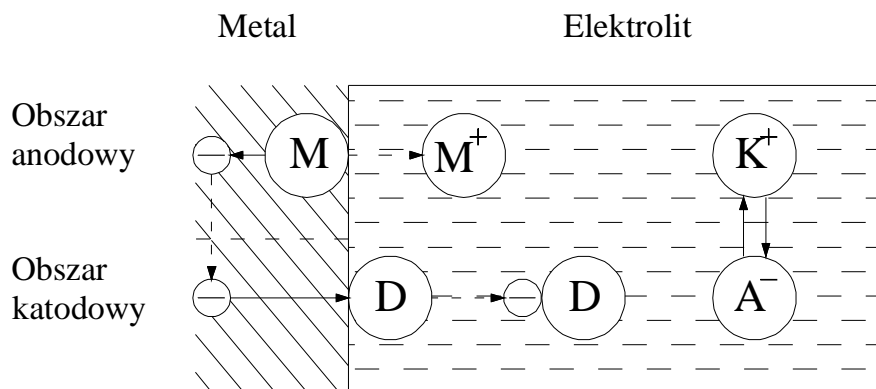
**Korozja chemiczna** polega na bezpośrednim reagowaniu czynnika korozyjnego z metalem bez udziału zjawisk galwanicznych.

Do korozji chemicznej zalicza się niszczenie metali na skutek działania suchych gazów lub cieczy, bądź roztworów nie będących elektrolitami. Przykładem tego typu korozji jest *zendrowanie* żelaza w wyższych temperaturach w atmosferze powietrza. Podobnie korozja żelaza w roztworze jodu w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym jest również korozją chemiczną. Korozja chemiczna atakuje zwykle całą powierzchnię metalu narażoną na zetknięcie z czynnikiem korozyjnym i, albo prowadzi do wytworzenia ochronnej warstwy produktów korozji, albo daje w wyniku warstwę porowatą lub rozpuszczalną w otaczającym środowisku nie chroniącą metalu przed dalszą korozją. W tym drugim przypadku korozja trwa aż do zupełnego zniszczenia metalu, względnie wyczerpania czynnika korozyjnego. Korozja chemiczna z reguły jest jednak mniej niebezpieczna od korozji elektrochemicznej.

**Korozja elektrochemiczna** jest procesem niszczenia metali związanym z przepływem prądu przez granicę faz metal/elektrolit.

Przepływ prądu jest zazwyczaj wynikiem działania istniejących w korodującym w układzie makro- lub mikro-ogniw elektrochemicznych.

Możemy wyróżnić następujące przyczyny powstawania ogniw korozyjnych (Rys. 1):



Rys. 1. Schemat pracy ogniwa korozyjnego:  $\ominus$  – elektrony,  $M^+$  - jon metalu, D – depolaryzator, M - metal w fazie stałej,  $K^+$  - kation,  $A^-$  - anion.

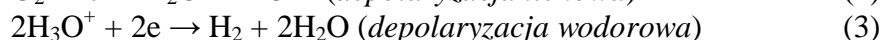
1. Ogniwa powstałe w wyniku zetknięcia dwóch różnych metali (w elektrolicie).
2. Ogniwa powstałe w wyniku kontaktu metalu z wtrąceniami niemetalicznymi (wobec elektrolytu).
3. Ogniwa powstałe wskutek częściowej pasywacji powierzchni metalu czy też częściowego pokrycia tlenkami (w elektrolicie).
4. Ogniwa powstałe wskutek napięć mechanicznych w jednorodnym chemicznie metalu (w elektrolicie).
5. Ogniwa stężeniowe, tworzące się przy różnych stężeniach elektrolytu na powierzchni (lub różnych stężeniach tlenu).

Właściwym procesem korozyjnym wywoływanym przez działanie wymienionych ogniw jest proces anodowy polegający na przejściu metalu M do roztworu w postaci jonów  $M^{n+}$ :



Elektrony zwalniane w tym procesie zużywane są w równoległe przebiegającym procesie katodowym.

Najczęstszymi przypadkami procesów katodowych podczas korozji metali w roztworach wodnych są przemiany przebiegające według reakcji:



Pierwsza reakcja (*depolaryzacja tlenowa*) zachodzi podczas korozji metali w obojętnych roztworach elektrolytów w obecności tlenu.

Przykładem korozji z depolaryzacją tlenową może być najczęściej spotykane rdzewienie żelaza i stali. Przypuśćmy, że na powierzchni żelaza zanurzonego w roztworze chlorku sodowego, będącego w kontakcie z atmosferą, znajduje się przytopiony kawałek metalu szlachetniejszego od żelaza np. miedź. W układzie takim mamy krótkozwarte ogniwo: Fe / elektrolyt / Cu. W tym wypadku żelazo będzie przechodziło do roztworu tworząc jony  $Fe^{2+}$ . Równocześnie, aby nie nastąpiła polaryzacja ogniwa, na katodzie (Cu) powinny wydzielać się jony dodatnie (oddawanie elektronów). Ze wszystkich możliwych tu reakcji stosunkowo najniższy potencjał związany jest z redukcją tlenu dyfundującego z atmosfery do metalu przez warstwę elektrolytu.

Stąd też na katodzie przebiega wyżej przedstawiony (reakcja 2) proces katodowy (*depolaryzacja tlenowa*).

Powstające na katodzie jony  $OH^-$ , dyfundując w głąb elektrolytu, tworzą z powstałymi w procesie anodowym jonami  $Fe^{2+}$  osad wodorotlenku  $Fe(OH)_2$ , który w wyniku dalszej reakcji z

rozpuszczonym w elektrolicie tlenem daje brunatną rdzę, będącą mieszaniną wodorotlenków żelaza(III) i żelaza(II). Największe wżery w żelazie powstają w miejscu bezpośredniego kontaktu z miedzią, gdyż tam występuje największa gęstość prądu.

Drugi proces katodowy (*depolaryzacja wodorowa*) zachodzi w przypadkach gdy w elektrolicie pokrywającym metal występują kwasy. Rozładowywanie na katodzie jonów wodorowych powoduje równoważenie jonów metalu (przechodzącego do roztworu na anodzie) anionami rozłożonego kwasu.

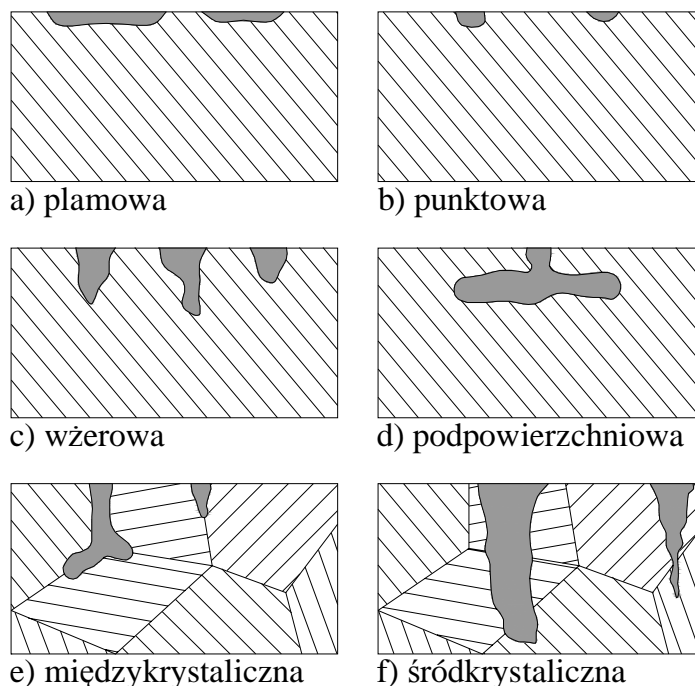
Przedstawione tu procesy korozyjne są w rzeczywistości bardziej złożone, ponieważ do fazy elektrolitu pokrywającego metal dyfundują zazwyczaj równocześnie: tlen i kwasy.

Najważniejszymi w praktyce przypadkami korozji elektrochemicznej są:

1. Korozja atmosferyczna (przy wilgotności względnej powietrza większej od 70% na powierzchni metali może kondensować warstewka wody, która wraz z rozpuszczonymi w niej substancjami spełnia rolę elektrolitu).
2. Korozja w wodach - zwłaszcza w wodzie morskiej.
3. Korozja w glebach.

