

# Elektrochemická korózia kovov a ich zliatin

---

Branislav Hadzima  
Katedra materiálového  
inžinierstva  
Strojnícka fakulta Žilinskej  
univerzity v Žiline

# Elektrochémia a definícia korózie

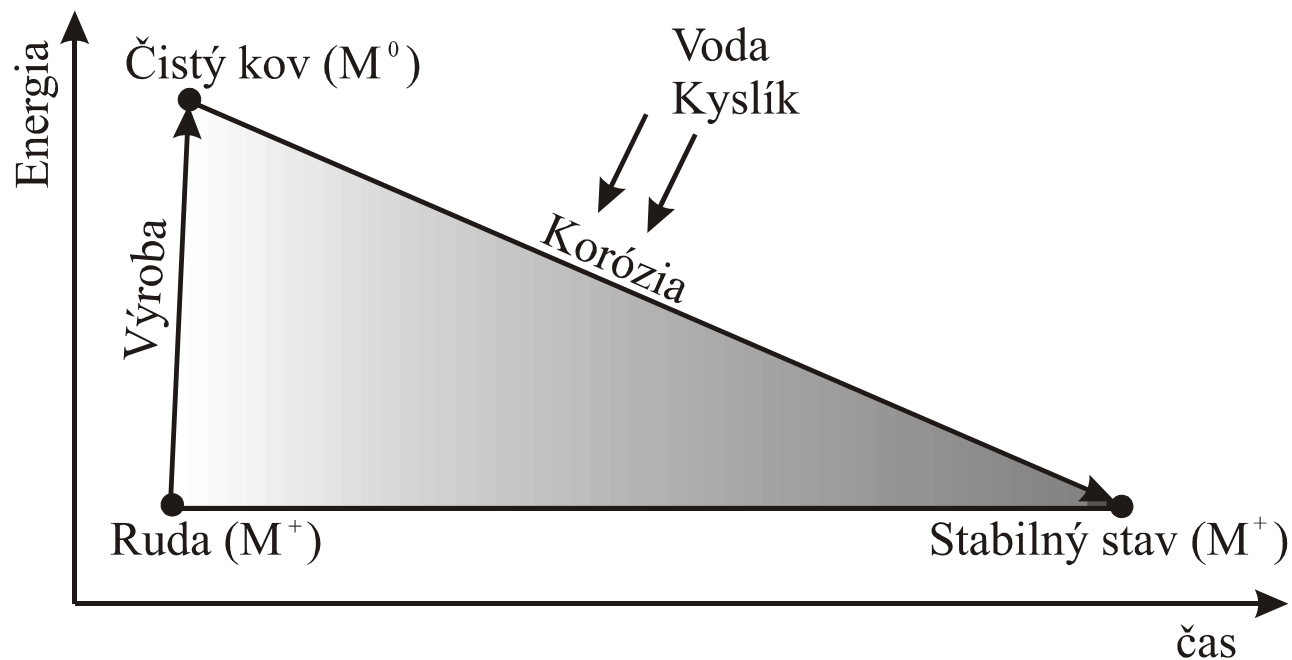
**Korózia** – fyzikálnochemická interakcia medzi kovom (materiálom) a prostredím, ktorej výsledkom je trvalá chemická zmena materiálu, ktorý tým mení svoje chemické, fyzikálne a mechanické vlastnosti

**Chemická korózia** – korózia bez elektrochemickej reakcie (v elektricky nevodivom prostredí alebo na elektricky nevodivých materiáloch)

**Elektrochemická korózia** – korózia obsahujúca najmenej jednu anódovú a jednu katódovú reakciu (elektricky vodivý materiál – elektrónový vodič v elektricky vodivom prostredí – iónový vodič)

