POLITECHNIKA GDAŃSKA

O Korozji Metali

(bardzo krótko)

S. Białłozór

2012-11-26

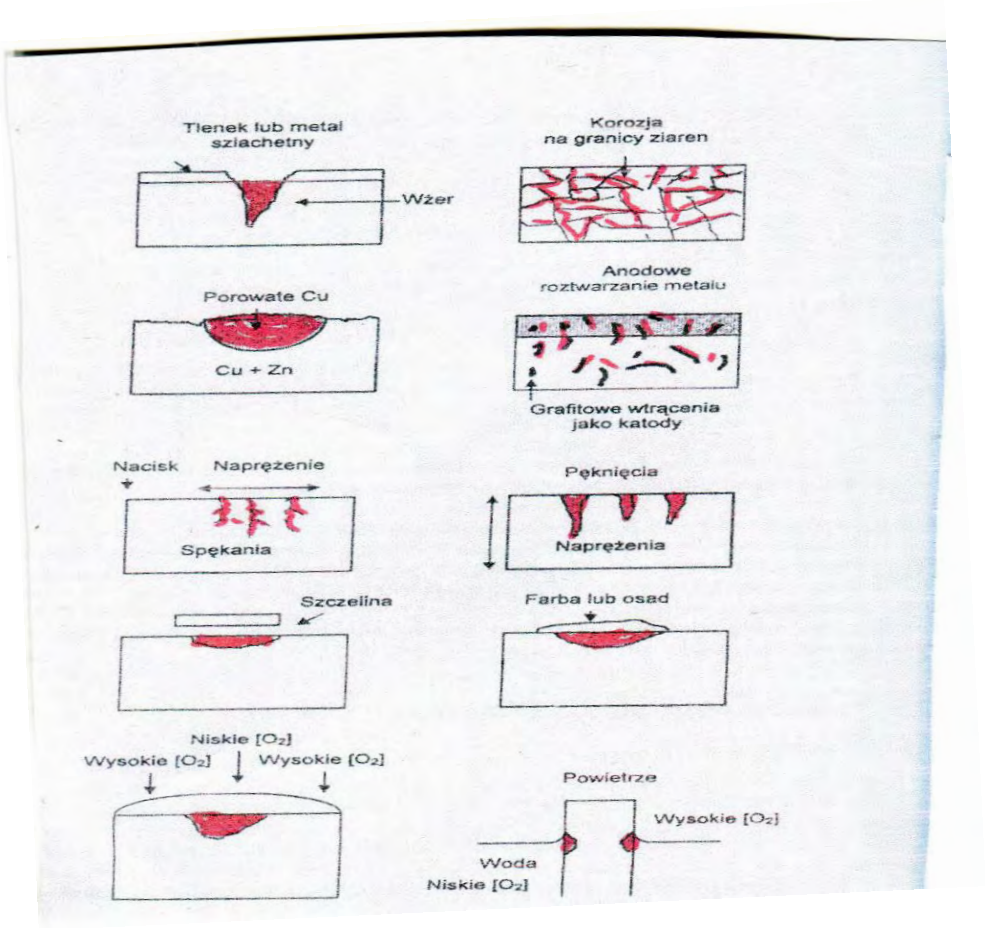
Bardzo krótko omówione zostały podstawowe problemy elektrochemicznej korozji metali

Do Czytelnika

Szanowny Czytelniku! Prezentowane niżej opracowanie jest adresowane do osób które chciałyby jedynie ogólnie zapoznać się z nauką o korozji metali i w żadnym przypadku nie pretenduje do wyczerpującego omówienia przedstawianych problemów. Starałam się w sposób zwięzły i przystępny omówić główne problemy dotyczące elektrochemicznej korozji metali i sposobów jej zapobiegania natomiast szerszą wiedzę można posiąść w cytowanej literaturze specjalistycznej. Sądzę, że moje opracowanie może być szczególnie użyteczne dla nauczycieli klas licealnych oraz studentów, którzy zastanawiają się nad wyborem kierunku specjalizacji a także dla wszystkich osób, które chciałyby mieć ogólne pojęcie o problemach walki z korozją metali. Wszelkie uwagi są mile widziane, i proszę kierować je na adres mojej poczty elektronicznej: sbial@op.pl.

Wstęp

Ogólnie korozją nazywamy niszczenie materiału (najczęściej metalu) na skutek działania otaczającego środowiska. Niszczenie to może następować w wyniku chemicznego oddziaływania środowiska (np. wyroby metalowe na które działa strumień agresywnego gorącego gazu), lub na skutek działania niektórych organizmów żywych , głównie bakterii, czy wreszcie w wyniku powstawania zwartego ogniwa na powierzchni metalu w kontakcie z elektrolitem. Mówimy wówczas o „korozji chemicznej" , „korozji biologicznej" lub „korozji elektrochemicznej". Inny sposób klasyfikacji procesów korozyjnych polega na uwzględnieniu rodzaju uszkodzenia, któremu ulega korodujący metal, np. gdy korozja rozwija się na granicy ziaren krystalicznych wewnątrz stopu metalicznego mówimy o korozji międzykrystalicznej, jeśli natomiast korozja przebiega równomiernie na powierzchni całego metalu mówimy o korozji powierzchniowej, gdy zaś procesy korozyjne występują jedynie na określonych obszarach wyrobu – mówimy o korozji lokalnej i t.d. Niektóre przykłady korozji pokazano na rys. 01.



Ze względu na ogromne znaczenie praktyczne problemowi korozji poświęca się bardzo wiele uwagi, a więc i odnośna literatura jest niezwykle bogata (kilka pozycji podano na końcu jako literaturę zalecaną)

Dalej w formie bardzo uproszczonej omówimy wyłącznie zagadnienia związane z elektrochemiczną korozją metali.

Schematycznie proces korozji elektrochemicznej można przedstawić w postaci dwu przeciwstawnych reakcji elektrodowych: anodowej, czyli utleniania metalu i katodowej w trakcie której następuje związanie ładunków ujemnych powstałych w reakcji anodowej, na przykład jeśli mamy do czynienia z korozją metalu w środowisku kwaśnym to reakcje te schematycznie możemy przedstawić jako:

reakcję anodową $M = M^{n+} + ne$

i reakcję katodową $n\,H_3O^+ + ne = nH_2O$

natomiast w środowisku obojętnym (np. wody morskiej) reakcją katodową może być redukcja tlenu zawartego w roztworze lub samych cząsteczek wody co można w najprostszym przypadku zapisać w następujący sposób:

$$n/2\,O_2 + ne + H_2O = n\,OH^-$$

lub

$$n\,H_2O + ne = n/2\,H^+ + n/2\,OH^-$$

W literaturze korozyjnej procesy katodowe nazywane są „depolaryzacją", a więc mówimy w pierwszym przypadku że depolaryzatorem jest jon wodorowy (depolaryzacja wodorowa) zaś w drugim zaś tlen (depolaryzacja tlenowa).

Jak widzimy w wyniku reakcji katodowej następuje wzrost pH w bezpośredniej bliskości powierzchni metalu, a to najczęściej inicjuje przebieg ubocznych reakcji chemicznych, np. wytrącanie na powierzchni metalu nierozpuszczalnych wodorotlenków metalu, lub (gdy wzrost pH jest wystarczająco duży)- chemiczne rozpuszczanie metalu.

Ponieważ reakcje anodowa i katodowa biegną na powierzchni tego samego metalu, powstaje na niej zwarte ogniwo galwaniczne. Te dwie rekcje towarzyszą każdej elektrolizie roztworów kwasów pod warunkiem, że anoda wykonana jest z metalu termodynamicznie nietrwałego (np. Fe) natomiast katodę stanowi metal „szlachetny" (np. Pt lub Au). Różnica polega jedynie na tym, że w przypadku korozji metalu katoda i anoda nie stanowią oddzielnych elementów, a cały proces toczy się na powierzchni jednego metalu . W zależności od tego czy obszary katodowy i anodowy są od siebie odseparowane i wystarczająco duże (np. stalowa śruba i mosiężna nakrętka) , czy też bezpośrednio sąsiadują ze sobą jako mikroobszary mówimy, że tworzy się"makro" lub „ mikro" ogniwo.

Aby zrozumieć istotę procesu korozji elektrochemicznej metalu oraz technik jej zapobiegania musimy posiadać ogólną wiedzę o przebiegu procesów elektrochemicznych. Podstawowe wiadomości zawiera rozdział 1.

Rozdział 1 Podstawowe wiadomości o procesach elektrochemicznych

Elektrochemia jest działem chemii, w którym rozpatrywana jest zależność pomiędzy procesem chemicznym a przepływem ładunku elektrycznego. Ostatnio umownie dzieli się elektrochemię na jonikę i elektrodykę, przy czym jonika traktuje o procesach zachodzących w elektrolicie (np. reakcje redoks, równowagi dysocjacji, transport

ładunku) zaś elektrodyka dotyczy procesów heterogenicznych, którym towarzyszy przepływ ładunków przez granicę faz. Procesy te przebiegają w układach elektrochemicznych składających się z przewodników elektronowych, zwanych elektrodami (np. metali, tlenków metali, grafitu), oraz elektrolitu będącego przewodnikiem jonowym. W praktyce korozyjnej najczęściej mamy do czynienia z elektrolitem w postaci: roztworu , oraz elektrodą stałą. Dalej ograniczymy się tylko do rozpatrzenia podstawowych problemów dotyczących układów: elektroda - roztwór wodny elektrolitu, (roztwór).

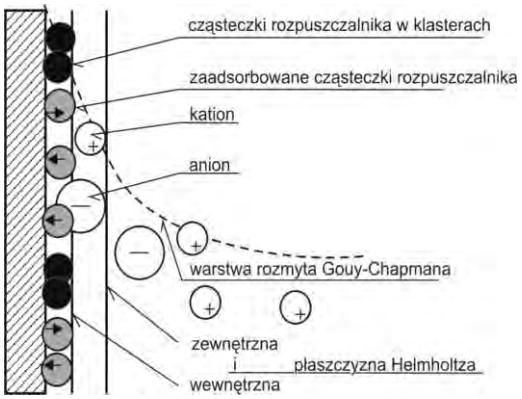
Na granicy faz ciało stałe- roztwór zawsze występuje zjawisko adsorpcji, w wyniku której ilość dowolnego składnika roztworu (nazwijmy go składnikiem „i") na powierzchni elektrody różni się od jego stężenia w głębi roztworu. Jeśli jest ona jeśli wyższa niż w głębi roztworu– mamy do czynienia z adsorpcją „dodatnią", jeśli zaś jest niższa- mówimy o adsorpcji „ujemnej",. W elektrochemii z reguły spotykamy się z adsorpcją dodatnią, a więc na powierzchni elektrody występuje nadmiar adsorbującego się składnika roztworu, czyli $c_{i,e} > c_{i,r}$, gdzie literka e symbolizuje powierzchnię elektrody, zaś „r" – roztwór.

Ponieważ jednak w procesach elektrodowych rozpatrujemy granicę faz dwóch przewodników elektryczności, występuje tu dodatkowo nowe zjawisko, a mianowicie nierównomierny rozkład ładunków elektrycznych. W następstwie tego faktu powierzchnia elektrody, kontaktującej się z roztworem elektrolitu zawsze niesie określony ładunek elektryczny (niezależnie od tego, czy przez elektrodę płyną, czy nie płyną ładunki ze źródła zewnętrznego!).Znak tego ładunku powierzchniowego (plus lub minus) i jego wielkość zależą zarówno od materiału elektrody jak i składu elektrolitu. Tak więc, aby uzyskać ładunek zerowy na powierzchni elektrody należy z zewnętrznego źródła prądu dostarczyć odpowiednią ilość ładunków przeciwnego znaku, czyli **spolaryzować** elektrodę do odpowiedniego potencjału. Potencjał ten nazywany jest **potencjałem ładunku zerowego** i dalej określany będzie symbolem E_{pz}. Potencjał ten z reguły mierzony jest względem normalnej elektrody wodorowej, czyli NEW. Dla przykładu w tabeli 1 podano wartości E_{pz} dla niektórych układów, natomiast bardziej wyczerpujące informacje można znaleźć w literaturze poświęconej problemom elektrochemii teoretycznej (np. poz. lit. [4-6]).

T**abela 1.1** Potencjały ładunków zerowych względem NEW

Metal (Sieć krystaliczna)	Roztwór	Potencjał (E_{pz}) / V
Ag (111)	0,001 M KF	0,46
(100)	0,005 M NaF	0.61
(110)	0.005 M NaF	0,77
Au (100)	0,005 M NaF	0,19
Cd	0,001 M NaF	0,75
Hg	0,01 M NaF	0,193
Pt	0.3MHF + 0.12M KF	- 0,235
Pt	0,002 M Na_2SO_4	0,13

Skutkiem tych dwóch zjawisk jest powstawanie t .zw. **warstwy podwójnej** na granicy elektroda- roztwór. Jeśli elektroda jest dobrym przewodnikiem elektronowym (a więc np. metalem), wówczas warstwa podwójna praktycznie występuje jedynie po stronie roztworu. Elementarne wiadomości o budowie warstwy podwójnej są podawane w każdym podręczniku chemii fizycznej i elektrochemii, w tym miejscu można jedynie przypomnieć, iż popularnie jest ona opisywana przez model zaproponowany przez Grahama. Zgodnie z tym modelem, warstwa podwójna ma się składać z dwóch zasadniczych części: warstwy sztywnej (dzielącej się na wewnętrzną i zewnętrzną), oraz warstwy rozmytej (w starszych podręcznikach zwanej też „dyfuzyjną"). Istnienie warstwy rozmytej powinno być brane pod uwagę jedynie w przypadku operowania roztworami elektrolitów o niskim stężeniu soli. Warstwę sztywną wg modelu Grahama można przyrównać do kondensatora płaskiego i założyć, iż w jej obrębie mamy do czynienia z liniową zmianą potencjału w funkcji odległości od powierzchni elektrody (p. rys. 1.1).