Zarówno w przypadku korozji chemicznej jak i elektrochemicznej mogą występować czynniki przyspieszające jej przebieg. Czynniki takimi są np.: wstrząsy i naprężenia, odświeżanie powierzchni na skutek tarcia, prądy błądzące pochodzące z sieci elektrycznej.

Ze względu na rodzaj zniszczenia metalu rozróżnia się korozje (Rys. 2):



Rys. 2. Wybrane rodzaje korozji miejscowej.

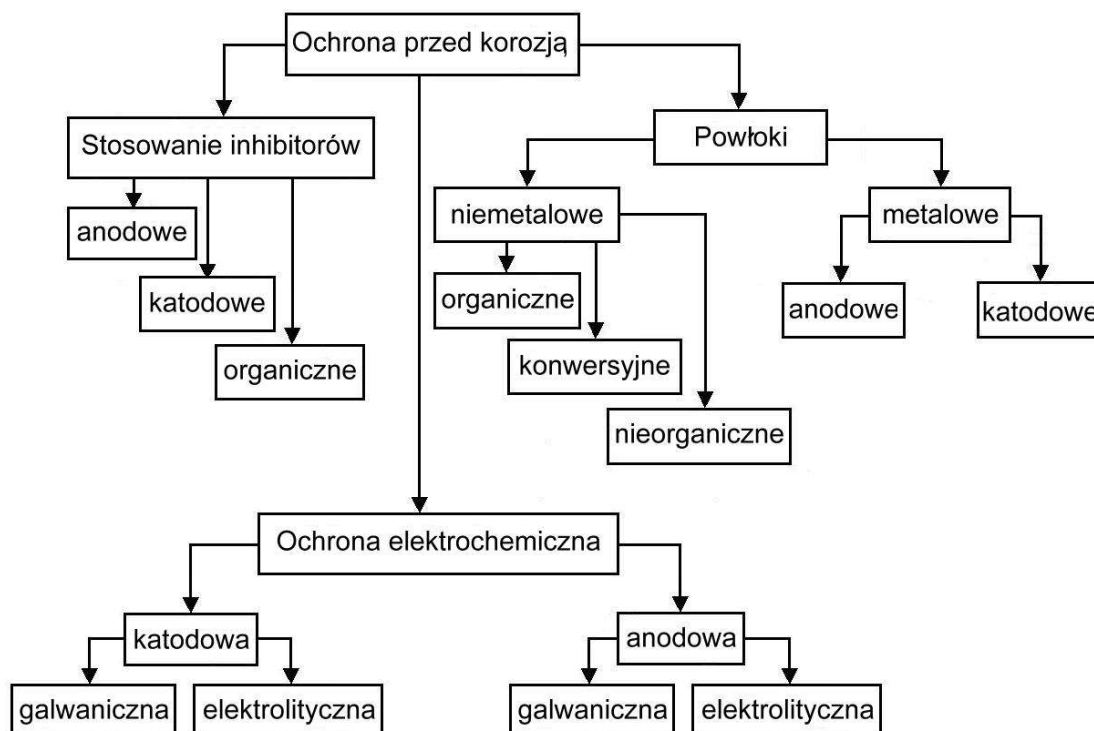
- równomierną plamową,
- wżerową,
- punktową,
- międzykrystaliczną,
- śródkrystaliczną,
- podpowierzchniową.

Szczególnie niebezpieczna jest korozja między- i śródkrystaliczna, gdyż wytrzymałość metalu, w wyglądzie zewnętrznym nie wykazująca zniszczenia, gwałtownie obniża się.

Korozja powoduje ogromne straty ekonomiczne. Przyjmuje się, że ilość stali straconej wskutek korozji co roku wynosi około jej 10% rocznej produkcji, stąd też walka z korozją i jej przeciwdziałanie jest niezwykle istotne.

## 2. Sposoby zabezpieczania metali przed korozją

Pod wpływem dużych strat, które ponosi gospodarka wywołanych przez korozję, opracowano wiele metod zapobiegania lub zmniejszania działania tego niepożądanego zjawiska (Rys. 3).



Rys. 3. Schemat podziału ochrony przeciw korozyjnej.

Najważniejszymi sposobami zabezpieczania przed korozją są:

1. Zabezpieczenie przez zmniejszenie aktywności korozyjnej ośrodka.

Uzyskuje się to:

- Usuwając z ośrodka aktywne korozyjne substancje (np. odpowietrzanie wody kotłowej, zmniejszanie wilgotności powietrza w magazynach itp.).
- Wprowadzając do ośrodka substancje hamujące przebieg procesu korozyjnego tzw. inhibitory.

Rozróżnia się inhibitory stosowane podczas trawienia metali w kwasach, inhibitory korozji w roztworach obojętnych (instalacje grzejne i chłodnicze) oraz inhibitory lotne (stosowane przy przechowywaniu przedmiotów w pomieszczeniach zamkniętych).

2. Zabezpieczanie metodami elektrochemicznymi, polegające na nadaniu chronionemu urządzeniu odpowiedniego potencjału elektrycznego, utrudniającego przejście jonów metalu do roztworu.

Uzyskuje się to:

- Zwierając na krótko przedmiot chroniony z mniej szlachetnym od niego metalem, tzw. protektorem, spełniającym rolę korodującej anody.
- Włączając przedmiot chroniony w obwód zewnętrznego źródła prądu (jako katodę); tzw. ochrona katodowa.

Obydwa sposoby mają duże znaczenie dla ochrony przed korozją kadłubów okrętowych, rurociągów, zbiorników itp.

W pewnych przypadkach można również stosować sposób polegający na pasywacji metalu przy włączeniu go w zewnętrzny obwód źródła prądu jako anody; tzw. ochrona anodowa.

3. Zabezpieczanie metodami polegającymi na odizolowaniu metalu od środowiska.

Metody te są najbardziej rozpowszechnione a należy do nich m. in. :

- a. Pokrywanie metalu warstwą wazeliny lub oleju (magazynowanie).
- b. Pokrywanie metali substancjami bitumicznymi i taśmami impregnacynymi.
- c. Pokrywanie metali warstwą farby lub lakieru.
- d. Pokrywanie emalią.
- e. Pokrywanie warstwą gumy lub tworzywa sztucznego.
- f. Zmiana warstw powierzchniowych na drodze chemicznej (np. fosforanowanie żelaza i stali, chromownie cynku i magnezu).
- g. Powlekanie innym metalem w kąpeli stopionego metalu bądź na drodze napyłania.
- h. Pokrywanie innym metalem na drodze galwanicznej.

Podobnie jak powszechne stosowanie metali czy stopów z natury nie ulegających korozji nie zawsze jest możliwe (ze względu na cenę materiału), tak też i stosowanie tego czy innego sposobu ochrony ograniczone jest względami ekonomicznymi.

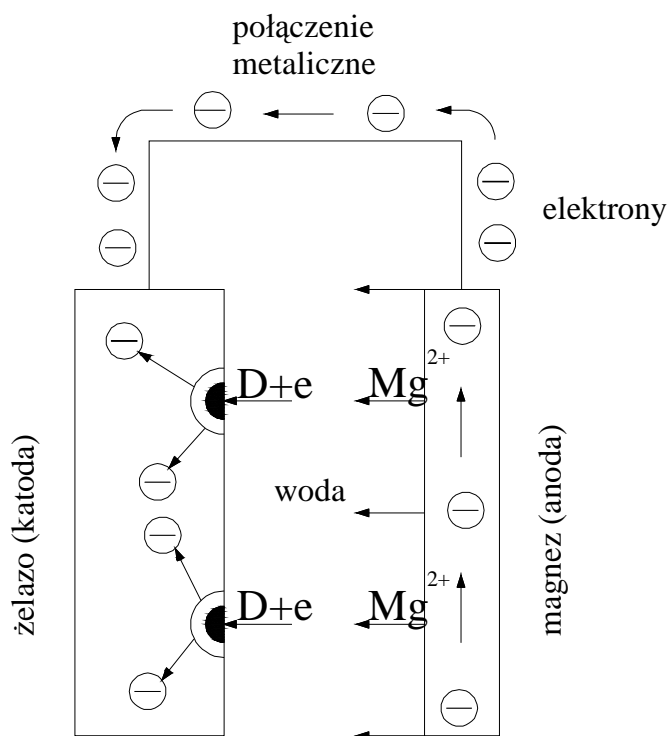
### 3. Charakterystyka i otrzymywanie ochronnych pokryć galwanicznych

Pokrycia galwaniczne zajmują poważne miejsce w grupie zabezpieczeń przed korozją na drodze odizolowania metalu od środowiska.

