

# PODSTAWY KOROZJI ELEKTROCHEMICZNEJ

# PODZIAŁ KOROZJI ZE WZGLĘDU NA MECHANIZM

- Korozja elektrochemiczna – zachodzi w środowiskach wilgotnych, w wodzie i roztworach wodnych, w glebie, w wilgotnej atmosferze oraz w stopionych solach i żuźlach
- Korozja chemiczna – zachodzi w suchych gazach oraz bezwodnych cieczach organicznych
- Korozjo-erozja – zachodzi w stopionych metalach w wyniku fizycznego rozpuszczania

# KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

Większość procesów korozyjnych zachodzi w środowiskach wilgotnych i ma charakter elektrochemiczny. Procesy korozji elektrochemicznej mają przebieg podobny do procesów zachodzących w ogniwach elektrolitycznych. W obu przypadkach można wyróżnić katodę i anodę oraz przepływ elektronów swobodnych przez warstwę graniczną metal-środowisko korozyjne.

# PODSTAWOWE POJĘCIA

**Ogniwo galwaniczne** – układ złożony z dwóch elektrod zanurzonych w elektrolicie (tj. złożony z dwu półogniw). Gdy przez ogniwo nie płynie prąd (ogniwo otwarte), różnica potencjałów jest równa sile elektromotorycznej (SEM).

**Półogniwo** – układ złożony z elektrody wraz z otaczającym ją przewodzącym elektrolitem, pomiędzy którymi występuje utworzona samorzutnie podwójna warstwa Helmholtza. Procesy chemiczne zachodzące wewnątrz tej warstwy powodują przeniesienie ładunku elektrycznego pomiędzy elektrodą a elektrolitem, w wyniku czego powstaje między nimi napięcie elektryczne. Rosnące napięcie elektryczne tworzy silne pole elektryczne wewnątrz podwójnej warstwy wywołując wzrost potencjału, aż do chwili zatrzymania procesu przenoszenia ładunków przez pole elektryczne.

**Elektroda** – przewodnik elektryczny, będący elementem szeregu układów elektrycznych, wysyłający lub przyjmujący ładunek elektryczny z otoczenia.

**Elektrolit** – roztwór zdysocjowanych substancji jonowych, bądź też ciekła forma stopionej substancji jonowej. W elektrolicie występują swobodne jony, dzięki czemu może on przewodzić prąd elektryczny.

**Klucz elektrolityczny** – rodzaj półprzepuszczalnej przegrody lub naczynia z elektrolitem zapewniający elektryczne połączenie dwóch półogniw w ogniwie galwanicznym, a co za tym idzie zapewniający przepływ prądu elektrycznego między półogniwami, uniemożliwiając jednocześnie mieszanie się elektrolitów wchodzących w skład półogniw.