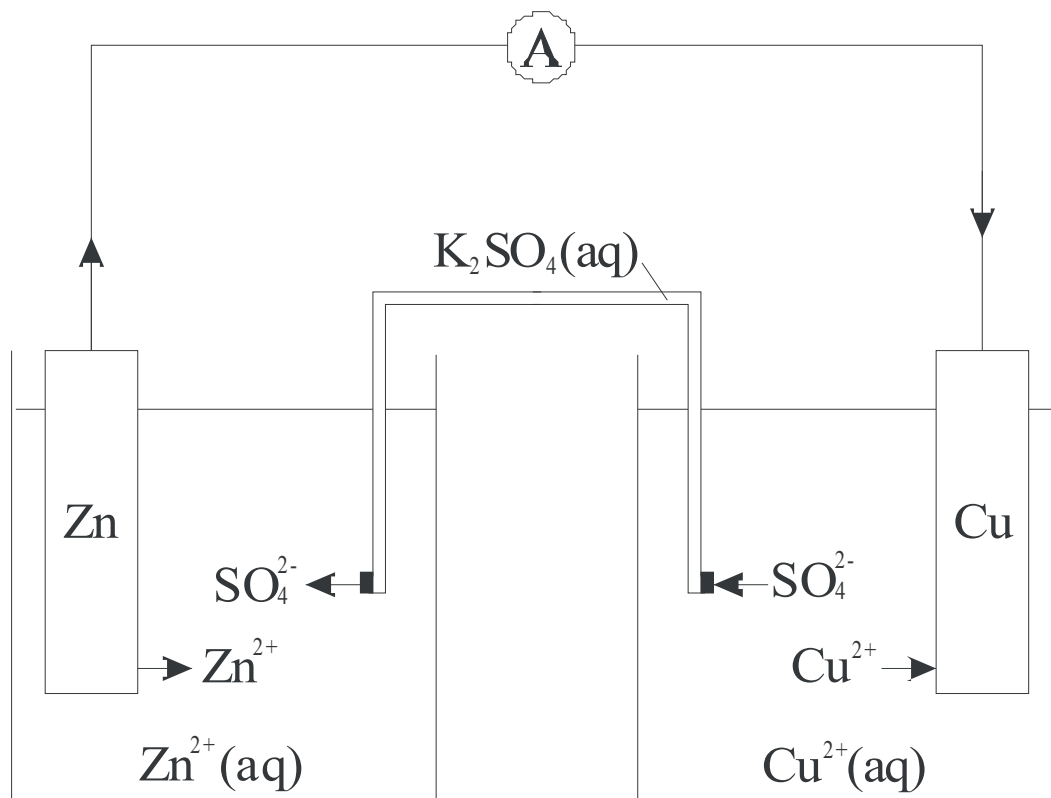
# Mechanizmus korózie

Energetická bilancia (kov – prostredie)