Rys. 1.1 Model warstwy podwójnej wg. Grahama

Założenie to znakomicie upraszcza opis matematyczny procesów zachodzących na elektrodzie
I jest wystarczające do interpretacji ilościowej procesów elektrodowych. Jednak że trzeba pamiętać, iż model ten jest dużym uproszczeniem rzeczywistego stanu rzeczy, bowiem zarówno powierzchnia elektrody (za wyjątkiem elektrody rtęciowej) nie jest idealnie gładka, jak też i wielkości cząsteczek i jonów znajdujących się w bezpośredniej bliskości od powierzchni elektrody, (czyli tworzących „warstwę podwójną") są bardzo zróżnicowane, a zatem nie mogą one wyznaczać płaszczyzny równo oddalonej od powierzchni elektrody traktowanej jako zewnętrzna okładka kondensatora płaskiego. Toteż obecnie znane są inne modele znacznie dokładniej opisujące zjawiska mające miejsce na granicy elektroda-elektrolit, jednakże aparat matematyczny, którym one operują jest o wiele bardziej skomplikowany. Szerzej z tymi zagadnieniami można zapoznać się w cytowanej na końcu literaturze poświęconej podstawom teoretycznym elektrochemii.
Zgodnie z modelem Grahama sztywną część warstwy podwójnej możemy w przybliżeniu rozpatrywać jako kondensator płaski z ucieczką. Pojemność kondensatora płaskiego możemy wyrazić jako pojemność całkowitą:

$$C_c = q/\ \Delta E \qquad (1.1)$$

gdzie: q oznacza ładunek na okładkach kondensatora, zaś ΔE – napięcie (różnicę potencjałów) pomiędzy

okładkami kondensatora

lub jako pojemność różniczkową:

$$C_d = dq/d\Delta E \qquad (1.2)$$

Zależność pomiędzy pojemnością całkowitą i różniczkową podaje wzór:

$$C_d = C_c + (E - E_{pz})/ dC_c /dE \qquad (1.3)$$

W elektrochemii najczęściej posługujemy się pojęciem pojemności różniczkowej. Zgodnie z modelem kondensatora płaskiego pojemność całkowitą warstwy podwójnej można obliczyć ze wzoru:

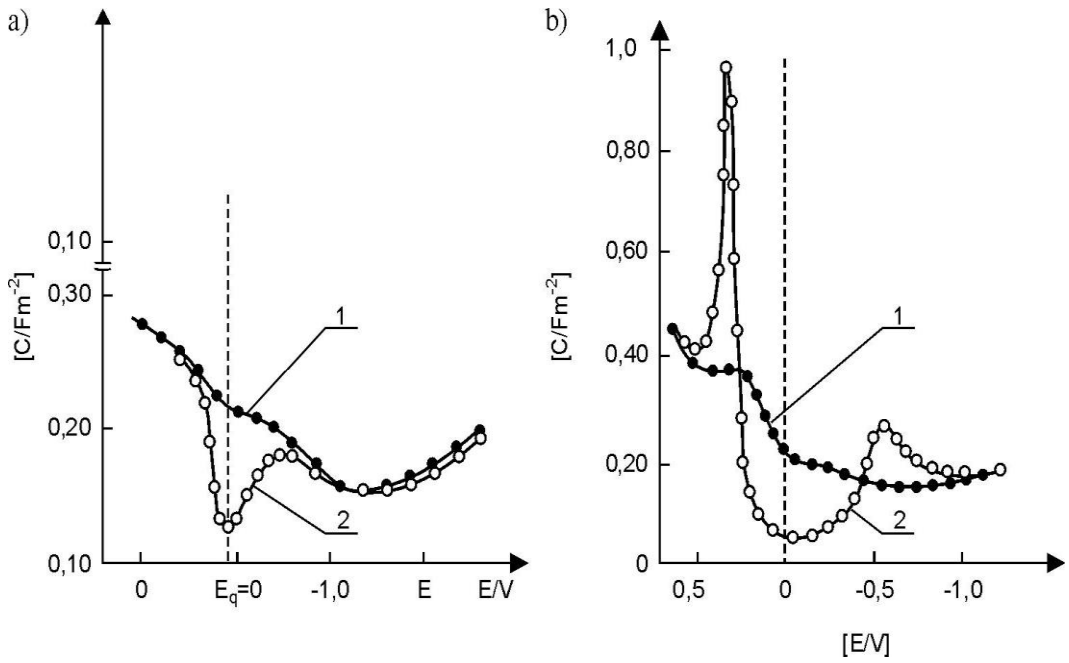
$$C_c = \varepsilon_r \varepsilon_0 A / l \qquad (1.4)$$

gdzie:ε_r –względna przenikalność elektryczna dielektryka (stała dielektryczna) wewnątrz kondensatora ε_o- przenikalność elektryczna próżni, A- wielkość powierzchni okładek kondensatora w m^2, zaś l- odległość pomiędzy okładkami kondensatora(w m)

W przypadku warstwy podwójnej elektrody, odległość l jest rzędu 10^{-10} m, natomiast ε nie jest wielkością tożsamą z wartością makroskopową charakteryzującą elektrolit. Tak np. w przypadku roztworów wodnych wartość ε dla warstwy podwójnej wynosi około 5, a nie około 80 -wartością charakterystyczną dla wody w temperaturze pokojowej.

Z równania (I.3) wynika, iż $C_d = f(E)$. Jak wygląda ta zależność w roztworach NaF o różnym stężeniu można zobaczyć na Rys.1.2.

Rys. 1.2 Zależność pojemności warstwy podwójnej (C) elektrody rtęciowej od jej potencjału: a) roztwór 0,01 M NaF (1- pojemność całkowita, 2- pojemność różniczkowa) oraz b) roztwór 0,01 M NaF + 0,1M C_4H_9OH- pojemność różniczkowa.



Roztwór NaF jako elektrolit do badań zależności C od potencjału elektrody został wybrany przez Grahama , bowiem zakładano, że żaden ze składników tego elektrolitu nie ulega adsorpcji na powierzchni elektrody idealnie gładkiej, jaką stanowiła badana elektroda rtęciowa. W dostatecznie rozcieńczonym roztworze NaF na krzywej C_d -E widoczne jest wyraźne minimum, którego potencjał odpowiada potencjałowi ładunku zerowego (E_{pz}).

Jak widać na rysunku, kształt krzywej C_d =f (E) zmienia się radykalnie gdy elektrolit zawiera składnik mogący adsorbować się na powierzchni elektrody np. alkohol butylowy. Dwa ostre piki pojawiające się na krzywej w dostatecznie stężonych roztworach elektrolitu zawierających dodatek związku organicznego, który adsorbuje się na powierzchni elektrody (np. alkohol butylowy) wskazują nam potencjały, przy których następuje desorpcja związku organicznego. W ten sposób eksperymentalnie wyznaczona zależność C_d =f(E) dostarcza nam bardzo cennej informacji o zakresie potencjałów adsorpcji danego związku organicznego, dzięki czemu możemy np. prognozować, w jakich warunkach ten czy inny związek organiczny adsorbując się na powierzchni elektrody będzie wpływał na szybkość procesu elektrodowego. Ma to dużą wagę praktyczną, bowiem na tej podstawie można wnioskować np. o skuteczności działania organicznych inhibitorów korozji metali lub przydatności konkretnych związków w charakterze t. zw. modyfikatorów kąpieli galwanicznej. Tak więc pojemność warstwy podwójnej zależy również od składu roztworu oraz jego stężenia. W przypadku, gdy mamy do czynienia z rozcieńczonymi roztworami elektrolitów (orientacyjnie: poniżej 0,1 M) warstwa podwójna zawiera zarówno składową sztywną, jak i rozmytą. Różnica potencjału pomiędzy granicą warstwy sztywnej a roztworem (obecnie najczęściej oznaczana symbolem Φ_o) w rozcieńczonych roztworach stanowi znaczącą część ogólnej różnicy potencjału występującej na granicy elektroda-roztwór i musi zostać uwzględniona w odpowiednich równaniach kinetycznych (p. niżej).

O możliwości praktycznego wykorzystania określonej reakcji elektrochemicznej decydują dwa podstawowe aspekty: 1- praca jaką można wykonać w wyniku jej przebiegu oraz 2- szybkość z jaką owa reakcja biegnie w danych warunkach (np. temperatura, stężenie elektrolitu). Z podstawowego kursu chemii pamiętamy, iż o tym, jaką część energii reakcji można wykorzystać do wykonania pracy decyduje wielkość zmiany entalpii swobodnej, która następuje w trakcie tej reakcji. W przypadku reakcji elektrochemicznej ma miejsce przepływ ładunków pomiędzy elektrodami i elektrolitem, a więc wystąpi różnica potencjałów pomiędzy elektrodami. Zależność pomiędzy entalpią swobodną reakcji chemicznej, a możliwością wykonania pracy elektrycznej podaje następujące równanie :

$$\Delta G_{p,T} = - zF\Delta E \qquad (1.5)$$

gdzie:z – liczba elektronów uczestniczących w reakcji elektrochemicznej, F- ładunek 1 mola elektronów (stała Faraday'a), ΔE - różnica potencjałów występująca pomiędzy elektrodami w rozważanym układzie elektrochemicznym, dzięki której może być wykonana praca przeniesienia ładunku, czyli praca elektryczna.

Jeśli do elektrody nie są dostarczane ładunki z zewnątrz (a wiec nie jest ona polaryzowana) i gdy

pomiędzy elektrodą a roztworem wymieniany jest tylko jeden rodzaj ładunków, a szybkość przepływu ładunków w obu kierunkach jest identyczna, potencjał tej elektrody nazywany jest **potencjałem równowagowym**. Wielkość potencjału równowagowego (E_r) obliczymy stosując równanie Nernsta. Tak np. w przypadku. elektrody platynowej zanurzonej do roztworu zawierającego jony określonej substancji w różnym stopniu utlenienia (np. Fe^{3+} i Fe^{2+}) równanie Nernsta przyjmie postać:

$$E_r = E_o + RT/zF\ [\ \ln(c_{Fe}^{3+}/c_{Fe}^{2+})] \qquad (1.6)$$

gdzie symbol E_0 oznacza potencjał standardowy (nazywany też potencjałem normalnym) [1..3/]

Problematyką badania i świadomego sterowania szybkością przebiegu reakcji chemicznej zajmuje się kinetyka chemiczna. Jak zapewne pamiętamy z kursu podstawowego, zmieniać szybkość reakcji możemy głównie poprzez zmianę następujących parametrów: temperatury, stężenia reagentów (lub ciśnienia cząstkowego w przypadku gdy reakcja biegnie w fazie gazowej) oraz wprowadzenie do układu dodatkowych składników przyśpieszających lub spowolniających bieg reakcji (katalizatorów lub inhibitorów). W przypadku reakcji elektrochemicznej możemy dodatkowo sterować biegiem reakcji elektrodowej poprzez zmianę potencjału elektrody, i to stanowi zasadniczą różnicę pomiędzy dowolną chemiczną reakcją heterogeniczną a reakcją elektrodową. Niżej zostaną podane elementarne wiadomości o kinetyce reakcji elektrodowych.
Praktycznie w każdym procesie elektrochemicznym mamy do czynienia w sposób jawny lub ukryty, z procesem elektrolizy. Dotyczy to nie tylko procesów elektrosyntezy, lecz również np. pracującego ogniwa lub procesu elektrochemicznej korozji metalu. W trakcie elektrolizy zawsze mają miejsce dwa powiązane ze sobą procesy: utlenianie składnika roztworu „i" na anodzie i redukcja tegoż składnika na katodzie.
Podstawowe prawo elektrolizy zostało sformułowane przez Faraday'a w postaci zależności pomiędzy wielkością ładunku, jaki przepłynął w trakcie elektrolizy, a masą substancji która przereagowała na elektrodzie:

$$m_e = k_e\ i\ t \qquad (1.7)$$

gdzie: m_e - masa substancji, która przereagowała, k_e- t.zw. równoważnik elektrochemiczny (k_e = M/ z F, przy czym M jest to molowa masa atomowa tej substancji, i- natężenie prądu w obwodzie, t- czas trwania elektrolizy.