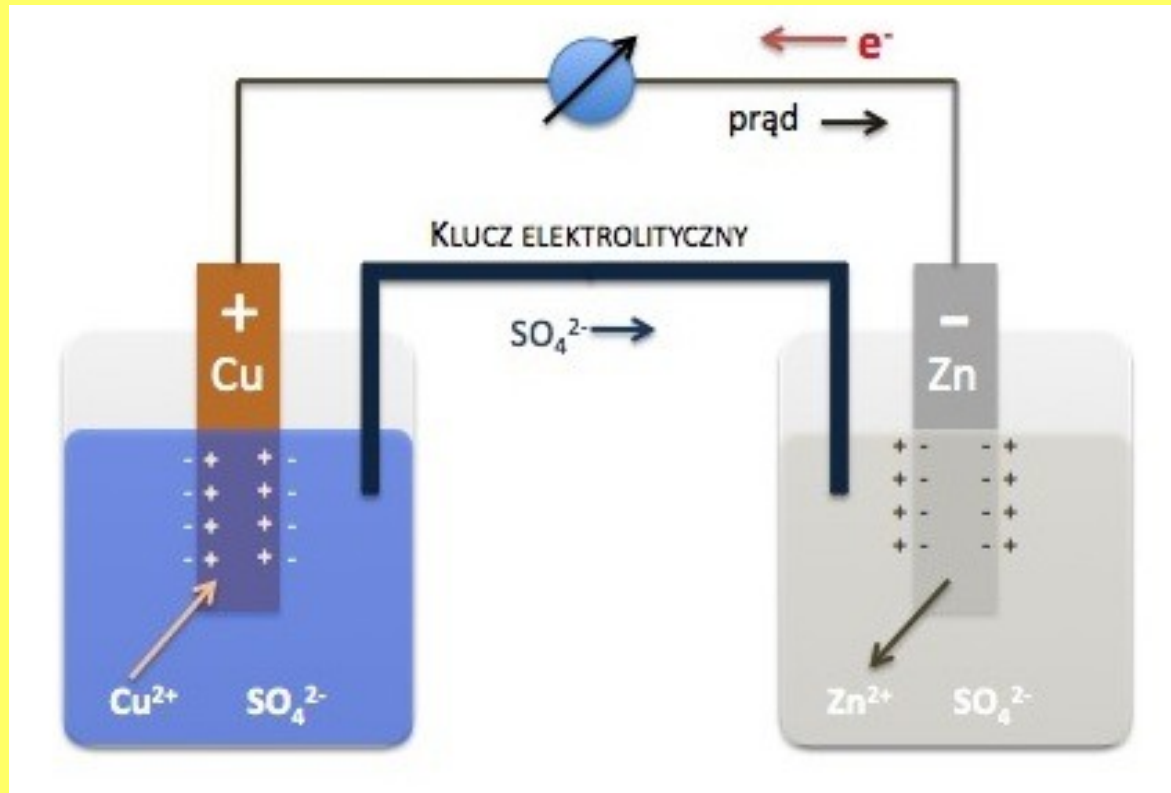
# DEFINICJA ANODY I KATODY

**Anoda**, to elektroda, na której przebiega reakcja chemicznego utleniania. (Anoda, to elektroda, w kierunku której płynie prąd ujemny z roztworu).

**Katoda**, to elektroda, na której przebiega reakcja chemicznej redukcji. (Katoda, to elektroda, w kierunku której płynie prąd dodatni z roztworu).

Proces korozji metalu zachodzi na anodzie. W ogniwie galwanicznym, któremu odpowiada ogniwo korozyjne, anoda jest biegunem ujemnym, a katoda dodatnim.

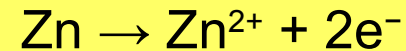
# OGNIWO DANIELA



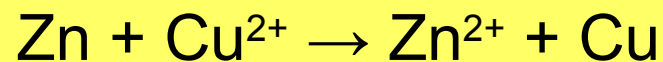
Półogniwo z (katodą) miedzi



Półogniwo z (anodą) cynku



Reakcja sumaryczna



# RODZAJE OGNIW KOROZYJNYCH

- **Korozyjne ogniwo galwaniczne**, tj. ogniwo powstałe wskutek połączenia ze sobą dwu metali o różnych potencjałach. Metal o niższym potencjale stanowi anodę, a metal o wyższym potencjale – katodę.
- **Korozyjne ogniwo stężeniowe**, tj. ogniwo powstałe wskutek połączenia ze sobą dwu takich samych metali, ale zanurzonych w roztworach o różnym stężeniu. Elektroda zanurzona w roztworze o mniejszym stężeniu stanowi anodę. Metale mogą znajdować się również w roztworach o różnym stopniu napowietrzenia (natlenienia) tworząc ogniwo stężeniowe, w którym anodą jest elektroda zanurzona do roztworu w mniejszym stopniu natlenionym.
- **Korozyjne ogniwo temperaturowe**, tj. ogniwo powstałe wskutek ekspozycji tego samego metalu w środowisku o tym samym składzie, ale o różnej temperaturze. W przypadku tego typu ogniw nie ma jednoznacznej zależności potencjału korozyjnego od temperatury.