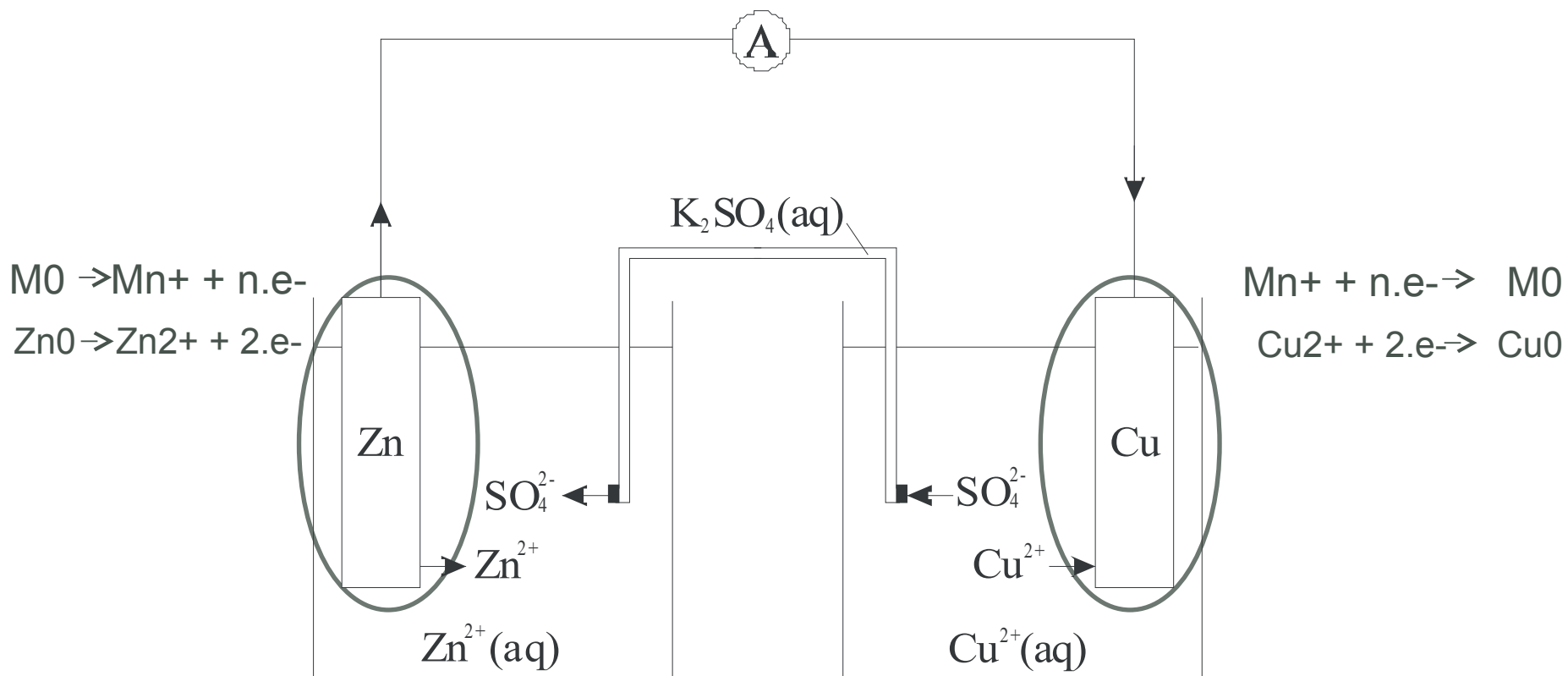
# Mechanizmus korózie

Daniellov článok



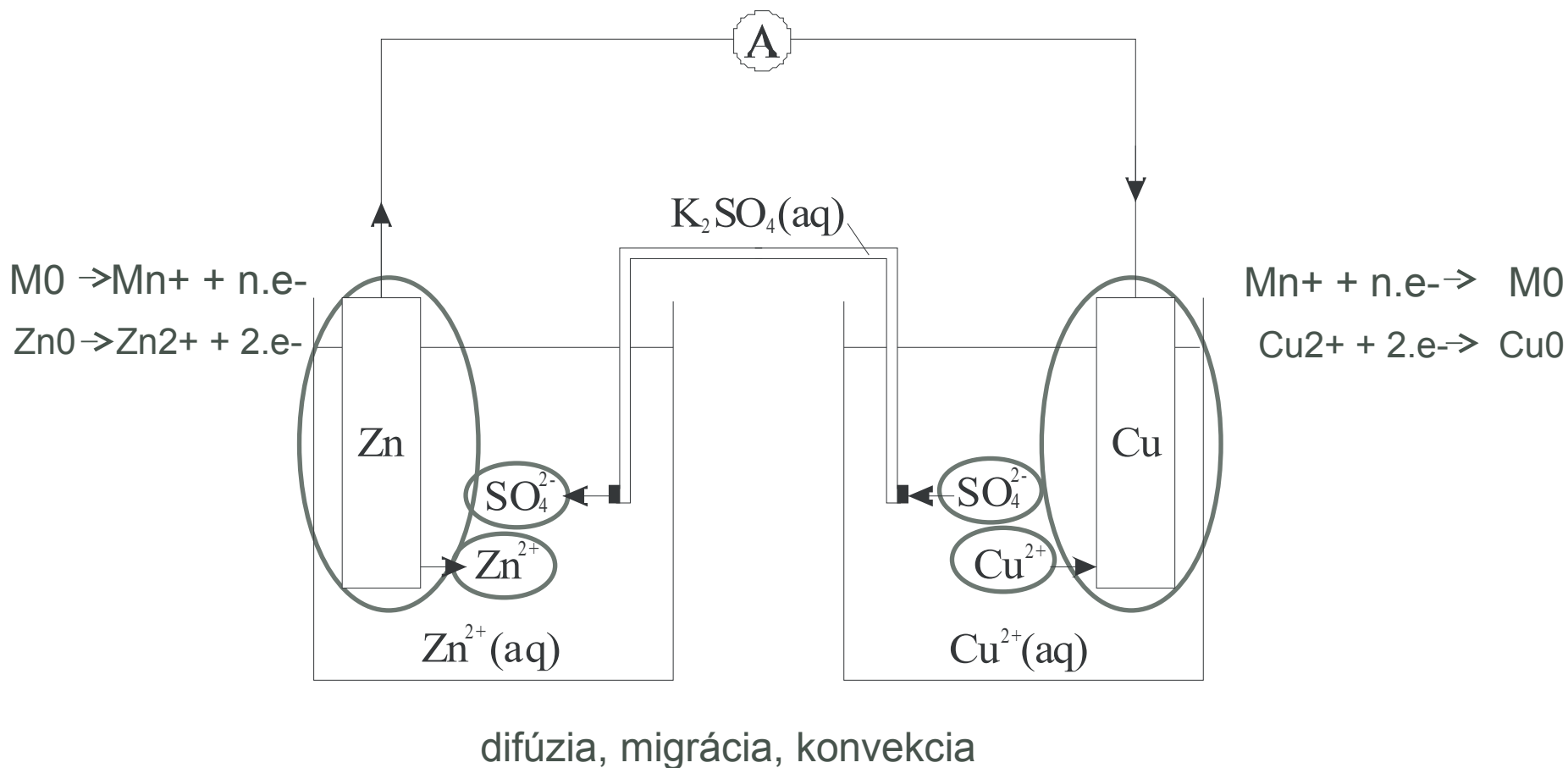
# Mechanizmus korózie

Daniellov článok, elektródové reakcie



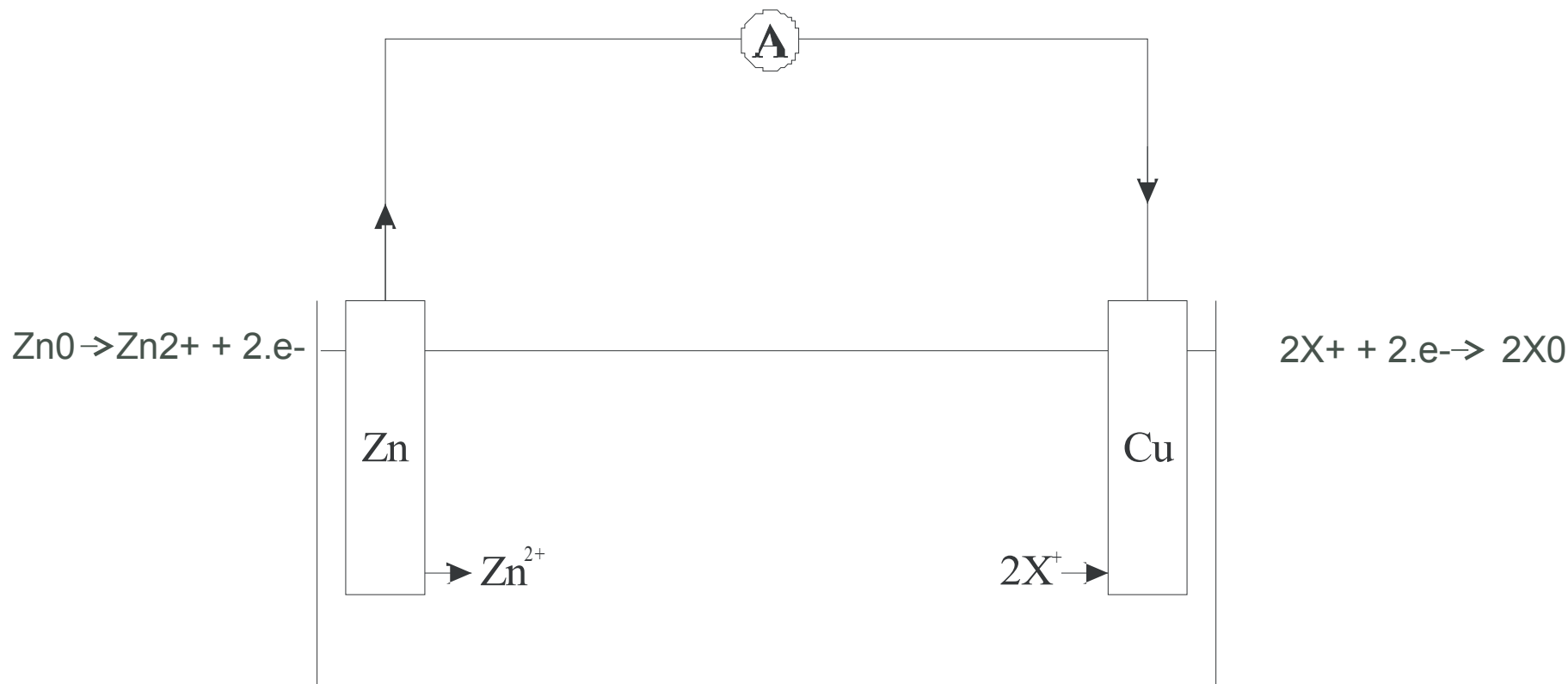
# Mechanizmus korózie

Daniellov článok, elektródové reakcie, transport iónov

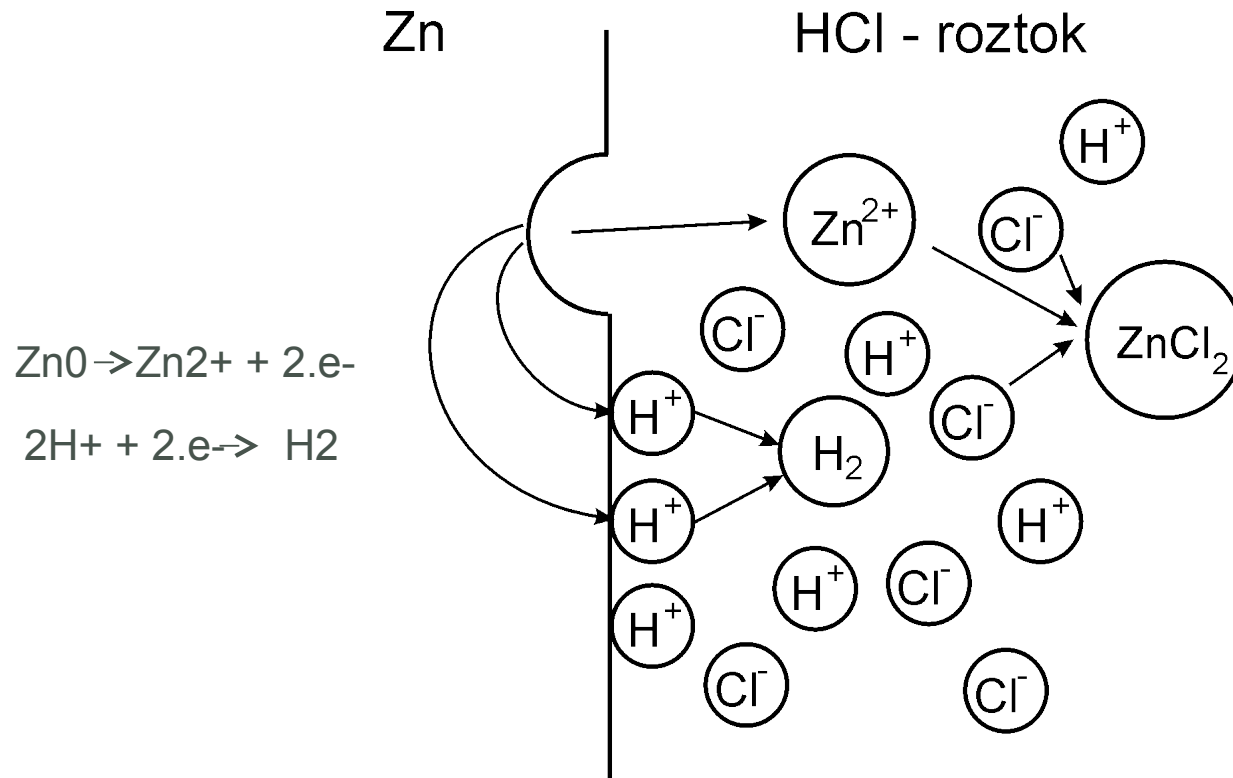