Z uwagi na zachowanie się powłok w warunkach korozyjnych dzielimy je na:

- a. anodowe,
- b. katodowe.

Powłoki anodowe (Rys. 4), mniej szlachetne od metalu podłoża np. cynk na żelazie, chronią metal podłoża nawet wówczas gdy są nieszczelne. Stosuje się je w przypadkach technicznej ochrony przed korozją, gdy nie zależy na zewnętrznym wyglądzie powierzchni.



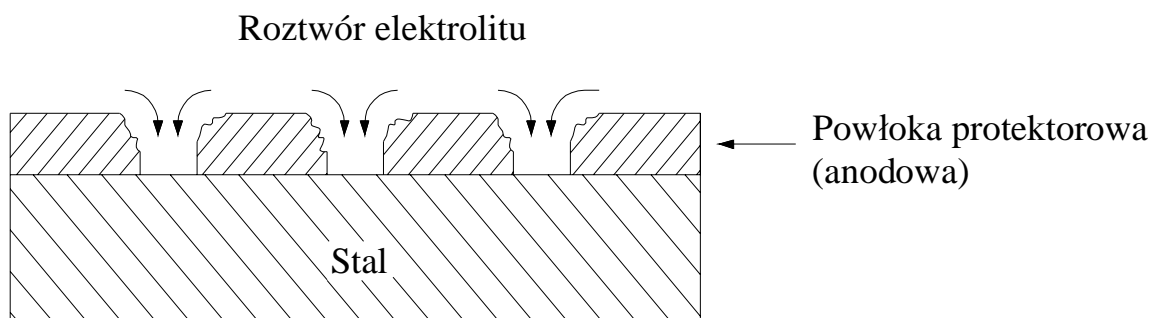
Rys. 4. Zasada ochrony protektorowej: D – depolaryzator, e,  $\ominus$  – elektrony,  $Mg^{2+}$  - kation magnezu.

Zalety ochrony anodowej (protektorowej) to:

- niezależność od zewnętrznego źródła prądu,
- łatwość instalowania,
- możliwość ochrony lokalnej,
- znikomy wpływ na sąsiednie konstrukcje.

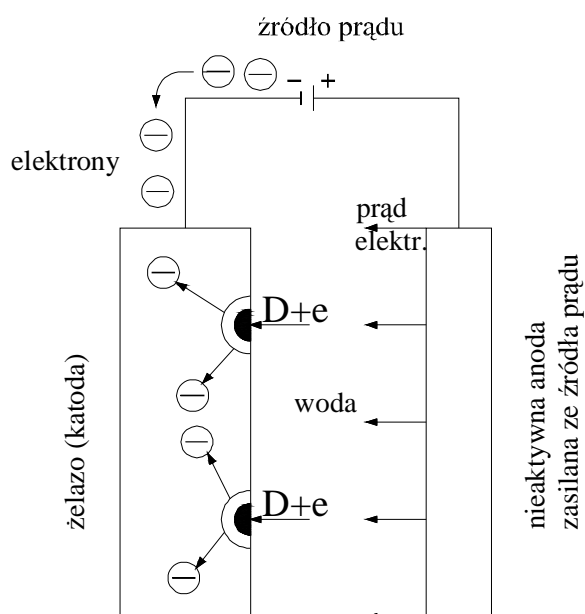
Niestety metoda ta posiada też kilka wad:

- nieodwracalna strata materiału anody (konieczność wymiany protektora, Rys. 5),
- możliwość zanieczyszczenia środowiska produktami korozji protektora,
- ograniczone zastosowanie ze względu na oporność środowiska i niski prąd ochronny.



Rys. 5. Mechanizm powstawania ogniwa po uszkodzeniu powłoki anodowej.

Powłoki katodowe (Rys. 6), bardziej szlachetne od materiału podłoża np. nikiel na żelazie, chronią metal jedynie wtedy gdy są szczelne. Przy nakładaniu tych powłok jest wymagana dokładna obróbka powierzchni metalu pokrywanego.



Rys. 6. Zasada elektrolitycznej ochrony katodowej: D – depolaryzator, e,  $\ominus$  – elektrony.

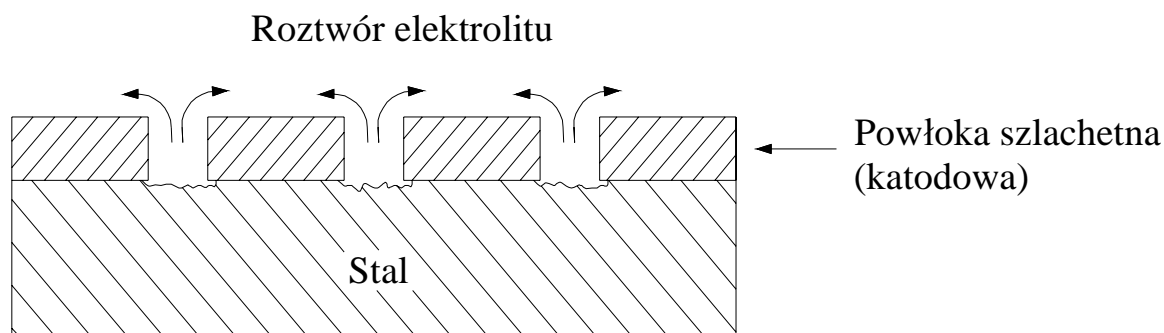
Zalety elektrolitycznej ochrony katodowej:

- prawie 100% skuteczność ochrony,
- możliwość ochrony dużych powierzchni,
- możliwość regulacji oraz kontrolowania prądu polaryzacji,
- możliwość automatyzacji.

Wady:

- duże koszty instalacji,
- konieczność kontroli i konserwacji (Rys. 7),
- możliwość oddziaływania na inne niechronione konstrukcje.



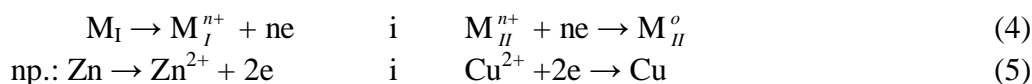


Rys. 7. Mechanizm powstawania ogniw po uszkodzeniu powłoki katodowej.

Ze względu na sposób wytwarzania powłok galwanicznych, rozróżniamy powłoki otrzymywane:

- a. bezprądowo,
- b. przy użyciu prądu.

Bezprądowe powłoki galwaniczne otrzymać można jedynie z metali szlachetniejszych od metalu pokrywany. Proces zachodzący na granicy faz: metal pokrywany - elektrolit soli metalu kryjącego, można przedstawić za pomocą dwóch równań:

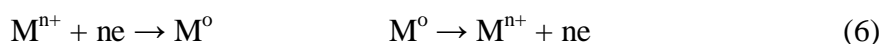


Bez użycia prądu otrzymuje się powłoki cienkie i źle chroniące przed korozją. Ponadto, kąpiele szybko zanieczyszczają się obcymi metalami.

Powłoki galwaniczne wytwarzane przy użyciu prądu cechuje wiele zalet. Są one zwarte i zazwyczaj mocno związane z metalem podstawowym. Otrzymuje się je na drodze elektrolizy prowadzonej w kąpeli zawierającej jony odkładanego metalu.

Pokrywane przedmioty łączy się z ujemnym biegunem źródła prądu (katoda); jako anody używa się metalu odkładanego, względnie stosuje się tzw. anody nierozpuszczalne.

Przy stosowaniu anod rozpuszczalnych stężenie kationu osadzanego metalu w kąpeli zmienia się. Wydzielony w procesie katodowym metal jest kompensowany przez metal rozpuszczony na anodzie:



Przy stosowaniu anody nierozpuszczalnej (np.: ołowiu przy chromowaniu), metal osadza się kosztem spadku jego stężenia w elektrolicie. W tym przypadku zachodzące na elektrodach procesy są bardziej złożone.

Podczas elektrolizy, na pokrywanych przedmiotach obok metalu wydziela się wodór. Pociąga to za sobą zużycie dodatkowych ilości energii elektrycznej i zmniejszenie wydajności prądowej procesu. Zależnie od składu kąpeli na drodze galwanicznej można otrzymać zarówno powłoki z czystych metali jak też powłoki o składzie stopów.

W związku z rodzajem osadzonego materiału, stosowane technologie nazywamy np.: cynkowaniem, miedziowaniem itp., względnie mosiądzowaniem, brązowaniem, tombakowaniem itp.