Szybkość reakcji chemicznej w układzie jednorodnym (homogenicznym) zamkniętym wyraża się jako zmianę stężenia określonego składnika w czasie, natomiast w przypadku gdy reakcja biegnie w układzie wielofazowym (heterogenicznym) musimy dodatkowo uwzględnić wielkość powierzchni granicznej faz, na której przebiega reakcja co wyraża się wzorem:

$$v_r = dc/Sdt \qquad (1.8)$$

gdzie symbol S oznacza jednostkę powierzchni, na której ma miejsce reakcja

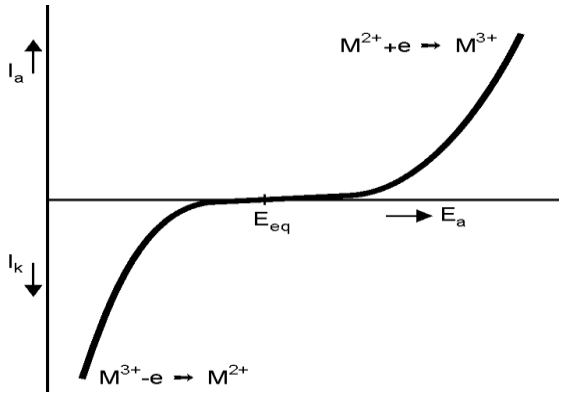
Poprzez proste przekształcenie równania 1.7 możemy przekonać się, iż szybkość reakcji elektrodowej wyrażamy poprzez wielkość natężenia prądu przypadającego na jednostkę powierzchni elektrody : i /S . Nazywamy ją „**gęstością prądową"** i oznaczamy symbolem „ j". W przypadku procesów przemysłowych j podawana jest w jednostkach Am $^{-2}$ (dawniej częściej stosowano A dm $^{-2}$), natomiast przy prezentacji wyników badań eksperymentalnych prowadzonych za pomocą elektrod o małej powierzchni dopuszczalne jest też użycie jednostek: mA cm $^{-2}$. Stężenie reagenta wyrażamy w molach na dm^3, czas w sekundach, lub godzinach, w zależności od warunków, w jakich prowadzony jest proces elektrolizy.
Tak więc, szybkość reakcji elektrodowej wyrażana jest jako gęstość prądowa.
Nawet w najprostszym układzie, gdy mamy do czynienia z elektrodą , której potencjał w danym roztworze jest potencjałem równowagowym (E_r), a więc określonym przez równanie Nernsta, (1.6), a w obwodzie zewnętrznym prąd nie płynie (i = 0) na granicy: elektroda-elektrolit odbywa się nieustanna wymiana ładunków elektrycznych, bowiem „stan równowagi" jak zawsze w chemii oznacza równowagę dynamiczną. Jednakże szybkość przepływu ładunków w obu kierunkach jest identyczna, czyli szybkości i rodzaj reakcji katodowej i anodowej są również identyczne :

$$j_a = j_k = j_0 \qquad (1.9)$$

Symbol j_0 oznacza **gęstość prądu wymiany**. Jest ona równa szybkości reakcji elektrodowej w warunkach stanu równowagi termodynamicznej ($E= E_r$) i można się nią posłużyć do porównania szybkości różnych reakcji elektrodowych, pod warunkiem że stężenia jonów potencjałotwórczych w poszczególnych roztworach są identyczne, bowiem wartość $j_0 = f (c_i)$. W literaturze podawane są też wartości standardowe J^0 , które obliczone są dla poszczególnych reakcji biegnących w warunkach standardowych (E^0). Dane ilościowe o wartości j_0 i J^0 dla wielu reakcji elektrodowych można znaleźć w tablicach podawanych m.in. w podręcznikach elektrochemii.

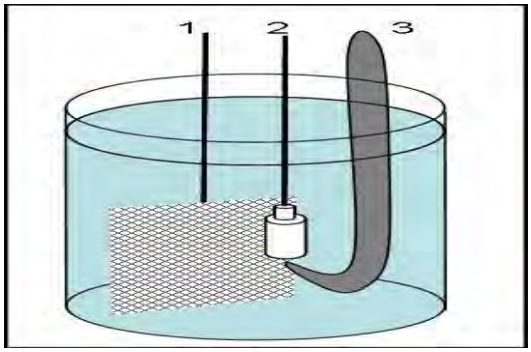
Zmieniając potencjał elektrody (E), tj. polaryzując ją, zmieniamy równocześnie szybkość reakcji elektrodowej. Graficznie przedstawioną zależność pomiędzy j a E nazywamy **krzywą polaryzacyjną** (p. rys.1.3), natomiast równanie matematyczne : j = f(E), opisujące jej przebieg, zwane jest równaniem krzywej polaryzacyjnej.

Rys. 1.3 Przykład anodowej i katodowej krzywych polaryzacyjnych.



Krzywa polaryzacyjna wyznaczana jest zawsze na drodze eksperymentalnej , a po opracowaniu matematycznym tej krzywej otrzymujemy podstawowe informacje o przebiegu badanej reakcji elektrodowej, jednakże aby były one miarodajne, pomiar krzywej polaryzacyjnej musi być dokonany w sposób prawidłowy. Pomiaru dokonuje się w naczyńku elektrolitycznym, w którym umieszczone są elektrody: badana, przeciwelektroda oraz elektroda odniesienia, względem której mierzony jest potencjał elektrody badanej. Prąd przepływa pomiędzy elektrodą badaną i przeciwelektrodą, natomiast nie płynie on przez elektrodę odniesienia. Jeśli celem pomiaru jest otrzymanie krzywej polaryzacyjnej, lub innej charakterystyki ilościowej procesu biegnącego na elektrodzie badanej, wówczas jej powierzchnia musi być wielokrotnie mniejsza od powierzchni przeciwelektrody (gęstość prądowa!). Aby można było stosować analizę matematyczną zapisanej krzywej polaryzacyjnej, musi być ona otrzymana w warunkach dyfuzji liniowej reagenta z głębi roztworu ku elektrodzie badanej. W najprostszym przypadku można to osiągnąć stosując dwie równolegle usytuowane względem siebie przeciwelektrody i umieszczając elektrodę badaną dokładnie w środku pomiędzy nimi. Schemat takiego naczyńka elektrolitycznego podany jest na Rys. 1.4

Rys. 1.4 Schemat prostego naczyńka elektrolitycznego : 1- elektroda badana; 2- przeciwelektrody; 3- elektroda odniesienia



Trzeba zaznaczyć, iż w rzeczywistości pomiarów dokonuje się w znacznie bardziej skomplikowanych naczyńkach i najczęściej w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu lub argonu).

Zanim omówimy informacje, jakich dostarcza nam analiza matematyczna przebiegu krzywej polaryzacyjnej, musimy zastanowić się nad przebiegiem procesu elektrolizy. Proces ten składa się z co najmniej trzech kolejno następujących po sobie etapów:

I- Transport masy ku elektrodzie;

II- Wymiana ładunku na elektrodzie;

III- Odprowadzenie produktu reakcji elektrodowej z miejsca reakcji w głąb fazy.

Pamiętamy, że jeśli proces składa się z kilku następujących po sobie etapów biegnących z różną szybkością, o jego szybkości sumarycznej decyduje szybkość tego etapu, który przebiega najwolniej. Nazywamy go **etapem kontrolującym** szybkość reakcji.

Pierwszym etapem jest transport masy, czyli reagenta , z głębi roztworu do miejsca w pobliżu powierzchni

elektrody (rzędu 10^{-8} cm) gdzie może nastąpić wymiana ładunku pomiędzy elektrodą a reagentem. Miejsce to zwane jest **miejscem reakcji**. Jak wiadomo, transport masy w roztworze może odbywać się 3 sposobami, a więc: na drodze dyfuzji (o szybkości decyduje gradient stężenia), migracji (dotyczy jonów- o szybkości decyduje gradient potencjału) i konwekcji (o szybkości decyduje gradient temperatury). Ten ostatni przypadek bardzo rzadko występuje w procesach elektrodowych. Transport migracyjny musi być brany pod uwagę wówczas, gdy mamy do czynienia z elektrolitem o dostatecznie dużym stężeniem jonów uczestniczących w reakcji elektrodowej. Analiza matematyczna równań krzywych polaryzacyjnych w przypadku kontroli migracyjnej jest dość skomplikowana i nie będzie przez nas rozpatrywana. Zainteresowany Czytelnik może znaleźć potrzebne informacje w rekomendowanej literaturze.

Najczęściej mamy do czynienia z transportem dyfuzyjnym. Nawet w dostatecznie stężonych elektrolitach może on występować obok transportu migracyjnego, natomiast w wielu działach elektrochemii stosowanej (np. w elektroanalizie) dobiera się skład roztworu w taki sposób, aby transport reagenta odbywał się wyłącznie na drodze dyfuzji (stosowanie roztworów z wysokim stężeniem elektrolitu nie uczestniczącego w reakcjach elektrodowych, t. zw. „elektrolitu podstawowego"). Przeanalizujmy wstępnie hipotetyczny prosty przypadek reakcji elektrodowej, której zarówno substraty jak i produkty pozostają w roztworze, a na granicy faz elektroda- roztwór zachodzi jedynie wymiana elektronów. Będzie to zatem reakcja typu utleniania- redukcji (skrótowo zwana reakcją red-ox.). Schematycznie możemy jej przebieg przedstawić w postaci 3 kolejnych etapów:

a) $Red_{(V)} \rightarrow Red_{(el)}$

b) $Red_{(el)} + e \rightarrow Ox_{(el)}$

c) $Ox_{(el)} \rightarrow Ox_{(V)}$

gdzie symbol (V) oznacza, iż reagent znajduje się w głębi roztworu, natomiast symbol (el) wskazuje, że reagent znajduje się w miejscu reakcji czyli na tyle blisko powierzchni elektrody, iż może nastąpić wymiana ładunku (odległość rzędu 10^{-8} cm).

O szybkości etapów „a" i „c" decyduje szybkość transportu masy – w najprostszym przypadku może to być szybkość dyfuzji reagentów (I_d) . Jest ona zależna od gradientu stężenia (dc_R/dx) oraz grubości warstwy w której ten gradient występuje (δ), czyli :

$$I_d = f (dc_R/dt , \delta) \qquad (1.10)$$

Jest to pełny opis w przypadku, jeśli reakcję prowadzimy na powierzchni elektrody nieruchomej w warunkach stacjonarnych, a więc gdy wartość δ nie zmienia się w trakcie pomiaru. Jeśli jednak mieszamy elektrolit w trakcie wykonywania pomiarów lub stosujemy elektrodę wirującą , wówczas wartość δ zależy od intensywności mieszania roztworu, lub szybkości obrotów elektrody (ω). Tak więc dla elektrody obrotowej napiszemy :

$$I_d – f(dc_R/dt, \omega) \qquad (1.11)$$

Wynika stąd praktyczny wniosek: jeżeli wiemy, że o szybkości danej reakcji elektrodowej decyduje szybkość

etapu pierwszego lub trzeciego, możemy znacznie przyśpieszyć bieg reakcji stosując intensywne mieszanie. Przejdźmy teraz do bardziej szczegółowej analizy opisu matematycznego reakcji elektrodowej biegnącej z kontrolą dyfuzyjną.
Szybkość procesu dyfuzji nie zależy od potencjału, a jedynie od gradientu stężeń, co w przypadku reakcji elektrodowej opisuje równanie:

$$j_d = [zFD_i (c_{Ri} - c_{ei})] / \delta \qquad (1.12)$$

gdzie: D_i –współczynnik dyfuzji składnika roztworu „i" uczestniczącego w reakcji elektrodowej, c_{Ri} , c_{ei} – jego stężenie, odpowiednio w głębi roztworu i w miejscu reakcji, zaś δ - grubość warstwy dyfuzji.

Pozornie więc szybkość tych procesów nie zależy od potencjału elektrody - E. Jednakże należy sobie uświadomić, że w rozważanym przypadku przyczyną powstania gradientu stężenia jest przebieg reakcji elektrodowej (wymiany ładunku), dzięki czemu stężenie reagenta w miejscu reakcji (c_e) jest zawsze różne od jego stężenia w głębi roztworu (c_R). Ponieważ zakładamy, że najwolniejszym jest etap transportu to znaczy, że w każdym momencie ustala się równowaga pomiędzy roztworem i elektrodą, a więc do analizy matematycznej procesu możemy zastosować równanie Nernsta, z tym jednakże zastrzeżeniem, że potencjał elektrody w trakcie elektrolizy nie jest wyznaczany przez stężenie reagenta w głębi roztworu, lecz przez jego stężenie w miejscu reakcji. I tak np. dla przypadku osadzania metalu (M) z roztworu równanie to przyjmie postać:

$$E_{el} = E_0 + (RT/zF) \ln c_{eM} \qquad (1.13)$$

gdzie: z- wartościowość jonu osadzanego metalu .

Stąd na drodze prostych przekształceń matematycznych otrzymamy równanie katodowej krzywej polaryzacyjnej dla procesu elektrodowego, którego szybkość jest kontrolowana przez dyfuzję:

$$j_k = j_{gd} [1 - \exp(- zF\eta_k / RT)] \qquad (1.14)$$

gdzie: symbol j_{gd} oznacza graniczny prąd dyfuzyjny, który osiągany jest wówczas, gdy c_{eM} =0, a więc gdy każdy jon metalu M^{z+}, który znajdzie się w miejscu reakcji, natychmiast przereaguje, zaś η_k jest to t. zw. **nadpotencjał** reakcji katodowej, czyli różnica pomiędzy potencjałem elektrody polaryzowanej katodowo a jej potencjałem równowagowym w danym roztworze ($\eta = E_k - E_r$) .
Jeśli rozpatrujemy układ, w którym potencjał bezprądowy nie jest potencjałem równowagowym elektrody, wówczas zamiast wartości nadpotencjału musimy posłużyć się wielkością polaryzacji elektrody : $\Delta E = E_i - E_s$; gdzie symbolem E_i oznaczono wartość potencjału elektrody przez którą płynie prąd, zaś E_s to potencjał tej elektrody w stanie spoczynku, t.zn. gdy nie płynie przez nią prąd dostarczany z zewnętrznego źródła (potencjał

ten bywa nazywany potencjałem spoczynkowym elektrody lub **potencjałem korozji)**
Równanie 1.14 możemy zatem zapisać w postaci bardziej ogólnej:

$$j_d = \text{Const} \exp (zF|\Delta E| / RT) \qquad (1.15)$$

gdzie symbol "Const" zawiera informację o wartości współczynnika dyfuzji D_i, natomiast nie zawiera informacji o szybkości reakcji elektrodowej.