# POLARYZACJA ELEKTRODY

Jest to zjawisko fizyczne związane ze zmianą potencjału elektrody w stosunku do jej potencjału równowagowego, wywołane przyłożeniem zewnętrznego źródła prądu. Miarą wielkości polaryzacji elektrody jest nadnapięcie. Po zanurzeniu elektrody w elektrolicie ustala się stan równowagi dynamicznej polegający na wyrównaniu się szybkości procesów utleniania i redukcji zachodzących na granicy faz. Każdemu z tych procesów towarzyszy odpowiedni prąd t.j.: prąd utleniania  $i_{ox}$  i prąd redukcji  $i_{red}$ . W stanie równowagi prądy te są równe co do wartości bezwzględnej (różnią się jedynie znakiem) i określane są jako prąd wymiany  $i_o$ :

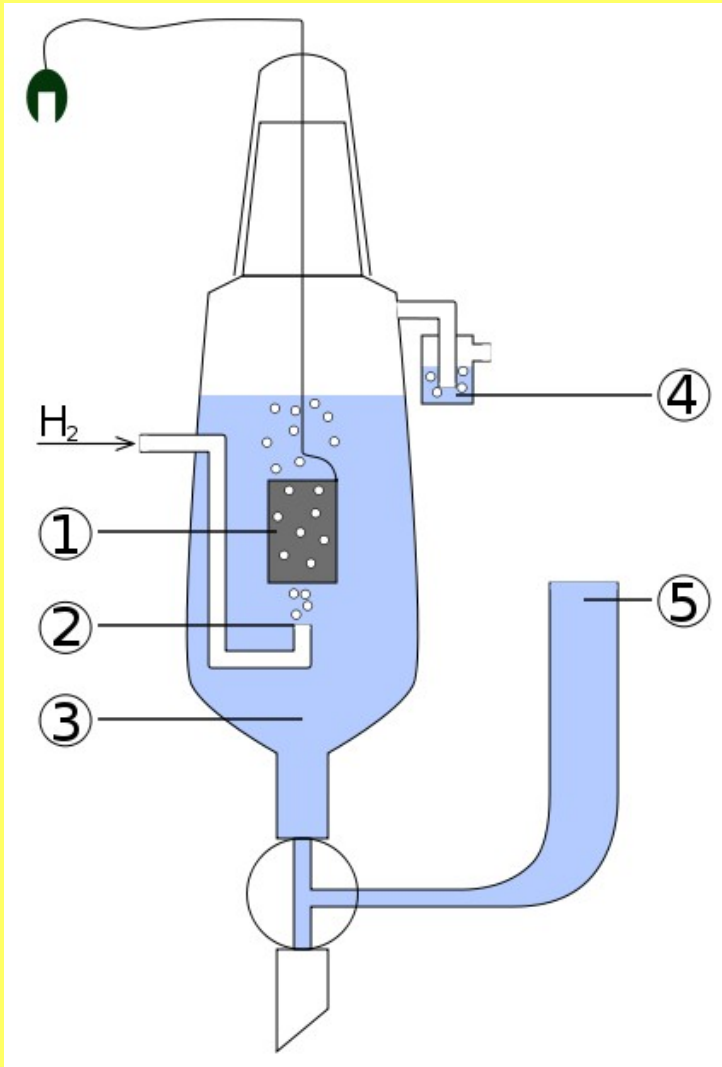
$$i_o = |i_{ox}| = |i_{red}|$$

Elektroda w stanie równowagi osiąga pewien potencjał nazywany równowagowym. Po przyłożeniu zewnętrznego źródła prądu układ elektroda-elektrolit jest wytrącony ze stanu równowagi, w związku z czym procesy utleniania i redukcji przebiegają z różną prędkością, a prądy im odpowiadające przestają się równoważyć. W konsekwencji elektroda ulegnie polaryzacji, czyli jej potencjał zmieni się w stosunku do potencjału równowagowego. Możliwe są dwa rodzaje polaryzacji elektrody:

- *polaryzacja katodowa* - gdy potencjał elektrody spolaryzowanej jest mniejszy niż jej potencjał równowagowy,
- *polaryzacja anodowa* - gdy potencjał elektrody spolaryzowanej jest większy niż jej potencjał równowagowy.