Konkretny proces (np.: niklowanie) można przeprowadzać w dwojaki sposób:

- a. bezpośrednio - tj. wytwarzając żądaną powłokę wprost na chronionym metalu,
- b. po nałożeniu warstwy pośredniej, tzw. podwarstwy; czasami stosuje się dwie lub więcej warstw pośrednich.

Stosowanie warstw pośrednich pozwala na uzyskanie powłok o lepszych własnościach mechanicznych i antykorozyjnych oraz bardziej efektywnych. Na przykład przy bezpośrednim niklowaniu żelaza i stali cienkie warstwy niklu są nieszczelne i nie tylko nie chronią żelaza przed

rdzewieniem, lecz nawet mu sprzyjają. W tym przypadku grubość powłoki zabezpieczającej powinna wynosić co najmniej 0,025 mm (25  $\mu\text{m}$ ). Zbyt grube warstwy wykazują natomiast tendencje do "złuszczenia się". Znacznie lepsze wyniki otrzymuje się stosując podwarstwę miedzi, jeszcze lepiej kadmu a następnie miedzi.

Ogólnie trzeba zaznaczyć, że jakość wytwarzanych powłok galwanicznych zależy od wielu czynników, tj.: rodzaju metalu pokrywanego i osadzanego, składu kąpieli i jej temperatury, odległości i położenia anod względem pokrywanego przedmiotu, stosowanej gęstości prądu i innych.

Na przykład zwiększeniem gęstości prądu ( $\text{A}/\text{dm}^2$ ); zwiększa się szybkość osadzania metalu, jednak po przekroczeniu dopuszczalnej dla danego procesu wartości, pogarsza się jakość nakładanej powłoki.

Jednym z podstawowych warunków uzyskania należytej powłoki jest właściwe przygotowanie powierzchni przedmiotu. Sposób przygotowania powierzchni uzależniony jest od: przeznaczenia gotowego wyrobu, uprzedniej obróbki i istniejącego stanu jego powierzchni, kształtu lub grubości wyrobu a także metalu podłoża. Brana jest przy tym pod uwagę pracochłonność operacji i inne względy ekonomiczne.

Na ogół przygotowanie powierzchni przeprowadza się wg. poniższego schematu:

- I. Obróbka mechaniczna powierzchni
  1. Szlifowanie względnie piaskowanie lub inne sposoby usuwania naskórka odlewniczego rdzy itp.
  2. Polerowanie
- II. Odtłuszczenie powierzchni:
  1. Rozpuszczalnikami organicznymi.
  2. Roztworami alkaliów.
  3. Na drodze galwanicznej.
- III. Wykwaszenie powierzchni tj. usuwanie z powierzchni warstwy tlenków często nie widocznych gołym okiem z równoczesnym nieznacznym jej nadtrawianiem, dającym lepszą przyczepność powłoki.

W przedstawionym schemacie (dla uproszczenia) pominięto płukanie pomiędzy następującymi po sobie czynnościami.

W praktyce odtłuszczenie sprowadza się często do dwóch operacji (pkt.II.1 i 2 lub 1 i 3), a czasem do jednej (pkt.II.2 lub 3).

Wykwaszenie przeprowadza się w kwasach odpowiednio dobranych do metalu podłoża, przestrzegając zaleconych stężeń.

Po wykwaszeniu prowadzi się już właściwy proces galwaniczny.

W tym celu wykwaszone przedmioty płucze się i w stanie mokrym zawiesza w elektrolizerze na katodzie. Powłokę osadza się w warunkach zgodnych z technologią stosowanego procesu.

Powłoki galwaniczne, poza zastosowaniem w celach antykorozyjnych i antykorozyjno dekoracyjnych, znajdują i inne zastosowania. Wykorzystuje się je do uodpornienia przedmiotów na ścieranie, do zwiększania wymiarów, zwiększania współczynnika odbicia światła i in..

#### **4. Metody badań korozyjnych. Oznaczanie grubości i porowatości pokryć**

Wszystkie metody oceny korozji metali można podzielić na jakościowe i ilościowe.

Metody jakościowe mają ogromne znaczenie praktyczne, ponieważ często umożliwiają wczesną ocenę charakteru i szybkości procesu korozyjnego.

Należą do nich m. in.:

1. Oględziny próbek badanych po zanurzeniu w środowisku korozyjnym.  
Oględziny próbek pozwalają stwierdzić czy rozpuszczanie metalu zachodziło równomiernie oraz jaka jest przyczepność produktów korozji do metalu.
2. Obserwacja zmian zachodzących w roztworze.  
Zmiany barwy roztworu, pojawianie się produktów korozji w postaci osadów, zawiesin lub zmętnień.

3. Badania mikroskopowe próbek po korozji.  
Metoda ta stosowana jest w przypadkach, gdy przypuszcza się że występuje korozja międzykrystaliczna lub zniszczenie spowodowane łącznym oddziaływaniem środowiska korozyjnego i naprężeń mechanicznych.
4. Metoda wskaźnikowa.  
Metoda polegająca na tym, że do badanego roztworu dodaje się substancje, które tworzą charakterystyczne zabarwienie z jonami metalu przechodzącymi do roztworu. Metodę wskaźnikową stosuje się również do określenia porowatości powłok ochronnych.

Do najbardziej rozpowszechnionych metod ilościowych należy zaliczyć określanie szybkości procesu korozyjnego metodą *wagową i objętościową*, oraz określanie zmian *wskaźników mechanicznych* po okresie oddziaływania środowiska korozyjnego.

*Metoda wagowa* polega na określeniu masy badanej próbki przed korozją i po korozji. W zależności od charakteru powstałych produktów korozji masa próbki może maleć lub wzrastać.

Ubytek masy próbki następuje wówczas, gdy produkty korozji usuwane są z powierzchni metalu. Jeżeli w wyniku korozji powstają związki nierozpuszczalne, ściśle przylegające do powierzchni metalu, to następuje przyrost masy próbki. Produkty korozji należy usuwać za pomocą szczotki, waty itp., a w przypadkach trudniejszych - przez wytrawianie roztworami rozpuszczającymi je lecz nie działającymi lub działającymi w niewielkim stopniu na metal.

Przy określaniu szybkości korozji na podstawie przyrostu masy próbki, należy zwracać uwagę na całkowite zachowanie produktów na powierzchni metalu i w przypadku odpadnięcia warstwy skorodowanej - dokładnie ją zebrać, jeżeli produkty korozji są rozpuszczalne w środowisku reakcyjnym, to szybkość korozji określa się przez analizę roztworu zwykłymi metodami analitycznymi. Podczas badania pobiera się w określonych odstępach czasu próbki roztworu do analizy.

*Metoda objętościowa* opiera się na pomiarze ilości gazów wydzielonych lub pochłoniętych. W pierwszym przypadku sposób ten można zastosować jeżeli korozja przebiega z wydzielaniem wodoru.

Na podstawie objętości wydzielonego wodoru można obliczyć ilość metalu przechodzącego do roztworu. Metoda ta umożliwia łatwą obserwację kinetyki procesu korozji.

Przyrząd do określania szybkości korozji na podstawie ilości wydzielonego wodoru składa się ze zlewki, biurety z rozszerzoną w lejek częścią górną i pompki strumieniowej.

Badane próbki umieszcza się w zlewce z roztworem wywołującym korozję pod lejkowatym wejściem biurety. Reguły, które powinny być przestrzegane przy przeprowadzaniu opisanych badań są następujące:

- a. Próbki metalu powinny mieć znany skład chemiczny, strukturę i pochodzenie.
- b. Należy unikać próbek o złożonym kształcie, ponieważ trudno z nich usuwać produkty korozji i trudno jest mierzyć ich powierzchnię.

Niezależnie od przeznaczenia gotowego wyrobu, zasadniczą rolę odgrywa grubość powłoki antykorozyjnej, równomierność jej rozłożenia a także porowatość.

Lokalną grubość powłok oznacza się *metodą kropłową* lub *strumieniową*. W obu przypadkach czynnik rozpuszczający powłokę nanosi się na badaną próbkę w jednym określonym miejscu.

Istnieje kilka wariantów tych metod.

Przy metodzie *kropłowej* można nakładać krople na ustalony okres czasu, np. na jedną minutę w sposób następczy, wycierając przed tym kroplę poprzednią przy pomocy bibuły filtracyjnej. O grubości powłoki sędzi się na podstawie ilości kropli zużytych do chwili ukazania się metalu podłoża (po uprzednim oznaczeniu grubości zdejmowanej przez jedną kroplę).