Po zlogarytmowaniu równanie to przyjmie postać:

$$\eta_k = \text{Const.}' + b' \log j_k \qquad (1.16)$$

gdzie b'= 2,3RT/zF, a „z" oznacza wartościowość jonu; w przypadku gdy z = 1, zaś T = 298 K, wówczas b' = 0,058 V.
Jak łatwo zauważyć, we współrzędnych półlogarytmicznych jest to równanie prostej.
Analiza równania (1.12) prowadzi do kilku ważnych wniosków praktycznych :
1. w przypadku gdy polaryzacja elektrody jest dostatecznie duża aby wszystkie jony, które dotarły do miejsca reakcji , uległy natychmiastowemu wyładowaniu, a więc gdy c_{ei} =0 gęstość prądu dyfuzji nie zależy od wartości potencjału i na krzywej polaryzacyjnej pojawia się odcinek równoległy do osi E_k . Gęstość prądu, która mu odpowiada nazywana jest **graniczną gęstością prądu dyfuzji** (skrótowo: graniczny prąd dyfuzji, j_{gd})
2. gdy c_{ei} = 0, wielkość $j_{g.d}$ jest wprost proporcjonalna do stężenia reagujących jonów w głębi roztworu. Jest to wykorzystywane w analizie elektrochemicznej w tzw. metodzie polarograficznej.
Wartość $j_{g\,d}$ jest odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy dyfuzji, a więc mieszając roztwór (lub obracając elektrodę) możemy wydatnie zwiększyć $j_{g\,d}$ - czyli szybkość procesu elektrodowego. Ma to bardzo duże znaczenie praktyczne, bowiem pozwala na intensyfikację procesów elektrochemicznych kontrolowanych szybkością dyfuzji reagentów ku elektrodzie.
Jeśli jednak o szybkości reakcji decyduje etap II, a więc szybkość wymiany ładunku na granicy : elektroda-roztwór, wówczas równanie krzywej polaryzacyjnej ma nieco inną postać matematyczną bowiem dostarcza nam ono informacji o szybkości aktu wymiany ładunku, nie zaś o szybkości transportu reagenta. Mówimy wówczas, że proces elektrodowy biegnie „z kontrolą aktywacyjną"
Zakładając , że:
1. wielkość η jest na tyle duża, iż można pominąć wpływ biegu reakcji w kierunku przeciwnym., a mianowicie gdy $\eta > nF/RT$,
2. wymiana ładunku, odbywa się w warunkach, gdy można pominąć zjawiska adsorpcyjne na powierzchni elektrody,
3. roztwór elektrolitu jest na tyle stężony, że można pominąć istnienie rozmytej części warstwy podwójnej, równanie krzywej polaryzacyjnej zapiszemy w postaci:

a) dla reakcji katodowej:

$$j_k = j_o \exp(^{-} \alpha_k nF\eta_k /RT) \qquad (1.17\ a)$$

gdzie:, n oznacza liczbę elektronów wymienianych w etapie decydującym o szybkości reakcji (przeważnie n=1), α_k- współczynnik przejścia reakcji katodowej, pozostałe symbole j.w.
Znak „ – „ wynika stąd, iż umownie polaryzację katodową przyjmuje się jako polaryzację ujemną.

b) odpowiednie równanie dla krzywej polaryzacji anodowej ma postać:

$$j_a = j_o \exp(\alpha_a nF\eta_a / RT \qquad (1.17\ b)$$

gdzie: α_a- współczynnik przejścia reakcji anodowej,
Przy założeniu, że reakcja wymiany ładunku biegnie w sposób jednoetapowy: $\alpha_a + \alpha_k = 1$. Dla wielu reakcji elektrodowych $\alpha_k = \alpha_a = 0{,}5$, dla tego też dopuszczalne jest opuszczanie dolnego indeksu, szczególnie gdy rozważania noszą charakter ogólny .
Sens fizyczny współczynnika α jest interpretowany w różny sposób. Najbardziej ogólne podejście zawarte jest w następującym równaniu opisującym zależność pomiędzy energią aktywacji reakcji chemicznej (ΔG^*_{ch}) a energią aktywacji reakcji elektrodowej (ΔG^*_E):

$$\Delta G_e^* = \Delta G_{ch}^* - \alpha nF\ \eta \qquad (1.18)$$

Oznacza to, iż nie cała energia elektryczna ($nF\eta$) jest zużywana do "napędu" reakcji elektrodowej, ale jej część, bowiem wartość współczynnika α zawiera się w granicach: $0 < \alpha < 1$, a więc jest wartością ułamkową. Inną bardzo rozpowszechnioną interpretacją sensu fizycznego współczynnika przejścia jest powiązanie go z symetrią bariery energetycznej reakcji u jej wierzchołka, stąd w niektórych podręcznikach i publikacjach współczynnik α bywa nazywany „współczynnikiem symetrii”.
Z kolei

$$j_o = nF\ k_s\ a_{ut}^{(1-\alpha)}\ a_{red}^{\alpha} \qquad (1.19)$$

gdzie k_s- standardowa stała szybkości reakcji gdy $\eta=0$. a_{ut}- aktywność utlenionej formy reagenta, a_{ut}- aktywność zredukowanej formy reagenta
Równania 1.17a i b po zlogarytmowaniu przyjmą postać równania prostej (we współrzędnych półlogarytmicznych), np. dla reakcji katodowej:

$$\eta_k = a + b_T \log j_k \qquad (1.20)$$

gdzie: $b_T = 2,3\ RT/(\alpha_k\ nF)$ zaś $a = -b_T \log j_0$

Równanie to po raz pierwszy zostało zapisane w tej postaci przez Tafela dla reakcji katodowego wydzielania wodoru i powszechnie jest znane jako" równanie „Tafela".
Gdy o szybkości reakcji sumarycznej decyduje szybkość etapu III, równanie Tafela nie jest spełnione i zależność log j - η nie ma charakteru liniowego.
Tak więc analiza matematyczna danych eksperymentalnych wyrażonych we współrzędnych półlogarytmicznych (lg j - E_p) wskazuje, który z etapów wywiera decydujący wpływ na szybkość procesu elektrodowego. Ma to duże znaczenie praktyczne, albowiem pozwala na świadome sterowanie szybkością procesu, np. w przypadku kontroli dyfuzyjnej (etap I) szybkość procesu elektrodowego może być znacznie zwiększona poprzez zastosowanie intensywnego mieszania elektrolitu, co jednak nie wpłynie na intensyfikację procesu w przypadku kontroli aktywacyjnej (etap II). Niezależnie jednak od etapu kontrolującego, szybkość reakcji elektrodowej wzrasta w miarę wzrostu η oraz temperatury, a także stężenia jonów reagujących .

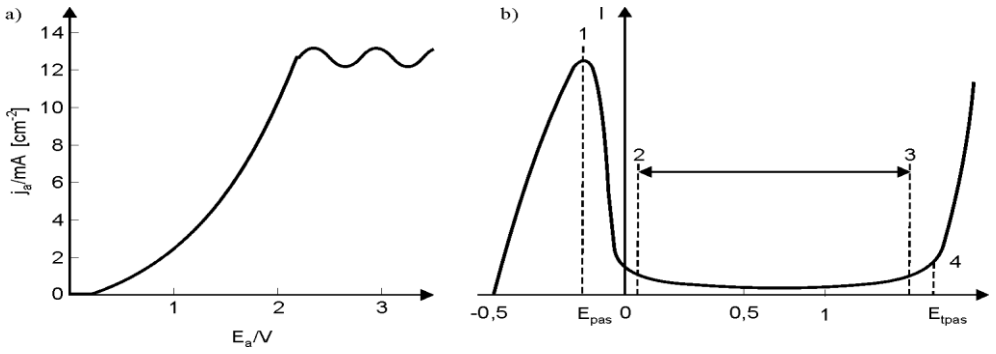
Trzeba nadmienić, iż w miarę wzrostu potencjału elektrody (czyli jej polaryzacji) prędzej czy później następuje zmiana rodzaju etapu kontrolującego, czemu odpowiada zmiana kształtu i opisu matematycznego krzywej polaryzacyjnej. Dla przykładu rozważmy reakcję wydzielania srebra z roztworu $AgNO_3$. Odpowiada temu proces katodowy:

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

Początkowo szybkość reakcji będzie kontrolowana przez szybkość wyładowania jonów Ag^+ (tzw. kontrola aktywacyjna). Jednakże w miarę przesuwania potencjału elektrody w kierunku wartości bardziej ujemnych szybkość etapu wymiany ładunku będzie coraz większa i w rezultacie przestanie on być etapem najwolniejszym, natomiast stanie się nim np. proces dyfuzji jonów Ag^+ z głębi roztworu ku elektrodzie. Bardzo często też w określonym zakresie potencjałów, gdy szybkości tych dwóch etapów reakcji są do siebie zbliżone, występuje mieszana kontrola aktywacyjno-dyfuzyjna,.Przy dostatecznie dużej polaryzacji elektrody etapem kontrolującym szybkość reakcji elektrodowej może stać się etap odprowadzenia produktów reakcji. Jeśli w trakcie reakcji powstają produkty gazowe (np. H_2, O_2 lub Cl_2) wówczas musimy uwzględnić fakt, iż przy dostatecznie dużej szybkości reakcji tworzące się intensywnie pęcherzyki gazu osiadając na powierzchni elektrody mogą doprowadzić do częściowej (a czasem nawet całkowitej) jej blokady, co spowoduje gwałtowny spadek prądu na elektrodzie. Odrywanie się pęcherzyków gazu od powierzchni elektrody spowoduje chaotyczne oscylacje prądu w obwodzie. Jest to oczywiście zjawisko bardzo niekorzystne, któremu staramy się zapobiec poprzez: 1) dodatek do roztworu substancji organicznych powodujących obniżenie napięcia powierzchniowego wody, a więc ułatwiających unoszenie się drobnych pęcherzyków gazu; 2) odpowiednie ułożenie powierzchni roboczej elektrody (najczęściej pionowe); 3) pracę w niższym zakresie polaryzacji elektrody roboczej. Oprócz blokady powierzchni przez pęcherzyki gazu będącego produktem reakcji elektrodowej, bardzo często na elektrodzie pojawiają się osady substancji źle przewodzących prąd np.

wodorotlenków metalu w trakcie jego katodowego osadzania, lub soli tego metalu w trakcie jego anodowego roztwarzania (przesycenie roztworu w warstwie przy-elektrodowej!) – prowadzi to również do zakłócenia procesu elektrolizy. Ponieważ powstające osady z reguły tworzą warstwę porowatą, na krzywej polaryzacyjnej pojawia się plateau prądowe z wyraźnymi
nieregularnymi oscylacjami prądu (p. rys. 1.5).

Rys. 1.5 Przykłady anodowych krzywych polaryzacyjnych dla procesów kontrolowanych szybkością transportu produktów reakcji: a) pojawienie się warstwy nierozpuszczalnych produktów reakcji na powierzchni elektrody; b) pasywacja anodowa- 1-potencjał pasywacji, 2-3 obszar pasywny, 4- potencjał transpasywacji.



Z czysto formalnego punktu widzenia do tej kategorii zjawisk można by zaliczyć również zjawisko pasywacji anodowej (czyli utraty aktywności) niektórych metali (np. Co, Ni, Fe, Cr, Ti, W i in.) występujące w trakcie ich polaryzacji anodowej w wodnych roztworach o właściwościach utleniających (np. stężone kwasy : HNO_3 lub H_2SO_4).Istnieją różne hipotezy o przyczynach tego zjawiska, ale najprostszą jest założenie, że na skutek polaryzacji anodowej elektrod wykonanych z tych metali w określonym zakresie potencjałów anodowych na ich powierzchni tworzy się bardzo cienka (rzędu kilku monowarstw) powłoka tlenków. Powłoka ta jest bardzo dobrze przyczepna do powierzchni metalu, zwarta i nie przewodzi prądu elektrycznego, a więc jej obecność powoduje, iż powierzchnia metalu jest odizolowana od roztworu elektrolitu, w wyniku czego prąd w obwodzie elektrolizera spada prawie do wartości zerowych (t. zw. prąd pasywacji) . Nieco szerzej o zjawisku pasywacji będzie mowa dalej.

1.2 Wpływ adsorpcji na kinetykę reakcji elektrodowej.

Dotychczasowe nasze rozważania dotyczyły procesów elektrodowych z pominięciem zjawiska adsorpcji, która jednak praktycznie prawie zawsze im towarzyszy. Obecnie w dużym skrócie omówimy ten problem. Ze względu na specyfikę procesów elektrodowych nasze rozważania będą dotyczyły jedynie adsorpcji z roztworów elektrolitów . W tym przypadku adsorpcję należy traktować jako reakcję wymiany pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika (np. H_2O) zaadsorbowanymi na powierzchni metalu (M) zanurzonego do roztworu a składnikiem roztworu X, który wykazuje tendencję do adsorpcji na powierzchni metalu:

$$M(H_2O)_{ad} + nX \rightarrow M(X)_{ad} + n\,H_2O$$

Substancję, na powierzchni której zachodzi adsorpcja, nazywamy adsorbentem natomiast substancję adsorbującą się zwiemy adsorbatem. Z najprostszymi zależnościami matematycznymi charakteryzującymi proces adsorpcji zachodzący w warunkach równowagi można zapoznać się w Przypisie [1.4/].