# ELEKTRODA WODOROWA



Wykonana jest z platyny pokrytej czernią platynową. Po umieszczeniu w kwaśnym elektrolicie omywana jest gazowym wodorem. Gdy ciśnienie cząstkowe wodoru wynosi 101,325 kPa w temperaturze 273,15 K, a jony wodorowe w roztworze mają aktywność równą jedności, uzyskiwany jest potencjał standardowy, który w przypadku elektrody Pt|H<sub>2</sub>,H<sup>+</sup> przyjęto uznawać za zerowy we wszystkich temperaturach ( $E^\circ = 0$ ). Potencjały innych elektrod odnoszą się do potencjału tej elektrody (w tej samej temperaturze).

- 1 – elektroda platynowa
- 2 – pęcherzyki wodoru
- 3 – roztwór kwasu
- 4 – płuczka blokująca dostęp tlenu
- 5 – zbiornik z zapasem elektrolitu

# SZEREG NAPIĘCIOWY PIERWIASTKÓW

Szereg napięciowy określany również nazwą szereg elektrochemiczny, czy też szereg aktywności pierwiastków, jest zestawieniem pierwiastków chemicznych według ich potencjału standardowego  $E^0$ . Punktem odniesienia dla tego zestawienia jest elektroda wodorowa, której potencjał standardowy przyjmuje się umownie za równy zero.

Znaczenie szeregu napięciowego wynika z wypierania przez metal bardziej aktywny metal mniej aktywny z roztworu jego soli (poza pewnymi wyjątkami) oraz z faktu, iż potencjał standardowy jest dobrą miarą aktywności chemicznej metali. Metale o ujemnych potencjałach normalnych mogą wypierać wodór. Metale te są metalami aktywnymi, nazywane czasami nieszlachetnymi. Reakcja przebiega tym wolniej, im bliższy zera jest potencjał normalny danego metalu. Metale o dodatnich potencjałach normalnych nie wypierają wodoru z kwasów i są niekiedy nazywane metalami szlachetnymi.

Li, K, Na, Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Ag, Hg, Pt, Au

# SZEREG NAPIĘCIOWY PIERWIASTKÓW

Reakcja	$E^{\circ}$ [V]	Reakcja	$E^{\circ}$ [V]
Li <sup>+</sup> /Li	-3,045	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,236
K <sup>+</sup> /K	-2,925	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,840	H <sup>+</sup> /H	0
Na <sup>+</sup> /Na	-2,714	Cu <sup>2+</sup> /Cu	0,345
Mg <sup>+</sup> /Mg	-2,380	I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	0,536
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,662	Ag <sup>+</sup> /Ag	0,799
Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,763	O <sub>2</sub> /O <sup>2-</sup>	1,228
S/S <sup>2-</sup>	-0,510	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1,359
Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,440	Au <sup>+</sup> /Au	1,692

$E^{\circ}$  potencjał normalny (standardowy) - różnica pomiędzy potencjałem półogniwa pracującego w warunkach standardowych a normalną elektrodą wodorową.