Według innego wariantu kroplę wypuszcza się z określoną szybkością (np. 90-110 kropli na minutę), a grubość wyznacza się z czasu ukazania się podłoża metalu.

Metoda *strumieniowa* polega na rozpuszczaniu powłoki strumieniem odczynnika wpływającego z przyrządu z określoną szybkością i siłą. Szybkość przepływu strumienia reguluje się średnicą wylotu kapilary i wysokością słupa roztwarzalnika w biurecie. Siła z jaką strumień pada na badaną powierzchnię próbki, jest określona odległością między końcem kapilary,

powierzchnią próbki i kątem padania strumienia.

Grubość powłoki oznacza się wg wzoru:

$$T_M = \frac{N}{K} \quad (7)$$

gdzie: N - czas, po upływie którego obnażył się metal podłoża (sek),

K - czas potrzebny do zdjęcia warstewki o grubości 1  $\mu\text{m}/\text{sek}$ .

Jak wspomniano uprzednio, grubość powłoki nie charakteryzuje jednoznacznie jej użyteczności. Ochronne własności katodowych powłok metalowych zależą w dużej mierze od ilości, i wymiaru porów.

W miejscach, w których znajdują się pory, działają ogniwa galwaniczne: *metal podłoża - elektrolit - powłoka*, co powoduje niszczenie metalu podłoża.

Rozmiary porów są zwykle tak nieznaczne, że do ich stwierdzenia stosować trzeba sposoby wywołujące określone procesy korozyjne, podczas których w miejscach gdzie występują pory, do roztworu przechodzą jony metalu podłoża, reagujące z użytym odczynnikiem.

Przy badaniu porowatości powłok katodowych na żelazie, jako odczynnik stosowany jest żelazicyjanek, który tworzy z jonami żelaza(II) barwny związek (błękit Turnbulla).

## CZĘŚĆ PRAKTYCZNA

### 1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wprowadzenie studiujących w podstawowe zagadnienia związane z:

- a. zabezpieczaniem metali przed korozją za pomocą pokryć galwanicznych,
- b. metodami określania grubości i porowatości pokryć.

Równocześnie ćwiczenie ma na celu praktyczne zapoznanie studentów z metodyką stosowaną przy galwanicznym pokrywaniu metali oraz badaniu szczelności uzyskanych pokryć.

### 2. Zadania

1. Otrzymać dwie bezpośrednie powłoki niklowe na żelazie (prowadząc proces w różnym czasie) i wyznaczyć średnią grubość wytworzonych warstw. Oznaczyć porowatość pokryć metodą wskaźnikową.
2. Wyznaczyć wydajność prądową procesu niklowania żelaza przy gęstości prądowej  $0,5 \text{ A/dm}^2$  dla 2 płytek przy różnych czasach pokrywania. Oznaczyć porowatość pokryć metodą wskaźnikową.

**UWAGA!** Prowadzący ćwiczenia podaje czas prowadzenia elektrolizy.

### 3. Opis zestawu do prowadzenia elektrolizy

Zestaw składa się z:

1. elektrolizera laboratoryjnego EP6-1,
2. naczynia elektrolizera z elektrodami niklowymi,
3. miernika uniwersalnego (LAVO) do pomiaru natężenia prądu,
4. kompletu przewodów.

Elektrolizer laboratoryjny EP6/1 jest przyrządem laboratoryjnym przeznaczonym do wykonywania oznaczeń chemicznych na drodze elektrolitycznej.

Elektrolizera tego, można również używać w laboratoriach chemicznych jako przyrządu pomocniczego.

Zespoły: mieszania-wykorzystujące wirujące pole magnetyczne, podgrzewania oraz regulowane i stabilizowane źródło prądu stałego, mogą być wykorzystywane niezależnie do licznych i różnorodnych czynności pomiarowych w laboratoriach.

Jeśli do elektrod zanurzonych w elektrolicie podłączymy źródło prądu stałego, to wystąpi wówczas zjawisko elektrolizy. Jony metali tracą w czasie swej wędrówki do katody, swój dodatni ładunek tzn. pobierają elektrony i osadzają się na katodzie, tworząc warstwę metaliczną. Przyrost osadzonej masy określany jest wagowo.

Opracowano szereg metod, które w zależności od wartości potencjałów normalnych poszczególnych metali w szeregu napięciowym, wartości pH elektrolitu oraz innych czynników jak: wartość przyłożonego napięcia, rodzaj i kształt elektrod, temperatura, umożliwiają przeprowadzenie dokładnych analiz składu stopów metali i ich związków chemicznych.

Proces elektrolizy odbywa się w zlewkach o pojemności 150 ml wypełnionych odpowiednim elektrolitem, w którym zanurzone są elektrody.

Zlewki te umieszczane są na stoliku grzejmym. Wirujące pole magnetyczne, wprawia w ruch pręcik magnetyczny umieszczony w zlewce, powodując skuteczne mieszanie elektrolitu. Temperatura stolika jest ustawiana i stabilizowana przez cały czas trwania procesu elektrolizy.

Tabela 1. Dane techniczne elektrolizera EP6/1.

Zasilanie	230/50	[V/Hz]
Mieszanie - regulacja ciągła	0-300	[obr/min]
Moc grzałki	70 ± 10%	[W]
Regulacja temp. podstawki-płynna od temp. otoczenia do	100 ± 5%	[°C]
Dokładność pomiaru temperatury roztworu w kolbie	±1	[%]
Prąd elektrolizy - regulacja płynna	(0-10) ± 10%	[A]
Zakres napięcia - regulacja płynna	(0 - 30)	[V]
Klasa izolacji w/g PN-EN 61010-1	I	

Całość układu elektrycznego elektrolizera można podzielić na następujące podzespoły:

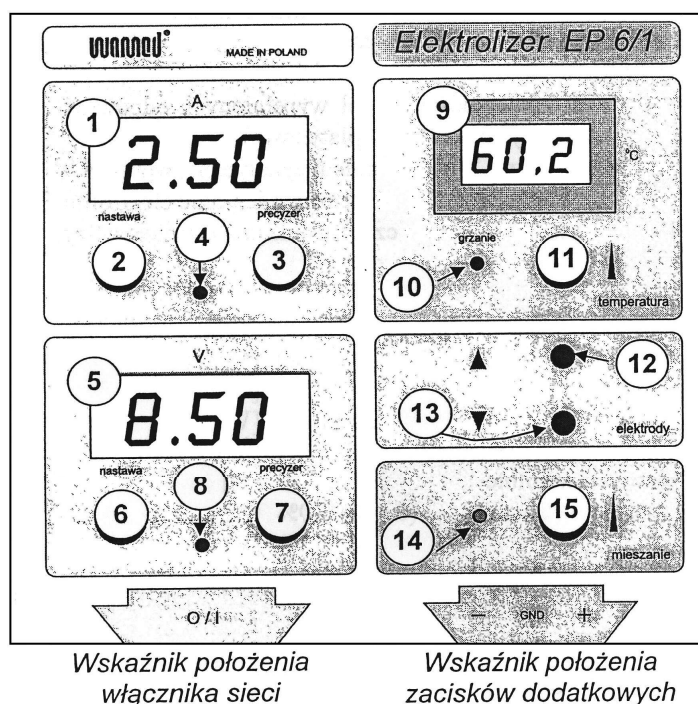
- Regulowane źródło napięcia i prądu stałego.
- Układów pomiarowych parametrów elektrolizy: prądu, napięcia i temperatury.
- Podgrzewanego stolika.
- Układu napędu: podnoszenia i opuszczania elektrod.
- Sygnalizacji.

Wszystkie wymienione podzespoły umieszczone są w obudowie wykonanej z blachy stalowej pokrytej lakierem piecowym.