Z punktu widzenia praktycznego bardzo istotną jest informacja o wielkości t. zw. „stopnia pokrycia" (lub stopnia zapełnienia) powierzchni elektrody przez substancję zaadsorbowaną. Oznacza się go symbolem θ, przy czym:

$$\theta = S_{ads} / S_o \qquad (1.22a)$$

lub

$$\theta = \Gamma_i / \Gamma_{max} \qquad (1.22b)$$

gdzie: S_{ads}- sumaryczna powierzchnia zajęta przez substancję zaadsorbowaną, S_o - całkowita powierzchnia elektrody, Γ_i- nadmiar składnika „i" odniesiony do jednostki powierzchni adsorbenta , zaś Γ_{max} maksymalna ilość tego składnika, jaka może zostać zaadsorbowana na jednostce powierzchni adsorbenta.

Wartość θ określamy za pomocą t.zw. izotermy adsorpcji. Różne wyrażenia matematyczne dla izotermy adsorpcji wynikają z różnych założeń modelowych poczynionych przy ich wyprowadzeniu. W najprostszym przypadku, gdy stężenie adsorbatu jest bardzo małe i $\theta < 1$, można posłużyć się równaniem izotermy Henry'ego:

$$\theta = K_{ai}\, c_{ai} \qquad (1.23)$$

gdzie: K_{ai} – stała równowagi adsorpcji, c_{ai} -stężenie adsorbatu w roztworze

Gdy jednak stężenie adsorbatu jest wyższe ,a więc warunek $\theta << 1$ nie może być spełniony musimy posłużyć się innymi równaniami izoterm o bardziej skomplikowanym zapisie matematycznym. Do najczęściej stosowanych należy izoterma Langmuira, wyprowadzona przy upraszczających założeniach, m.in. że:

1.powierzchnia adsorbenta jest jednorodna pod względem energetycznym,

2.maksymalna ilość substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbentu odpowiada monowarstwie,

3. cząsteczki substancji zaadsorbowanej nie oddziaływają pomiędzy sobą.

Zapis matematyczny tej izotermy ma następującą postać:

$$\theta = K_{ai}\, c_{ai} / (1 + K_{ai}\, c_{ai}) \qquad (1.24)$$

To równanie najczęściej stosuje się wówczas, gdy $\theta > 0.8$.

Przytoczone wyżej równania izoterm zostały wyprowadzone przy założeniu dużych uproszczeń dotyczących samego procesu adsorpcji, ale ich zaletą jest prostota matematyczna. Im dokładniej chcemy opisać proces adsorpcji, tym bardziej skomplikowanymi zależnościami matematycznymi musimy się posługiwać. W bardziej precyzyjnych badaniach procesów elektrodowych do opisu matematycznego adsorpcji na elektrodzie poszczególnych składników roztworu stosowane są izotermy, których zapis matematyczny podali inni autorzy

np. izoterma Frumkina, izoterma Tiomkina, izoterma Parsonsa i in. Zapoznać się z nimi można w podręcznikach i monografiach poświęconych zagadnieniom elektrochemii teoretycznej. Kilka z takich zależności Czytelnik może znaleźć w rekomendowanej literaturze.

Rozważając wpływ procesu adsorpcji na bieg reakcji elektrodowej w zasadzie możemy wyróżnić 3 przypadki:

1. Adsorpcja obcych składników elektrolitu nie będących reagentami.
2. Adsorpcja substratów reakcji
3. Adsorpcja produktów reakcji elektrodowej.

Każdy z tych przypadków w inny sposób wpływa na szybkość reakcji elektrodowej. Ponadto możemy wyróżnić adsorpcję fizyczną i chemiczną, zwaną w terminologii elektrochemicznej „adsorpcją specyficzną". Poniżej rozpatrzymy pokrótce w jaki sposób adsorpcja wpływa na szybkość reakcji elektrodowej.

W pierwszym przypadku (adsorpcja obcych składników) proces ten z reguły prowadzi do obniżenia szybkości reakcji, przede wszystkim dlatego, że zmniejsza się wielkość powierzchni elektrody (a ściślej- maleje jej aktywność), bowiem zaadsorbowane cząstki składnika X powodują blokadę części powierzchni elektrody. W najprostszym ujęciu możemy zatem przyjąć, że spowalniające reakcję działanie adsorbatu (inhibitora) jest skutkiem częściowej blokady powierzchni elektrody, a zatem równanie krzywej polaryzacyjnej np. reakcji anodowej przyjmie postać:

$$j_a = \text{Const.}\ (1 - \theta)\ \exp(\alpha nF\Delta E_a / RT) \qquad (1.25)$$

Przy wyprowadzeniu powyższego równania założono, że działanie inhibitora sprowadza się wyłącznie do zmniejszenia rozmiaru powierzchni czynnej elektrody. Jest to daleko idącym uproszczeniem, bowiem w rzeczywistości obecność substancji zaadsorbowanej powoduje zmianę stanu energetycznego całej powierzchni, a więc rzutuje na zmianę wysokości bariery energetycznej reakcji. Tym nie mniej równanie to w przybliżeniu pozwala oszacować zmiany szybkości reakcji elektrodowej w obecności inhibitora, i dzięki prostocie formy matematycznej znajduje ono szerokie zastosowanie w praktyce. Aby jednak móc się nim posłużyć musimy obliczyć wartość θ. Można to uczynić posługując się odpowiednim równaniem izotermy adsorpcji. .

2)Adsorpcja substratu stanowi przypadek bardziej skomplikowany, albowiem na skutek adsorpcji następuje zmiana: 1) -stężenia (c_e) reagenta w miejscu reakcji elektrodowej (c_e wzrasta w wyniku adsorpcji); 2) - energii aktywacji procesu wymiany ładunku $\Delta G^{\neq}$ oraz 3) - wartości (a czasem i znaku) potencjału zewnętrznej powierzchni warstwy sztywnej, Φ_0.

Jedynie w 1-ym przypadku mamy do czynienia z ewidentnym przyspieszeniem reakcji elektrodowej, bowiem c_e zawsze wzrasta na skutek adsorpcji substratu. Wartość c_e można obliczyć stosując odpowiednią izotermę adsorpcji, np. w najprostszym przypadku izotermy Henry' ego:

$$c_e = K_{ai} c_{oi} \qquad (1.27)$$

Należy tu jednak podkreślić, iż charakter wpływu adsorpcji substratu ulega zmianie w zależności od wartości θ oraz energii adsorpcji (ΔH_a) , a mianowicie gdy są one nie wysokie ($\theta < 0,5$) następuje przyspieszenie procesu

elektrodowego, natomiast w przeciwnym przypadku - jego spowolnienie, i w przypadku wysokiej energii adsorpcji substratu może nastąpić częściowa blokada powierzchni . Dlatego też zależność : $j = f(\Delta H_a)$ wykazuje maksimum i jest nazywana „krzywą dzwonową".

3.Adsorpcja produktu reakcji zazwyczaj prowadzi do zablokowania części aktywnej powierzchni elektrody, a tym samym do zmniejszenia szybkości reakcji elektrodowej, bowiem:

$$v_r = j = k\, c_e\, (1-\theta) \qquad (1.28)$$

Powyżej przytoczone zostały tylko najprostsze wytłumaczenia dlaczego adsorpcja wpływa na szybkość reakcji elektrodowej. Niektóre wiadomości uzupełniające podane są w przypisie [1.6/]

Na zakończenie należy jeszcze raz przypomnieć, że ze względu na ograniczony zakres naszej książki, wszystkie przytoczone powyżej zależności matematyczne podane są w formie uproszczonej. Czytelnik, który pragnąłby dokładniej zapoznać się z kinetyką i mechanizmami procesów elektrodowych winien sięgnąć do podręczników lub monografii z zakresu elektrochemii teoretycznej.

2. Korozja elektrochemiczna metali.

Większość używanych w technice i życiu codziennym metali posiada ujemny potencjał standardowy, (przykłady podano w tabeli poniżej).

Tabela 2.1 Potencjały standardowe niektórych metali [*]/

Metal	E_0 / V (wz NEW)
Al^{3+}/Al	-1,66
Zn^{2+}/Zn	-0,76
Cr^{3+}/Cr	-0,74
Fe^{2+}/Fe	-0,44
Ni^{2+}/Ni	-0,23

[*]/Szczegółowe dane o wartościach potencjałów standardowych metali można znaleźć w każdym podręczniku elektrochemii lub chemii fizycznej.

Wynika stąd wniosek (p. równanie 1.5 rozdział 1), że w kontakcie z roztworami wodnymi termodynamicznie trwałą będzie forma utleniona tych metali, czyli będą one ulegały samorzutnemu roztwarzaniu:

$$M - ne \rightarrow M^{+ne}$$

. Procesy te przebiegają samorzutnie wówczas, gdy wyrób z termodynamicznie niestabilnego metalu kontaktuje się z roztworem elektrolitu zawierającym składniki, które mogą ulegać redukcji (np. jony H^+ lub tlen) lub gdy zwierają się ze sobą dwa metale o różnych potencjałach standardowych (np. do śruby stalowej użyto nakrętki wykonanej z mosiądzu). Tworzy się wówczas ogniwo w wyniku pracy którego metal o bardziej ujemnym

potencjale ulega utlenieniu, a więc roztwarza się . W zależności od tego jakie są rozmiary obu elektrod takiego ogniwa mówimy o „makro ogniwie" (np. śruba i nakrętka) lub „mikro ogniwie" . Działanie mikro ogniw powoduje korozję biegnącą na powierzchni pozornie jednolitego metalu, albowiem na tej powierzchni z reguły występują miejsca o wyższej i niższej energii wewnętrznej, które w kontakcie z roztworem elektrolitu będą działały jako anody i katody ogniwa.Należy podkreślić, że w przypadku mikro ogniw korozyjnych bardzo często przestrzenie katodowe i anodowe nie są trwale zlokalizowane w określonych miejscach na powierzchni, lecz przemieszczają się po niej w miarę postępu procesu korozyjnego.

Wiemy już, że korozji elektrochemicznej ulegają metale w kontakcie z roztworem elektrolitu, np. wodą morską. Jednakże takim elektrolitem może być też cienka warstewka wody tworząca się na powierzchni metalu w kontakcie z wilgotnym powietrzem, bowiem rozpuszczają się w niej takie składniki zawarte w powietrzu jak: CO_2, SO_2, H_2S i inne tworząc w efekcie elektrolit. Mówimy wówczas o **korozji atmosferycznej metalu**. Również wilgotna gleba spełnia rolę elektrolitu, a więc i rurociągi biegnące pod powierzchnią gleby są narażone na korozję elektrochemiczną i wymagają odpowiedniej ochrony.

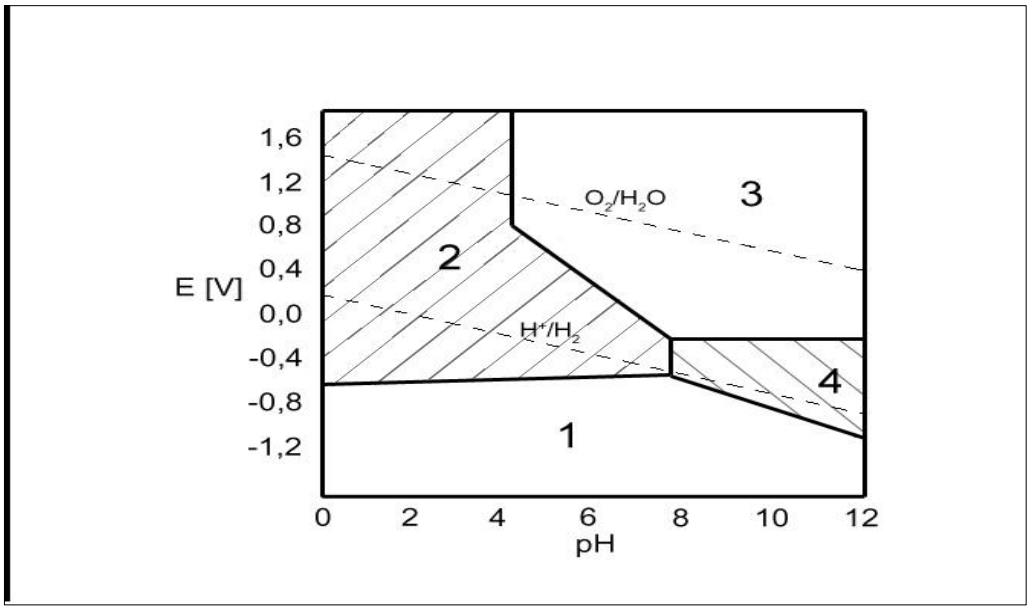
Korozja konstrukcji metalowych prowadzi do ogromnych strat ekonomicznych , a niejednokrotnie również stanowi bezpośrednie zagrożenie dla życia ludzkiego (np. korozja kadłuba statku, rurociągu lub konstrukcji nośnej platformy wiertniczej) to też umiejętność zapobiegania korozji jest sprawą szczególnie ważną . Technologia zabezpieczeń przeciwkorozyjnych jest szeroko omawiana w wielu podręcznikach i monografiach (p. literatura), tu zaś jedynie omówimy najbardziej istotne aspekty tego problemu.