# POTENCJAŁY STANDARDOWE WYBRANYCH REAKCJI

Reakcja elektrodowa	Skrócony zapis	Potencjał normalny $E^0_h$ (V)
$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	2,050
$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	$ClO^-/Cl^-$	1,640
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 12H_2O$	$MnO_4^-/Mn^{2+}$	1,510
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	$Cl_2/2Cl^-$	1,360
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	$O_2/O^{2-}$	1,228
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	0,771
$O_2 + 2e^- + 2H^+ = H_2O_2$	$O_2/H_2O_2$	0,680
$(CN)_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HCN$	$(CN)_2/HCN$	0,370
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0,363
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	$Cu^{2+}/Cu^+$	0,167
$2H^+ + 2e^- = H_2$	$H^+/H_2$	0,000
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = SO_3^{2-} + H_2O$	$SO_4^{2-}/SO_3^{2-}$	-0,103
$N_2 + 4H^+ + 4e^- = N_2H_4$	$N_2/N^{2-}$	-0,333
$S + 2e^- = S^{2-}$	$S/S^{2-}$	-0,510
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	$Zn^{2+}/Zn$	-0,763

# RÓWNANIE NERSTA

Jest to podstawowa zależność elektrochemiczna wyrażająca równowagowy potencjał elektrody ( $E$ ) względem jej potencjału standardowego ( $E^o$ ) i stężenia substancji biorących udział w procesie elektrodowym

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Me^{n+}]}{[Me]}$$

$E$  – równowagowy potencjał elektrody

$E^o$  – normalny potencjał równowagowy

$R$  – stała gazowa ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$T$  – temperatura [K]

$n$  – wartościowość jonu

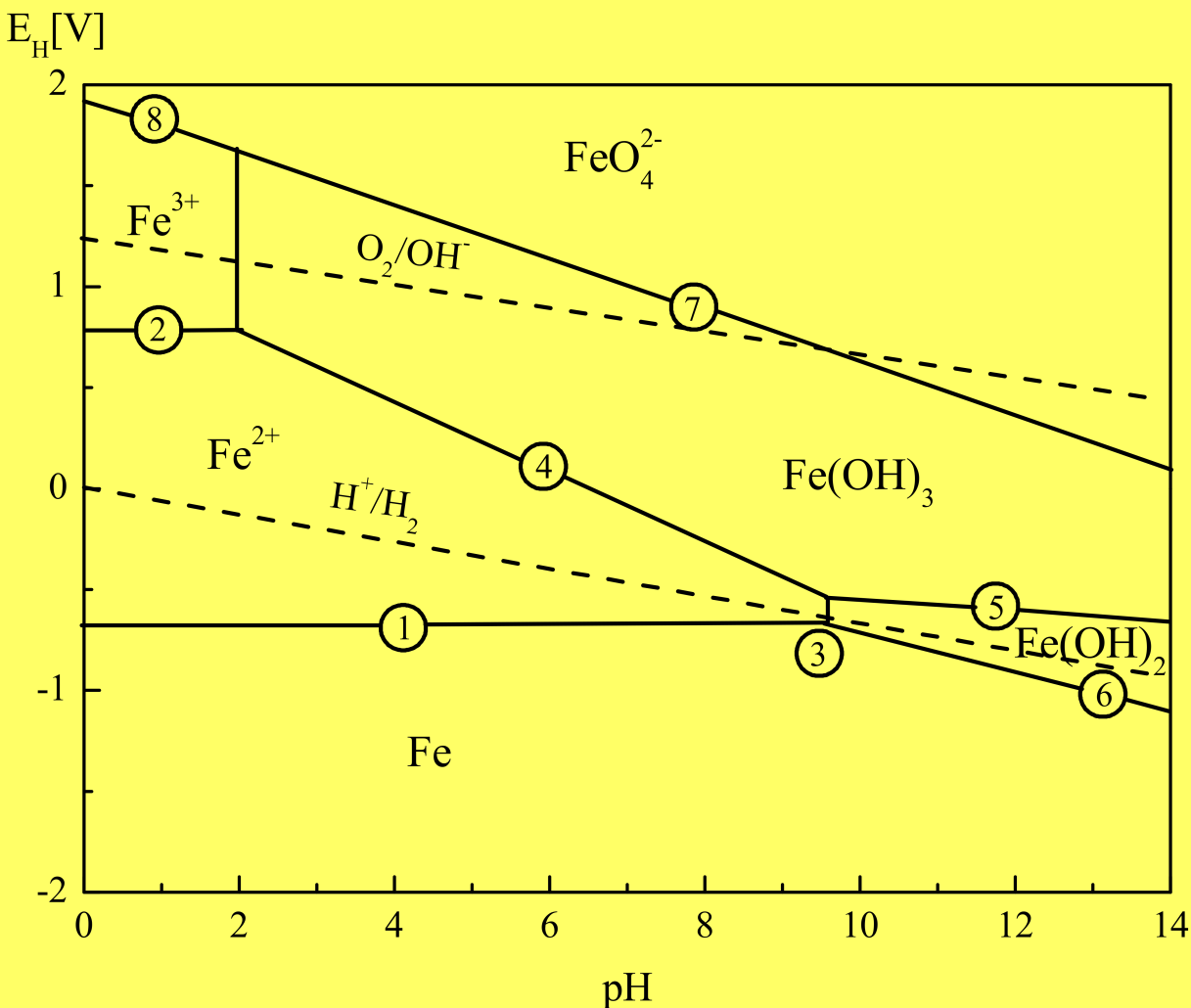
$F$  – stała Faradaya ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$[Me]$  – aktywność metalu w materiale elektrody;