Elektrolizer EP6/1 przystosowany jest do zasilania z sieci 230V/50Hz. Podłączenie aparatu z siecią dokonywane jest przy pomocy trój żyłowego sznura sieciowego zakończonego wtyczką z bolcem uziemiającym. Elektrolizer wyposażony jest w:

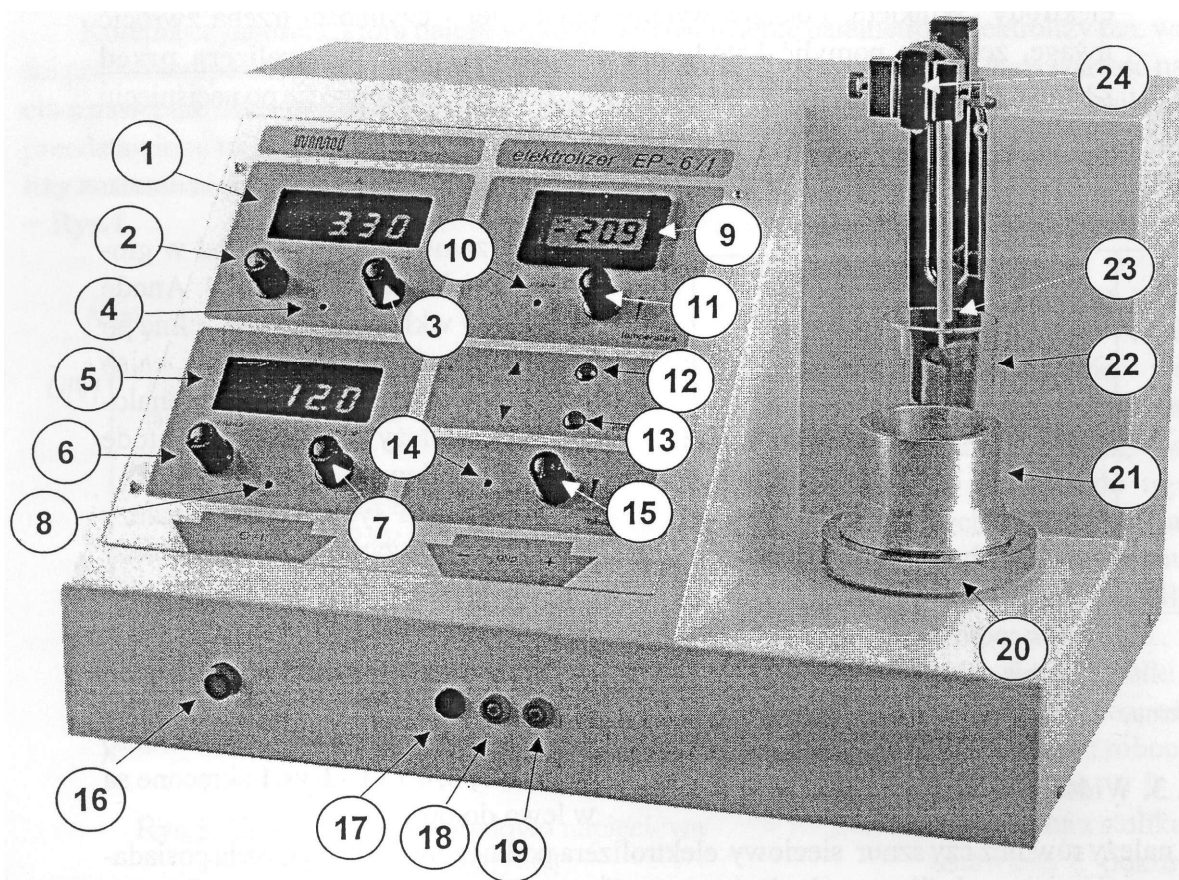
- mieszadło magnetyczne,
- tuleję metalową,
- zlewkę wysoką z wylewem o pojemności nominalnej 150 ml.

Na Rys. 8 przedstawiono widok płyty czołowej elektrolizera.



Rys. 8. Widok płyty czołowej elektrolizera: 1 – miernik prądu, 2 - nastawa prądu, 3 - precyzer nastawy prądu, 4 - LED informujący o stabilizacji prądu, 5 - miernik napięcia, 6 - nastawa napięcia, 7 - precyzer nastawy napięcia, 8 - LED informujący o stabilizacji napięcia, 9 - miernik temperatury, 10 - dwukolorowy LED (grzanie/studzenie), 11 - regulacja temperatury stolika, 12 - mikrowyłącznik (ruch głowicy w górę), 13 - mikrowyłącznik (ruch głowicy w dół), 14 - LED mieszanie załączone, 15 - pokrętko regulacji prędkości mieszania.

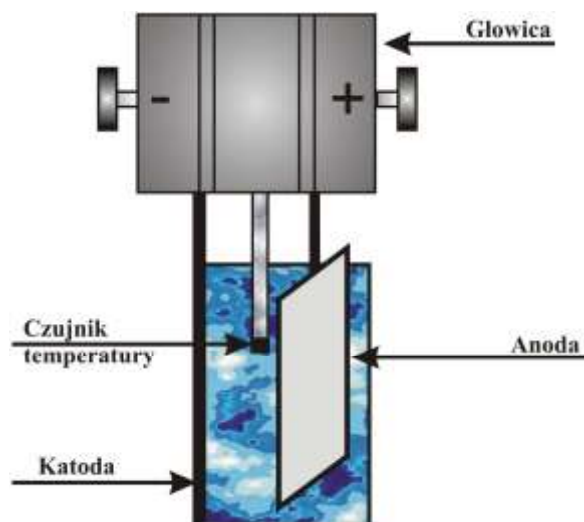
Na Rys. 9 przedstawiono widok elektrolizera. Numeracja poszczególnych elementów płyty czołowej jest zgodna z poprzednim rysunkiem (Rys. 8).



Rys. 9. Widok elektrolizera: (pozycje 1 do 15 zgodnie z Rys. 1), 16 - włącznik sieciowy, 17 - dodatkowy, zacisk „-”, 18 - zacisk GND (GrouND – uziemienie) połączony z bolcem uziemiającym, 19 - dodatkowy zacisk „+”, 20 - podgrzewany stolik z elektromagnesami mieszadła magnetycznego, 21 - tuleja metalowa, 22 - zlewka 150 ml, 23 - czujnik temperatury, 24 - głowica elektrolizera.

#### 4. Uruchomienie i obsługa elektrolizera

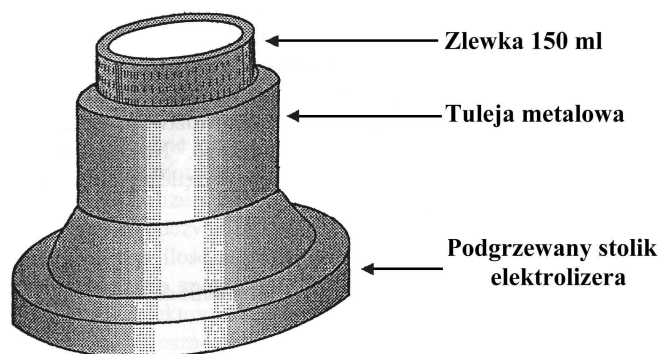
Przed uruchomieniem urządzenia, należy w głowicy elektrolizera zamocować elektrody. Podczas wykonywania tej czynności trzeba zwrócić uwagę, żeby nie pomylić katody z anodą (Rys. 10).



Rys. 10. Widok elektrod zamocowanych w głowicy elektrolizera.

**Nie włączać elektrolizera przed zamocowaniem elektrod !** Włączenie elektrolizera wykonuje się po naciśnięciu przycisku "Sieć" - O/I (poz. 16, Rys. 8). Na mierniku temperatury (poz. 9, Rys. 8) jest wskazywana temperatura otoczenia w stopniach Celsjusza. Naciskając przycisk "Góra" (poz. 12, Rys. 8) spowodujemy ruch głowicy z elektrodami w kierunku pionowym do góry. Przycisk można naciskać dowolnie długo, gdy głowica dojdzie do skrajnego położenia, zadziała wyłącznik krańcowy co spowoduje zatrzymanie głowicy.

Następną czynnością jest wstawienie na stolik elektrolizera zlewki wypełnionej elektrolitem (Rys. 11).



Rys. 11. Widok zlewki umieszczonej w tulei metalowej.

Zalecana ilość roztworu - 150 ml tj. taka, która spowoduje całkowite zanurzenie elektrod. Do zlewki wkładamy pręcik mieszadła magnetycznego. Następnie ostrożnie należy umieścić zlewkę z zawartością na stoliku w jego centralnym miejscu i przy pomocy przycisku "Dół" (poz. 13, Rys. 8) opuścić głowicę z elektrodami tak, aby elektrody były całkowicie zanurzone w elektrolicie.

Czynność tą należy wykonywać ostrożnie tak, aby elektrody nie były opuszczane za nisko, uniemożliwi to bowiem proces mieszania, a w krytycznym przypadku można elektrody zdeformować czy nawet uszkodzić o dno zlewki. W tym momencie trzeba uruchomić proces mieszania wprawiając w ruch mieszadło przy pomocy pokrętła (poz. 15, Rys. 8). Pokrętło to należy ustawić w takiej pozycji, aby proces mieszania zachodził spokojnie i równomiernie - fakt działania pola magnetycznego wprawiającego w ruch mieszadło, jest optycznie sygnalizowany przy pomocy diody LED (poz. 14, Rys. 8).