Ponieważ korozja elektrochemiczna metalu jest spowodowana oddziaływaniem nań środowiska winniśmy przede wszystkim sprawdzić, czy w danym środowisku wybrany przez nas metal będzie trwały (termodynamicznie stabilny). Do tego celu służą diagramy opracowane przez szkołę belgijskich elektrochemików pod kierunkiem profesora Pourbaix, zwane potocznie „diagramami Pourbaix". Diagramy te zostały obliczone z wykorzystaniem zależności termodynamicznych przy założeniu, że dany metal kontaktuje się z roztworem wodnym nie zawierającym związków kompleksotwórczych (np. jonów Cl^-). W formie bardzo uproszczonej przykład takiego diagramu pokazany jest na rysunku 2.1**.**

Diagram ma formę kwadratu przy czym na osi rzędnych podane są potencjały mierzone wz. NEW natomiast na osi odciętych- pH roztworu, z którym kontaktuje się dany metal. Widzimy, iż całe pole kwadratu podzielone jest na kilka obszarów. Pierwszy z nich jest obszarem stabilności termodynamicznej rozpatrywanego metalu, a więc jeśli na przykład zmierzony potencjał tego metalu wynosi – 0,7 V a pH środowiska 5, to w tych warunkach metal nie będzie ulegał samorzutnemu roztwarzaniu i konstrukcja wykonana z tego metalu jest bezpieczna. Jeśli jednak w tych samych warunkach potencjał metalu wzrośnie powyżej – 0,5 V (obszar 2), wówczas termodynamicznie stabilnym będzie jon tego metalu (M^{n+}), a więc metal będzie korodował i konstrukcja wymaga specjalnego zabezpieczenia. W obszarze 4 termodynamicznie stabilnym staje się nierozpuszczalny tlenek metalu (np.MO_2). Zakładając, iż jest on izolatorem i tworzy szczelną powłokę na powierzchni naszego metalu, przyjmujemy że jego obecność chroni nasz metal przed dalszą korozją. Jeśli jednak pH roztworu wzrośnie powyżej 8 a potencjał powyżej –0,2 nasz metal będzie ponownie narażony na

intensywną korozję, bowiem znajdzie się on w obszarze 3, gdzie termodynamicznie stabilnym jest jon MO_4^{2-}. Linią przerywaną na wykresie zaznaczono obszar stabilności wody.

Rys.2.1 Przykład diagramu Pourbaix



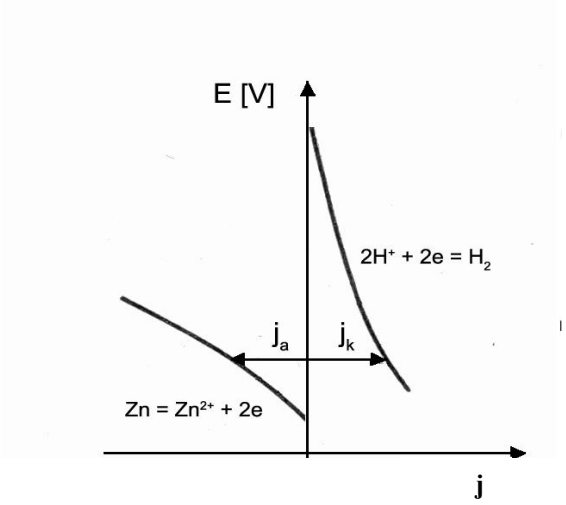
. Powyższy opis diagramu Pourbaix jest bardzo uproszczony i ma na celu jedynie ilustrację możliwości wykorzystania praktycznego tego typu diagramów. Więcej informacji na ten temat można uzyskać studiując odpowiednią literaturę profesjonalną.

Tak więc z pomocą diagramu Pourbaix uzyskamy informację, czy w danych warunkach eksploatacji (pH środowiska) nasz metal może ulegać korozji i jest to bardzo istotna wskazówka praktyczna. Jeśli okaże się, że metal będzie korodował, wówczas powstaje drugie, nie mniej ważne pytanie: z jaką szybkością będzie następowała korozja? Należy podkreślić, iż z uwagi na różne rodzaje korozji nie ma jednolitego sposobu określania jej szybkości. W praktyce najczęściej określa się ją jako ubytek masy na jednostkę powierzchni i czasu, czyli : g/ m^2rok. Jednakże w przypadku korozji elektrochemicznej do oszacowania jej szybkości można posłużyć się t. zw. „gęstością prądu korozji", bowiem szybkość procesu elektrodowego określamy po przez gęstość prądową „j" (p. rozdział 1), którą znajdujemy za pomocą krzywej polaryzacyjnej. Dla przykładu rozpatrzmy co się stanie, jeśli płytkę cynkową zanurzymy do 0,1 molowego roztworu HCl . Cynk wówczas będzie ulegał korozji przy czym na powierzchni metalu będą biegły równocześnie reakcja anodowa:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

i katodowa : $2H^+ + 2e \rightarrow H$

Przykłady odpowiednich krzywych polaryzacyjnych pokazane są na rysunku 2.2



Rys.2.2 Przykłady katodowej i anodowej krzywej polaryzacyjnej korozji cynku. Punkt przecięcia osi potencjałów wskazuje na wartość potencjału korozji (E_{kor}) cynku

Po pewnym czasie układ osiągnie stan stacjonarny, to znaczy, że szybkości reakcji anodowej i katodowej zrównają się (na rysunku pokazano dwie przeciwnie skierowane strzałki), to znaczy że $j_a = j_k$. Odpowiada temu określona gęstość prądowa, nazywana „gęstością prądu korozji" i oznaczana symbolem j_{kor}. Wartość potencjału odpowiadającego j_{kor} nazywana jest potencjałem korozji (E_{kor}). Jest to potencjał jaki będzie posiadał metal korodujący w danym środowisku. Łatwo zauważyć, że szybkość korozji jak i E_{kor} tego samego metalu mogą zmieniać się drastycznie wraz ze zmianą rodzaju środowiska, z którym kontaktuje się metal (zmiana szybkości lub rodzaju reakcji katodowej) przy czym potencjał korozji może bardzo się różnić od potencjału równowagowego danego metalu. Dla praktyka informacje o wielkości j_{kor} jak i E_{kor} są niezwykle ważne. Można je szybko uzyskać za pomocą t.zw. wykresów Evansa, których przykłady podane są na rysunkach 2.3a.b.c,d. Evans zaproponował umieszczenie obu krzywych polaryzacyjnych (anodowej i katodowej) w jednym polu wykresu E – j, przy czym oś odciętych podaje się w formie lg j, dzięki czemu obie krzywe polaryzacyjne mają postać linii prostych . Punktowi przecięcia tych prostych odpowiadają E_{kor} (na osi rzędnych) oraz j_{kor} (na osi odciętych).

W rozdziale pierwszym omawialiśmy zależność szybkości procesu elektrolizy od szybkości poszczególnych jej 0etapów podkreślając, iż najwolniejszy etap decyduje o sumarycznej szybkości reakcji elektrodowej. Nazwaliśmy go etapem kontrolującym. Analogiczna sytuacja ma miejsce i w przypadku korozji metalu, co znajduje swoje odbicie w przebiegu wykresów Evansa. Rozpatrzmy to dokładniej na przykładzie pręta żelaznego zanurzonego do roztworu H_2SO_4 o różnym stężeniu. Reakcją anodową będzie wówczas utlenianie (roztwarzanie) żelaza

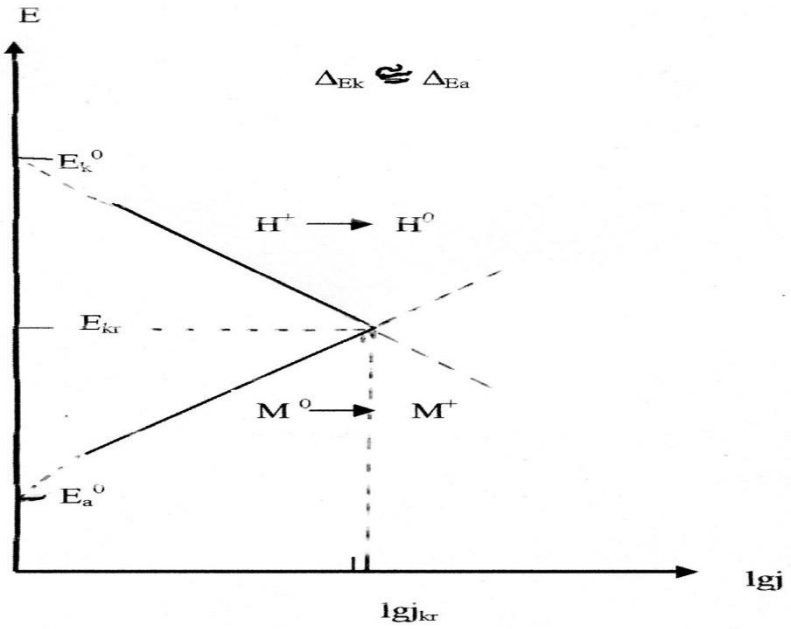
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

Natomiast reakcją katodową – redukcja jonów H^+

$$2\,H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

Załóżmy, że nasz pręt został zanurzony do roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 moldcm^{-3}, wówczas wykres Evansa ma postać pokazaną na rysunku 2.3a

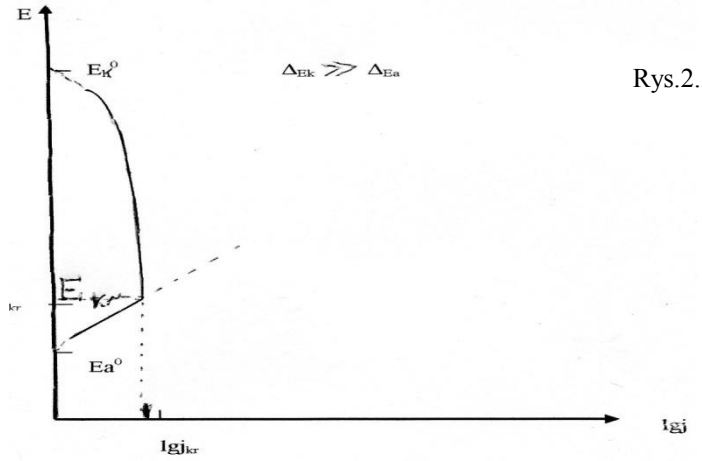
Rys.2.3 Przykłady wykresów Evansa :



a) Reakcja anodowa (roztwarzanie metalu) i reakcja katodowa biegną ze zbliżoną szybkością, a więc różnica potencjałów: $E_{kor} - E^0_k$ (oznaczana symbolem Δ_{Ek})= $E_{kor} - E^0_a$ (symbol Δ_{Ea})

. Na szybkość korozji wówczas w równej mierze wpływa szybkość reakcji anodowej, jak i katodowej. Mówimy wtedy, że korozja biegnie z kontrolą „mieszaną" i zmniejszyć jej szybkość możemy hamując przebieg reakcji anodowej lub katodowej. W praktyce z reguły zmniejsza się szybkość reakcji katodowej np. przez stosowanie inhibitorów organicznych (p. niżej).

Jeśli jednak ten sam pręt żelazny będzie kontaktował się z roztworem kwasu o znacznie niższym stężeniu (np. 0,01moldm^{-3}) wówczas zmieni się kształt katodowej krzywej polaryzacyjnej, bowiem pojawi się na niej charakterystyczny odcinek świadczący o ograniczeniu dyfuzyjnym szybkości reakcji katodowej (p. rozdz.1). Zmieni się zatem wygląd wykresu Evansa (rys.2.3b)

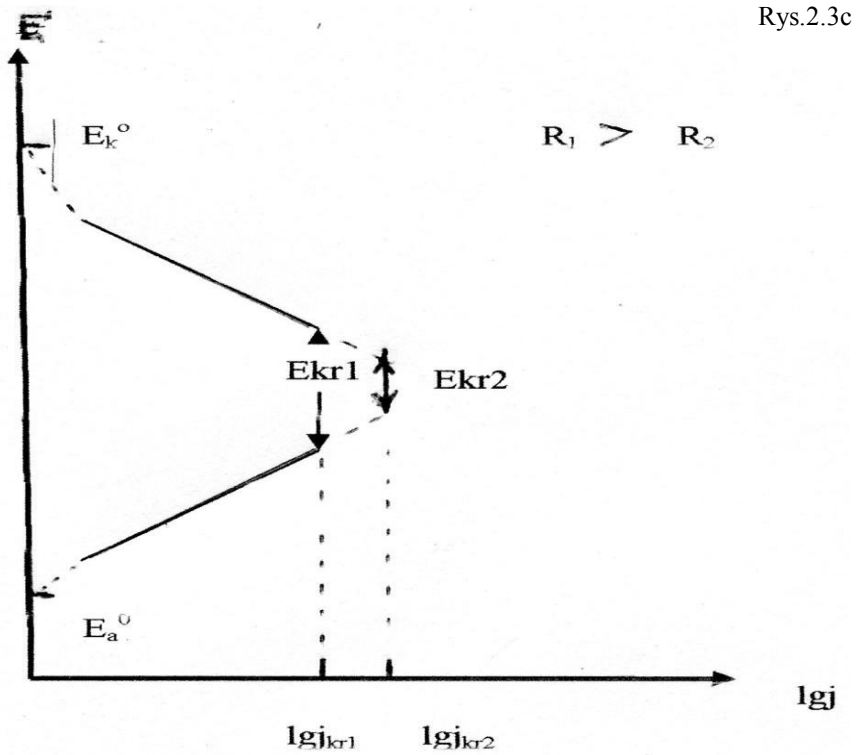


Rys.2.3b

W tym wypadku o szybkości reakcji katodowej będzie już decydowała szybkość transportu (dyfuzji) jonów wodorowych do katody, co znajduje swoje odbicie na wykresie Evansa (wykres b).Jeśli teraz zmniejszymy szybkość reakcji anodowej praktycznie nie wpłynie to na ogólną szybkość korozji metalu, natomiast jeśli zmniejszymy szybkość reakcji katodowej (np. rozcieńczając kwas) – szybkość korozji zmniejszy się znacząco (p. wartość j_{kor})! Mówimy wówczas, że korozja biegnie z kontrolą katodową ($\Delta E_a < \Delta E_k$). Z takim przypadkiem spotykamy się bardzo często, bowiem z reguły występuje on wówczas, gdy korodujący metal styka się z roztworem obojętnym lub alkalicznym, gdzie reakcją katodową jest redukcja cząsteczek tlenu rozpuszczonego w roztworze (p. wyżej).