$[Me^{n+}]$  – aktywność jonów metalu.

# DIAGRAMY POURBAIX

- potencjały równowagowe dla układu żelazo-woda w temp. 25°C w funkcji pH

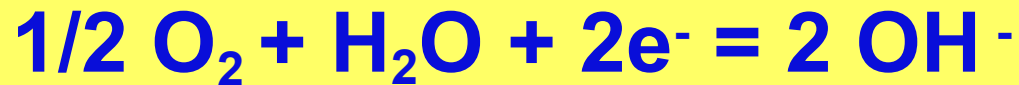


1.  $Fe^{+2} + 2e^- = Fe$
2.  $Fe^{+3} + e^- = Fe^{+2}$
3.  $Fe(OH)_2 + 2H^+ = Fe^{+2} + 2H_2O$
4.  $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{+2} + 3H_2O$
5.  $Fe(OH)_3 + H^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$
6.  $Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$
7.  $FeO_4^{2-} + 5H^+ + 3e^- = Fe(OH)_3 + H_2O$
8.  $FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Fe^{+3} + 4H_2O$

# MECHANIZM KOROZJI ELEKTROCHEMICZNEJ ŹELAZA

Na powierzchni metalu znajdują się miejsca mające charakter katod i anod:

- na katodzie zachodzi proces redukcji:



- na anodzie zachodzi proces utleniania:



# UMOWNA SKALA ODPORNOŚCI NA KOROZJĘ

Zgodnie z kryterium zdefiniowanym przez Pourbaix, przyjmuje się że metal jest odporny na korozję, jeżeli jest w stanie równowagi termodynamicznej z roztworem o aktywności jonów  $M^{z+} \geq 10^{-6}$  gramojonów/litr. W praktyce są stosowane skale umowne, takie jak niżej przedstawiona skala dotycząca wyłącznie korozji równomiernej. Miarą szybkości korozji jest wielkość ubytku metalu w jednostce czasu.

<b>Stopień odporności</b>	<b>Grupa odporności</b>	<b>Szybkość korozji [mm/rok]</b>
1	I. Całkowicie odporna	poniżej 0,001
2	II. Bardzo odporne	0,001 - 0,005
3		0,05-0,01
4	III. Odporne	0,01 - 0,05
5		0,5-0,1
6	IV. Mniej odporne	0,1 - 0,5
7		0,5-1,0
8	V. Mało odporne	1,0 - 5,0
9		5,0 - 10
10	V. Nieodporne	powyżej 10



**KONIEC**