Kolejną czynnością którą należy wykonać jest ustawienie parametrów elektrolizy tzn. wartości prądu i temperatury (parametry podaje prowadzący ćwiczenie), aby nastawić wartość prądu należy wstępnie ustawić małą wartość napięcia a następnie ustawiać wartość prądu. Należy pamiętać, o tym, że stała wartość prądu podczas procesu elektrolizy zostanie zachowana tylko wówczas kiedy przez cały czas procesu świeci się dioda LED (poz. 4, Rys. 8).

## 5. Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotować do procesu nikielowania powierzchnię dwóch płytek żelaznych o standardowych wymiarach 25x50 mm (**przed wykonaniem ćwiczenia płytki należy zmierzyć !**).

W tym celu należy:

- a. Otrzymane płytki wyszlifować papierem ściernym o coraz to drobniejszym uziarnieniu i wypolerować szmatką przy pomocy pasty polerowniczej.
- b. Płytki opłukać w wodzie.
- c. Przeprowadzić na gorąco odłuszczenie powierzchni w alkalicznym roztworze odłuszcającym do żelaza i stali. Naczynie z roztworem ogrzewać do wrzenia, płytki zanurzyć pincetą na ok. 3 minuty.
- d. Płytki opłukać w wodzie (**nie wolno już ich dotykać palcami !**).
- e. Przeprowadzić na zimno wykwaszenie powierzchni w 20% roztworze  $H_2SO_4$  w ciągu 1 minuty.
- f. Płytki opłukać w wodzie bieżącej a następnie destylowanej, wysuszyć za pomocą bibuły i



zważyć na wadze analitycznej. Po zważeniu płytki zanurzyć w wodzie destylowanej tak aby cała ich powierzchnia była pokryta.

Dane zamieścić w tabeli wg podanego na następnej stronie wzoru.

g. Przygotować elektrolizer do pracy (wg pkt. 4).

Uregulować napięcie (lub natężenie) doprowadzane do elektrolizera zgodnie z wykonywanym zadaniem.

**UWAGA!** Dla zadania 1 napięcie winno być utrzymywane przy wartości 2.1 V.

h. Powtórnie przeprowadzić wykwaszanie pokrywanej płytki. Czas wykwaszania - 1 min.

Tabela 2. Tabela z parametrami wykonywanego ćwiczenia (zadanie 1).

Płytki	Pow. płytki [cm <sup>2</sup> ]	Ciężar płytki po wykwasz. [g]	Czas osadzania Ni [sek]	Ciężar płytki po nikirow. [g]	Ciężar osadz. Ni [g]	Obj. osadz. Ni [cm <sup>3</sup> ]	Grubość warstwy Ni [cm]
I							
II							

- Płytkę opłukać w wodzie bieżącej oraz destylowanej i w stanie wilgotnym zamocować na katodzie elektrolizera. Opuścić płytkę do kąpiel, doregulować napięcie i zanotować czas rozpoczęcia elektrolizy. W czasie całego procesu utrzymywać żądane napięcie.
- Po upływie podanego czasu, odłączyć płytkę, opłukać w wodzie bieżącej i destylowanej, wysuszyć i zważyć. Płytkę przechować do następnej części ćwiczenia.
- W analogiczny sposób nakładać warstwę niklu na następnej płytce (zgodnie z otrzymanym zadaniem).

W przypadku wyznaczania wydajności prądowej procesu elektrolizy należy przygotować płytki żelazne w sposób ananlogiczny do podanego wyżej.

Podczas procesu nikirowania używać stałą gęstość prądową 0,5 A/dm<sup>2</sup> (0,125 A/25 cm<sup>2</sup>).

W tym celu należy:

- Włączyć szeregowo w obwód elektrolizera miliamperomierz. Dodatni biegun główicy elektrolizera połączyć z gniazdem na miliamperomierzu oznakowanym +, a nikirową anodę z gniazdem 150 mA.
- Płytkę po powtórnych wykwaszaniu zamocować w "krokodylku" na katodzie, zanurzyć ją w kąpiel i prowadzić proces nikirowania zgodnie z otrzymanym zadaniem przy równoczesnej obserwacji i ewentualnej korekcji wskazań amperomierza.

**UWAGA!** Przy włączonym w szereg miliamperomierzu napięcie obserwowane na główicy elektrolizera jest wyższe niż 2,1 V, ponieważ w obwód wprowadzony jest opór tego przyrządu.

- Po ukończeniu procesu nikirowania płytkę odłączyć, opłukać, wysuszyć i zważyć. Oznaczyć porowatość pokrycia metodą wskaźnikową.
- Obliczyć wydajność prądową procesu. Dokonane wyliczenia przedstawić w opracowaniu a dane i wyniki zamieścić w tabelce wg poniższego wzoru.

Tabela 3. Tabela z parametrami wykonywanego ćwiczenia (zadanie 2).

Masa płytki przed nikirowaniem [g]	Masa płytki po nikirowaniu [g]	Czas osadzania Ni [sek]	Masa osadzonego Ni [g]	Natężenie prądu [A]	Teoretyczna masa Ni [cm <sup>3</sup> ]	Wydajność prądowa [%]

Po ukończeniu ćwiczenia zlać kąpiel niklową z naczynia elektrolitycznego i opłukać je. Uporządkować całe stanowisko.

## 6. Oznaczanie porowatości pokryć metodą wskaźnikową

Próbki otrzymane w wyniku elektrolizy należy przemyć wodą i wysuszyć przy pomocy bibuły lub strumieniem powietrza.

Uważając, aby nie zanieczyścić powierzchni, nałożyć na nie na okres 5 minut pasek bibuły nasycony roztworem o następującym składzie:  $K_3Fe(CN)_6$  - 10g/l + NaCl - 20g/l. Następnie pasek bibuły docisnąć do badanej powierzchni tak, aby usunąć pęcherzyki powietrza z bibuły. W trakcie wywoływania zwrócić uwagę na kolejność ukazywania się porów. Należy przestrzegać ściśle czasu wywoływania ponieważ jego przedłużenie lub skrócenie powoduje zmiany w ilości ujawnionych porów, a zatem prowadzi może do wyciągnięcia fałszywych wniosków odnośnie wpływu parametrów pokrywania na porowatość powłoki.

Po zakończeniu wywoływania tj. po upływie 5 minut, bibułę należy zdjąć z badanej próbki i wysuszyć. Po wysuszeniu opisać znalezione różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami otrzymanymi w różnych warunkach i wyciągnąć wnioski.

Otrzymane paski bibuły dołączyć do opracowania.

## 7. Wykonanie obliczeń

- Średnią grubość warstwy nałożonego niklu obliczamy przyjmując że gęstość osadzonego elektrolitycznie tego metalu wynosi  $8,8 \text{ g/cm}^3$ .
- Wydajność prądową wylicza się z danych doświadczalnych przez podzielenie ilości substancji wydzielonej na elektrodzie podczas elektrolizy, przez ilość teoretycznie wyliczoną z prawa Faradaya. Podaje się ją najczęściej w % (w tym przypadku iloraz mnoży się przez 100).

Poniżej przedstawiono przykłady obliczania średniej grubości warstwy nałożonego elektrolitycznie niklu (pkt. a) i wydajności prądowej procesu elektrolizy (pkt. b).

Tabela 4. Przykładowa tabela z parametrami wykonywanego ćwiczenia dla zadania 1.

Płytką	Pow. płytki [cm <sup>2</sup> ]	Ciężar płytki po wykwasz. [g]	Czas osadz. Ni [sek]	Ciężar płytki po niklow. [g]	Ciężar osadz. Ni [g]	Obj. osadz. Ni [cm <sup>3</sup> ]	Grubość warstwy Ni [cm]	Grubość warstwy Ni [μm]
	P	m1	t	m2	m	V	C	G
I	25	7,4432	3600	7,5930	0,1498	0,0170	0,00068	6,8

1. Powierzchnia płytki:

$$P = a \cdot b \cdot 2 = 2,5 \cdot 5 \cdot 2 = 25 \text{ cm}^2$$

2. Masa osadzonego niklu:

$$m = m_2 - m_1 = 7,5930 - 7,4432 = 0,1498$$

3. Objętość osadzonego niklu:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{0,1498 \text{ g}}{8,8 \text{ g/cm}^3} = 0,01702 \text{ cm}^3$$

4. Grubość warstwy niklu:

$$C = \frac{V}{P} = \frac{0,01702 \text{ cm}^3}{25 \text{ cm}^2} = 0,00068 \text{ cm}$$

Tabela 5. Przykładowa tabela z parametrami wykonywanego ćwiczenia dla zadania 2.