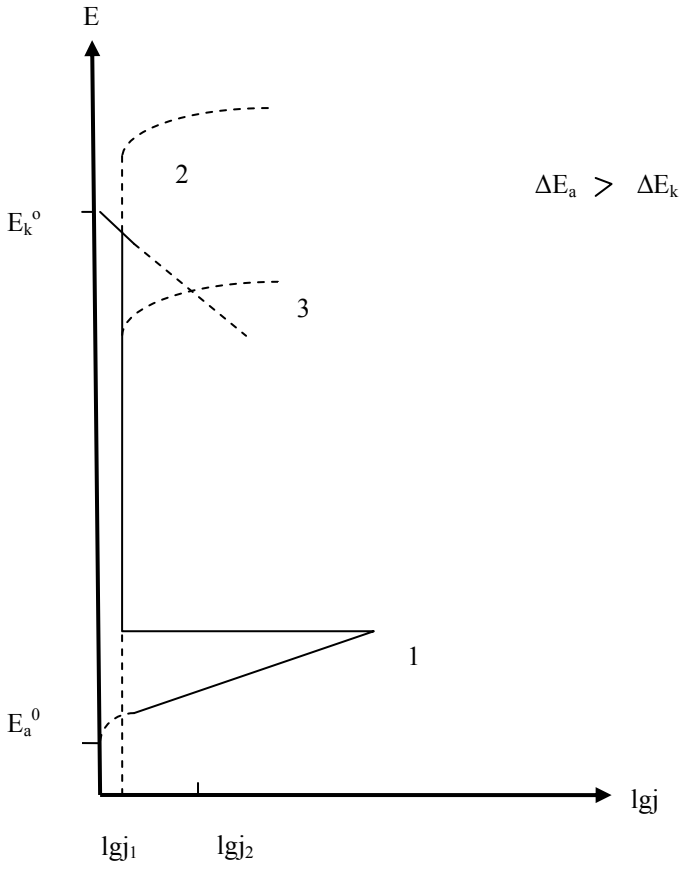
Na kolejnym rysunku pokazany jest kształt wykresu Evansa dla przypadku, gdy powierzchnia metalu narażonego na korozję chroniona jest warstwą farby lub innego izolatora. Widzimy, że w tym przypadku obie krzywe polaryzacyjne nie przecinają się bowiem powstaje blokada powierzchni metalu. Wykonanie dokładnego pomiaru E_{kor} w tym przypadku jest niemożliwe. Im warstwa izolatora jest szczelniejsza, tym większy jest rozrzut wyników pomiaru E_{kor} i tłumienie procesu korozyjnego skuteczniejsze. Mówim (Rys.2.3c) biegnie z „kontrolą omową".

Rys.2.3c



Wiele metali stosowanych w praktyce (np. Fe, Cr, Ni, Ti, W, i in.) w kontakcie z roztworami o właściwościach utleniających (np. stężone kwasy: HNO_3 lub H_2SO_4, roztwory chromianów i t.p.) może ulegać procesowi

pasywacji. Sprowadza się to do tego, iż mimo polaryzacji anodowej metal nie ulega roztwarzaniu („traci aktywność”) i na anodowej krzywej polaryzacyjnej pojawia się obszar, gdzie gęstość prądowa (a więc i szybkość procesu anodowego) jest minimalna. Przyczyna tego zjawiska była przedmiotem intensywnych badań, i obecnie dominuje pogląd, iż jest ono skutkiem utworzenia się na powierzchni metalu bardzo cienkiej (nie widocznej gołym okiem) szczelnej warstewki tlenków o właściwościach izolujących. Stan pasywny metalu występuje w określonym zakresie potencjałów w trakcie polaryzacji anodowej i zazwyczaj jest poprzedzany początkowym aktywnym roztwarzaniem metalu, a więc wzrostowi potencjału anodowego towarzyszy wzrost j_a (obszar 1 na wykresie). Po osiągnięciu określonego potencjału, zwanego potencjałem pasywacji (E_{pas}) następuje gwałtowny spadek mierzonej gęstości prądu anodowego świadczący o zahamowaniu procesu roztwarzania metalu. Tak więc w pewnym zakresie potencjałów anodowych metal staje się pasywnym (obszar 2). W wyniku dalszej polaryzacji anodowej, po osiągnięciu potencjału zwanego potencjałem transpasywacji następuje gwałtowny wzrost szybkości reakcji anodowej . Ostatni z wykresów Evansa dotyczy właśnie takiej sytuacji, gdy metal w kontakcie z utleniającym środowiskiem ulega pasywacji anodowej. Jak widzimy w tym przypadku $\Delta E_a > \Delta E_k$ i korozja biegnie z kontrolą anodową, jednakże gęstość prądu korozji w tym przypadku jest bardzo mała, a zatem i szybkość korozji jest również bardzo mała.



Rys.2.3d

Wartości potencjałów E_{pas} i E_{tp} zależą nie tylko od rodzaju metalu, lecz i od składu elektrolitu. Obecność w roztworze niektórych jonów zwanych depasywatorami (przede wszystkim jonów Cl^-) powoduje przesunięcie potencjału E_{tp} w kierunku wartości bardziej dodatnich zawężając tym samym zakres obszaru pasywności metalu (linia przerywana 3). Jeśli stężenie jonów Cl^- w roztworze jest dostatecznie wysokie pasywacja anodowa metalu może w ogóle nie nastąpić. Podobne działanie wykazują też jony Br^-. Obecność jonów Cl^- w małych ilościach jest też bardzo niebezpieczna bowiem prowadzi do powstawania lokalnych przerw w powłoce pasywującej, i w tych miejscach (często nie widocznych gołym okiem) gwałtownie rozwija się korozja metalu. Ten rodzaj korozji nazywany jest „pittingiem".

Tak więc za pomocą wykresów Evansa otrzymujemy bardzo cenne informacje o procesie korozji metalu w danym środowisku, a mianowicie: jaka jest wartość potencjału korodującego metalu w warunkach stacjonarnych (E_{kor}), z jaką szybkością metal koroduje (j_{kor}) oraz z jaką kontrolą przebiega proces korozji. Ta ostatnia informacja ma ogromne znaczenie praktyczne, bowiem jeśli chcemy skutecznie zahamować proces korozji metalu, musimy spowolnić przebieg procesu najwolniejszego- czyli kontrolującego szybkość korozji ! Tak np. jeśli korozja odbywa się z kontrolą katodową, musimy działać w ten sposób, aby szybkość reakcji katodowej stała się jeszcze mniejsza. Poniżej krótko omówimy najważniejsze sposoby zapobiegania korozji stosowane w praktyce.

3. Sposoby zapobiegania korozji metali.

Najskuteczniejszym sposobem zapobiegania korozji byłby wybór takiego metalu, który w kontakcie z danym środowiskiem jest termodynamicznie stabilny (p. diagram Pourbaix). Jednakże w praktyce z reguły jest to niemożliwe, bowiem poza wymogiem odporności na korozję, metale używane w technice i życiu codziennym winny spełniać jeszcze szereg innych wymagań jak odpowiednie właściwości mechaniczne, niska cena, niska toksyczność i in. Toteż prawie zawsze musimy stosować dodatkowe środki ochrony przed korozją naszych konstrukcji i urządzeń. Z grubsza sposoby ochrony można podzielić na 2 kategorie : bezpośrednie działanie na metal celem zmniejszenia szybkości jego korozji, lub działanie na środowisko celem zmniejszenia jego agresywności w stosunku do metalu. Dalej pokrótce rozpatrzymy przykłady wykorzystania obu tych sposobów ochrony metali przed korozją.

3.1 Zapobieganie korozji poprzez oddziaływanie na środowisko.

Najprościej byłoby zmniejszyć, lub zgoła usunąć, składniki agresywne ze środowiska, z którym kontaktuje się nasz metal, jednakże w praktyce jest to bardzo rzadko możliwe. Jeśli środowisko agresywne tworzy obieg zamknięty (np. zbiorniki lub kotły) wówczas celowym może być użycie inhibitorów (czyli „spowalniaczy") korozji. Polega to na wprowadzeniu do środowiska agresywnego niedużych ilości specjalnie dobranych związków chemicznych, których obecność znacząco obniża szybkość korozji metalu..

Skuteczność działania inhibitora oceniana jest poprzez zdolność do hamowania procesu korozyjnego „Z”:

$$Z=\{ (v_0 - v_i)/ v_0\} \times 100\%$$

Gdzie: v_0 i v_i oznaczają szybkość korozji metalu bez i w obecności inhibitora

lub przez „współczynnik ochrony” γ:

$$\gamma = v_0 / v_i$$

W zależności od tego, czy proces korozji biegnie z kontrolą anodową (zazwyczaj w środowisku obojętnym) czy też katodową (zazwyczaj w środowisku kwaśnym) stosujemy różne rodzaje inhibitorów dlatego jednym ze sposobów klasyfikacji inhibitorów jest podział na „anodowe” i „katodowe”. Inny sposób klasyfikacji inhibitorów uwzględnia rodzaj związków chemicznych będących inhibitorami- mówimy wówczas o inhibitorach nieorganicznych lub organicznych. Inhibitory nieorganiczne są skuteczne w przypadkach, gdy proces korozji biegnie z kontrolą anodową. Są to związki nieorganiczne o właściwościach utleniających np. CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} . W ich obecności metal (najczęściej stal) ulega pasywacji i w ten sposób szybkość korozji zostaje obniżona. Wadą inhibitorów nieorganicznych jest ich toksyczność i fakt, iż są one skuteczne w przypadku stosunkowo wysokich stężeń (rzędu 10^{-1} $moldm^{-3}$). Często inhibitory nieorganiczne stanowią jeden ze składników farby, którą pokrywana jest powierzchnia metalu.

Natomiast w przypadkach korozji metali w środowisku kwaśnym (kontrola katodowa) stosujemy związki organiczne wprowadzane do roztworu w niewielkich ilościach (rzędu 10^{-2} $moldm^{-3}$), co oczywiście stanowi ich zaletę zarówno ze względów ekologicznych jak i ekonomicznych. Podstawowym warunkiem skutecznego działania inhibitorów organicznych jest ich zdolność do adsorpcji na powierzchni metalu. Najczęściej zakłada się, iż obecność inhibitora na powierzchni metalu działa w dwojaki sposób: 1) blokuje on część powierzchni aktywnej izolując ją w ten sposób od kontaktu ze środowiskiem agresywnym, oraz 2) zmienia strukturę warstwy podwójnej dzięki czemu spowolnieniu ulega szybkość wymiany ładunku pomiędzy metalem i jonem H_3O^+ pełniącym rolę depolaryzatora.