Masa płytki przed nikirowaniem [g]	Masa płytki po nikirowaniu [g]	Czas osadzania Ni [sek]	Masa osadzonego Ni [g]	Natężenie prądu [A]	Teoretyczna masa Ni [g]	Wydajność prądowa [%]
$m_1$	$m_2$	$t$	$m$	$I$	$m_t$	$W$
7,4562	7,7722	7200	0,266	0,125	0,2737	97,2

1. Teoretyczna masa niklu:

$$m_t = \frac{R_{Ni} \cdot I \cdot t}{96500} = \frac{58,69}{2} \cdot \frac{0,125 \text{cul / sek} \cdot 7200 \text{sek}}{96500} = 0,2737$$

2. Wydajność prądowa:

$$W = \frac{m}{m_t} \cdot 100\% = \frac{0,266}{0,2738} \cdot 100\% = 97,2\%$$

## 8. Odczynniki

- kąpiel nikirowa – siarczan(VI) niklu(II), kwas borowy, chlorek sodu,
- roztwór odtłuszczający – wodorotlenek sodu, szkło wodne,
- roztwór do wykwaszania – kwas siarkowy(VI),
- roztwór do wywołania – żelazicyjanek potasu (heksacyjanożelazian(II) potasu), chlorek sodu.

## 9. Literatura

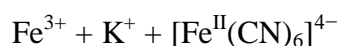
1. *Ochrona przed korozją. Poradnik*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1986.
2. S. Bagdach, *Poradnik galwanotechnika*, WNT, 2002.
3. W. Gumowska, E. Rudnik, I. Harańczyk, *Korozja i ochrona metali. Ćwiczenia laboratoryjne*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2007.
4. D. Kotnarowska, *Powłoki ochronne*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2004.
5. B. Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 2002.
6. Z. Wiącek, *Nauka o korozji i ochronie metali. Ćwiczenia laboratoryjne z nauki o materiałach. Wybrane zagadnienia z kierunku Mechanika i Wychowanie Techniczne*, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1995.
7. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, część 3, PWN, Warszawa, 1987, str. 917-918.
8. W. Trzebiatowski, *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1979, str. 582-585.
9. T. Lipiec, Z.S. Szmal, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, PZWL, Warszawa, 1976, str. 231, 267.
10. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1980.

## Aneks

**Błękit pruski, błękit Turnbulla** (heksacyjanożelazian(II) potasu żelaza(III), żelazocyjanek potasowo-żelazowy),  $\text{FeK}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – nieorganiczny związek chemiczny, mieszana sól kompleksowa zawierająca anion heksacyjanożelazianowy(II) oraz kationy potasu i żelaza. Wykazuje silne niebieskie zabarwienie, spowodowane absorpcją światła powodującą przeniesienie elektronu pomiędzy atomami żelaza na różnych stopniach utlenienia.

Błękit pruski i błękit Turnbulla mają ten sam wzór chemiczny i identyczną budowę krystaliczną, różnią się jedynie sposobem otrzymywania:

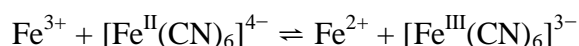
**błękit pruski** – z soli Fe(III) i heksacyjanożelazianu(II) potasu:



**błękit Turnbulla** – z soli żelaza(II) i heksacyjanożelazianu(III) potasu:

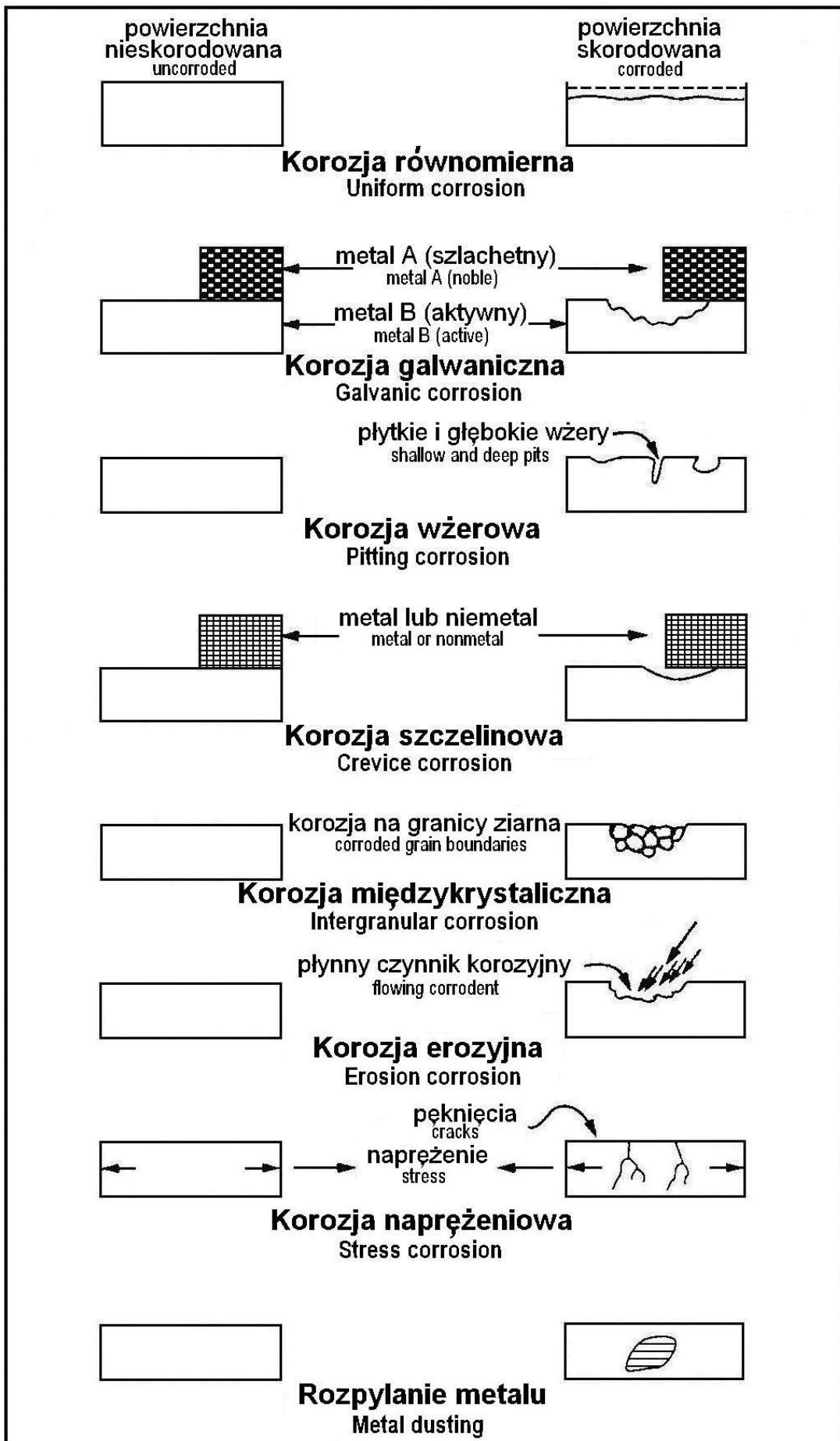


Po zmieszaniu roztworów reagentów, w obu przypadkach natychmiast pojawia się intensywny niebieski kolor produktu. W roztworze występuje równowaga redox pomiędzy wolnymi i skompleksowanymi jonami żelaza:



która ustala się po ok. 2–3 min i jest przesunięta w prawo. W ciele stałym przeciwnie, atomy Fe(II) związane są z atomami węgla grupy cyjankowej tworząc oktaedryczny kompleksowy anion heksacyjanożelazianowy(II). Atomy Fe(III) otoczone są sześcioma atomami azotu grupy CN.

W przypadku przeprowadzenia reakcji w stosunkach niestechiometrycznych wytrąca się osad tzw. "nierozpuszczalnego błękitu pruskiego", któremu bywa przypisywany wzór  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ .



Różne formy korozji procesowej

Various forms of process corrosion