Najprostszym przykładem takiego inhibitora może być tiomocznik , który adsorbuje się na powierzchni żelaza dzięki obecności grupy sulfidowej. .Inhibitory stosowane w praktyce z reguły mają jednak znacznie bardziej skomplikowaną budowę, dzięki czemu adsorbując się w miejscu aktywnym powierzchni metalu tworzą „efekt parasola” chroniąc równocześnie część powierzchni w bezpośredniej bliskości od miejsca aktywnego

Z faktu, iż podstawowym warunkiem działania inhibitora organicznego jest jego zdolność do adsorpcji, a właściwie chemisorpcji, na powierzchni metalu, wynika kilka ważnych wniosków praktycznych:

1. Określone związki organiczne wykazują właściwości inhibitorowe tylko w stosunku do określonych metali (np. inhibitory korozji żelaza nie hamują korozji miedzi w tym samym środowisku);
2.Inhibitorami mogą być tylko związki organiczne zawierające grupy polarne (np.- OH, $-NH_2$,= S, =O) warunkujące chemisorpcję inhibitora na powierzchni metalu;
3.Im bardziej rozbudowana jest cząsteczka inhibitora tym większą może być jego skuteczność ochronna, bowiem tym większy obszar powierzchni metalu jest izolowany od kontaktu ze środowiskiem agresywnym. W dużym przybliżeniu można powiedzieć, że im cięższa jest cząsteczka związku organicznego zawierającego określoną grupę funkcyjną, tym większą będzie jej skuteczność jako inhibitora. Ilustrują to dane zawarte w tabeli poniżej.
Tabela X Przykłady efektywności niektórych inhibitorów organicznych

Inhibitor	Masa cząstecz-kowa	Grupa adsorpcyjna	Stężenie [g dm^{-3}]	Z [%]
Klej stolarski	-	N; S	10	83,5
Żelatyna	-	N; S	10	93,0
Kwas benzoesowy	122	-COOH	nasycony	68,7
Anilina	93	$-NH_2$	5	72,7
Benzydyna	186	$-NH_2$	9	87,7
Chinolina	129	=N-	8	86,4
Pirydyna	79	=N-	4	71,4
Urotropina	140	-N=	7	94,0
Tiomocznik	76	$-NH_2$; -S	3,7	73,0
Mocznik	60	$-NH_2$	3,0	20,0

4. Efektywność inhibitora zmienia się wraz ze zmianą środowiska agresywnego (pH, składu roztworu);
5. Ponadto skuteczność działania inhibitora zależy od temperatury roztworu
6. Inhibitory organiczne mogą być stosowane jedynie w obiegu zamkniętym

Mając to na uwadze możemy typować określone związki organiczne, które mogą wykazywać działanie inhibitorowe w stosunku do korozji określonych metali. Najczęściej w praktyce stosuje się inhibitory organiczne w przypadku korozji wyrobów stalowych (np. w procesach trawienia) . Szerokie zastosowanie praktyczne znajdują też inhibitory organiczne w ochronie przed korozją atmosferyczną. Są to lotne związki organiczne, którymi np. nasącza się papier używany jako opakowanie do wyrobów stalowych w trakcie ich transportu.
Wyniki badań prowadzonych nad inhibitorami wykazały, że ich skuteczność może znacząco wzrastać w obecności małych ilości określonych substancji, które same nie są inhibitorami (np. nieduże ilości jonów Cl^{-1}). Nazwano to zjawisko „**efektem synergetycznym”.** Wynika ono z faktu, iż działanie inhibitora organicznego jest uwarunkowane adsorpcją jego cząsteczek na powierzchni chronionego metalu, która wzrasta w obecności w roztworze określonych substancji.

. **3.2 Ochrona przez oddziaływanie na metal**

3.2.1. Elektrochemiczna ochrona metali przed korozją.

Jeśli stwierdziliśmy, że korozja naszego metalu w danym środowisku biegnie z kontrolą mieszaną lub katodową, wówczas musimy wybierać takie środki ochrony, które jeszcze bardziej spowolnią reakcję katodową. Można tego dokonać stosując t.zw. ochronę katodową . Polega ona na tym, iż chronioną konstrukcję polaryzuje się katodowo. Można to wykonać dwoma sposobami. Pierwszy z nich polega na zwarciu chronionej konstrukcji z innym, bardziej elektroujemnym metalem (cynk, glin i ich stopy) zwanym „protektorem", dzięki czemu tworzy się makro ogniwo, w którym metal chroniony stanowi katodę i teoretycznie nie ulega w ogóle korozji , natomiast roztwarzaniu ulega protektor stanowiący anodę w tak utworzonym ogniwie. Z tego powodu protektor bywa nazywany „elektrodą poświęceniową", zaś sama metoda ochrony nazywana jest **ochroną protektorową**. Zaletą tej metody jest jej prostota, natomiast główną wadą jest fakt bezpowrotnej utraty anody w czasie pracy ogniwa, a więc w grę wchodzi nie tylko koszt metalu, ale również i zanieczyszczenie środowiska. Można tego uniknąć, jeśli anodę sporządzić z metalu, który nie będzie ulegał roztwarzaniu podczas polaryzacji, np. platyny i jej stopów, jednakże w tym przypadku należy użyć zewnętrznego źródła prądu stałego aby dokonać polaryzacji katodowej chronionej konstrukcji. Metodę tę nazywa się ochroną katodową. Jej wadą w porównaniu z ochroną protektorową jest konieczność posługiwania się źródłem zasilania (a więc zużycie energii) i anodą wykonaną z drogich metali, jednakże anoda taka służyć może przez długie lata, natomiast zużycie energii jest praktycznie bardzo nie wysokie jeśli parametry polaryzacji zostały dobrane prawidłowo. Dzięki temu obecnie ochrona katodowa znajduje znacznie szersze zastosowanie od ochrony protektorowej.

Jednakże w celu ochrony metalu przed korozją można również zastosować polaryzację anodową, czyli skonstruować makro ogniwo, w którym metal chroniony będzie anodą.. Metodę tę można zastosować jedynie w przypadku konstrukcji wykonanej z metalu ulegającego pasywacji w danym środowisku . Warunkiem niezbędnym do skutecznej ochrony wówczas jest spowodowanie, aby potencjał metalu chronionego znalazł się w obszarze potencjałów, w których jest on pasywny. Jest to spełnione w przedziale potencjałów bardziej dodatnich od potencjału pasywacji danego metalu a bardziej ujemnych od jego potencjału transpasywacji. Tak więc, aby skorzystać z metody elektrochemicznej ochrony anodowej muszą być spełnione następujące podstawowe warunki:

1. metal w danym środowisku musi ulegać pasywacji , a więc w przypadku znakomitej większości metali musi to być elektrolit o właściwościach utleniających nie zawierający składników będących depasywatorami, (np. jonów Cl^-)
2. potencjał metalu musi być utrzymywany w zakresie potencjałów pasywnych, a zatem musimy dysponować elektrodą odniesienia względem której potencjał metalu będzie mierzony, oraz przyrządem który spowoduje iż potencjał naszego metalu przyjmie żądaną wielkość. Przyrząd taki nazywa się potencjostatem.

Jeśli warunki powyższe są spełnione zastosowanie ochrony anodowej jest szczególnie wskazane, bowiem do zalet tej metody należą: bardzo dobra skuteczność ochrony przy równoczesnych bardzo niskich kosztach energii (niskie prądy w obszarze pasywnym!) oraz zachowanie czystości środowiska, bowiem konstrukcja

chroniona mimo polaryzacji anodowej nie ulega roztwarzaniu, natomiast elektroda pomocnicza stanowi katodę, a więc również nie ulega roztwarzaniu w trakcie procesu ochrony.

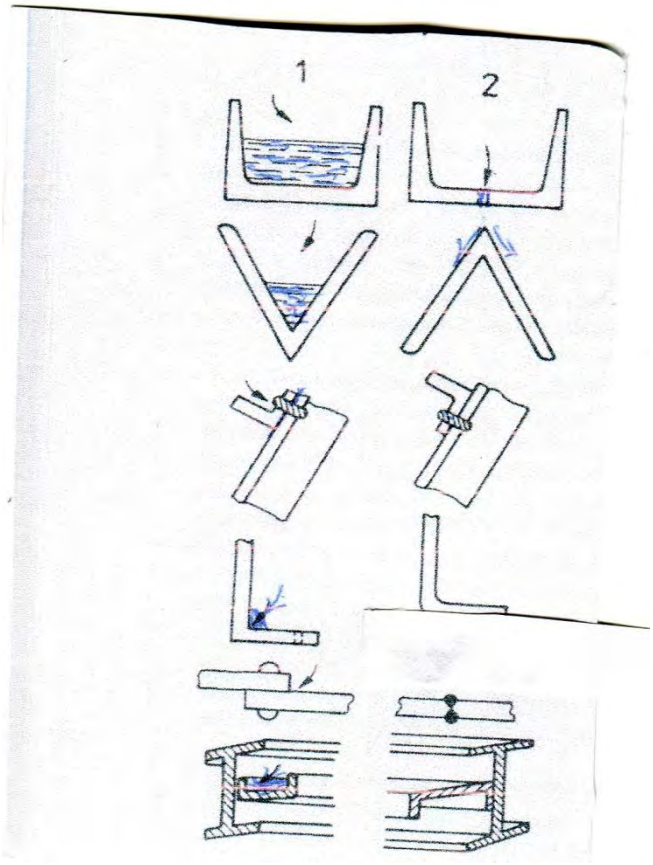
3.2.2 Inne sposoby ochrony metali przed korozją

Spośród innych sposobów ochrony przed korozją poprzez bezpośrednie oddziaływanie na metal ulegający korozji należy wymienić przede wszystkim pokrycie powierzchni tego metalu innym materiałem bardziej stabilnym w zetknięciu z danym środowiskiem agresywnym. Takim pokryciem może być inny metal, który w danych warunkach koroduje znacznie wolniej (np. powłoka niklowa na wyrobach żelaznych) lub warstwa farby bądź polimeru nie przewodzącego izolujące metal od kontaktu ze środowiskiem. Powłoki metaliczne w praktyce najczęściej są osadzane na drodze elektrolizy (powłoki galwaniczne), przy czym zazwyczaj składają się one z kilku warstw różnych metali, np. na wyroby żelazne może być osadzona powłoka niklowa, a następnie chromowa, co znakomicie wzmacnia efekt ochronny. W niektórych wypadkach powłoki metaliczne osadza się chemicznie (bez użycia zewnętrznego źródła prądu) – takie powłoki często poza metalem zawierają w swym składzie również komponenty niemetaliczne roztworu, np. chemicznie otrzymana powłoka niklowa zawiera w swym składzie fosfór, dzięki czemu wzrasta jej odporność na korozję oraz zmieniają się właściwości fizyko-chemiczne.

W zasadzie najprostszym sposobem ochrony wydaje się pokrycie powierzchni metalu powłoką izolacyjną, która zapobiegnie bezpośredniemu kontaktowi metalu z agresywnym środowiskiem, np. wymalowanie farbami olejnymi lub pokrycie cienką warstewką polimerów nieprzewodzących. Jednakże takie zabezpieczenie jest nietrwałe, albowiem powłoka izolacyjna po pewnym czasie ulega degradacji , pojawiają się na niej drobne rysy (często niewidoczne gołym okiem), a w przypadku farby – w kontakcie z roztworem wodnym lub wilgotnym powietrzem następuje powolne przenikanie wody i tlenu w głąb powłoki . Ponadto w czasie eksploatacji może nastąpić mechaniczne uszkodzenie powłoki kryjącej (np. powstanie rysa). W efekcie na powierzchni metalu pod powłoką zaczyna rozwijać się proces korozji, i w miarę jego postępu następuje łuszczenie farby. To też zazwyczaj stosuje się kilka warstw różnych farb spełniających różne zadania: pierwsza warstwa ma zapewnić dobrą przyczepność farby do powierzchni metalu, następne jego izolację elektryczną, natomiast ostatnia zapewnia ładny wygląd. Stosowane bywają specjalne farby zawierające w swym składzie organiczne inhibitory korozji oraz bardzo drobny proszek metalowy cynkowy lub glinowy działające jako protektory w razie uszkodzenia powłoki kryjącej. W przypadku dużych konstrukcji metalowych (np. kadłubów statków morskich) pomimo powłoki farb stosowana jest katodowa ochrona jako zabezpieczenie dodatkowe.

Osobne zagadnienie stanowi wybór właściwego rozwiązania konstrukcyjnego dzięki czemu zmniejsza się ryzyko uszkodzenia konstrukcji przez korozję. Najczęściej sprowadza się to do wyboru takich rozwiązań konstrukcyjnych, które zapobiegają gromadzeniu się wody (wilgoci) w określonych miejscach konstrukcji. Niektóre proste rozwiązania pokazane są poniżej na rysunku 2.4

Rys. 2.4 Przykłady niewłaściwych (1) i prawidłowych (2) rozwiązań konstrukcyjnych



Jak już wspomniano na wstępie tego rozdziału, korozja metali i ochrona przed nią stanowią bardzo poważne zagadnienie technologiczne, któremu poświęcona jest obszerna literatura naukowa. Niektóre pozycje podane są poniżej.

Gdzie można dowiedzieć się więcej

Literatura do rozdziału pierwszego

1. A. Kisza „Elektrochemia II- Elektrodyka" Wyd. NT, Warszawa 2001
2. J. Koryta , J. Dvorżak, V. Bogaczkova , „Elektrochemia" PWN, Warszawa 1980
3. D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J.L. Roberts ‚Jr " Electrochemistry for Chemists", John Willey & Sons, Inc, New York 1995
4. J. O'M Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco" Modern Electrochemistry " Vol.2A Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 1998
5. red. I. Rubinstein "Physical Electrochemistry", Marcel Dekker Inc. New York, 1995

6. B.B. Damaskin, O.A. Petrii, " Vvedenije w Elektrokhimiczeskuju Kinetiku", Vysszaja Szkola, Moskwa 1983

2 Literatura do dalszych rozdziałów

1. P.R. Roberge „Corrosion Engineering: Principles and Practice", McGraw-Hill, 2008
2. P.R. Roberge " Corrosion Basics: An Introduction" 2nd ed. NACE Press Book, 2006
3. S.A. Bradford "Corrosion Control" 2nd ed. , CASTI Publishing 2001
4. B. Surowska "Wybrane zagadnienia z korozji I ochrony przed korozją", E-booki/książki
5. J. Socha, J.A. Weber „Podstawy elektrolitycznego osadzania stopów metali", Instytut Mechaniki Precyzyjnej, W-wa 2001