# Mechanizmus korózie

Korózný makročlánok



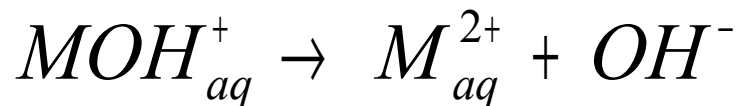
# Mechanizmus korózie





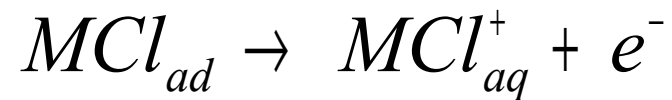
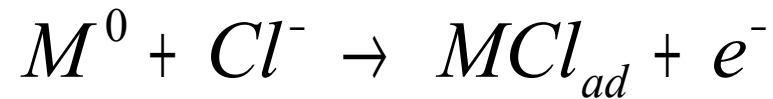
# Mechanizmus korózie

Anódové rozpúšťanie (oxidácia):



# Mechanizmus korózie

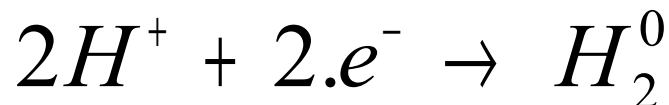
Anódové rozpúšťanie (oxidácia):



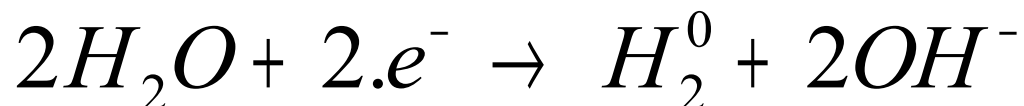
# Mechanizmus korózie

Redukčné reakcie:

• redukcia vodíkových iónov:



• redukcia vody:



• redukcia rozpusteného kyslíka:



• redukcia kovového iónu:



# Termodynamika korózie

$$\nu_{11}D_1 + \nu_{12}D_2 + \cdots + \nu_{1m}D_m = \nu_{21}R_1 + \nu_{22}R_2 + \cdots + \nu_{2n}R_n$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Gamma$$

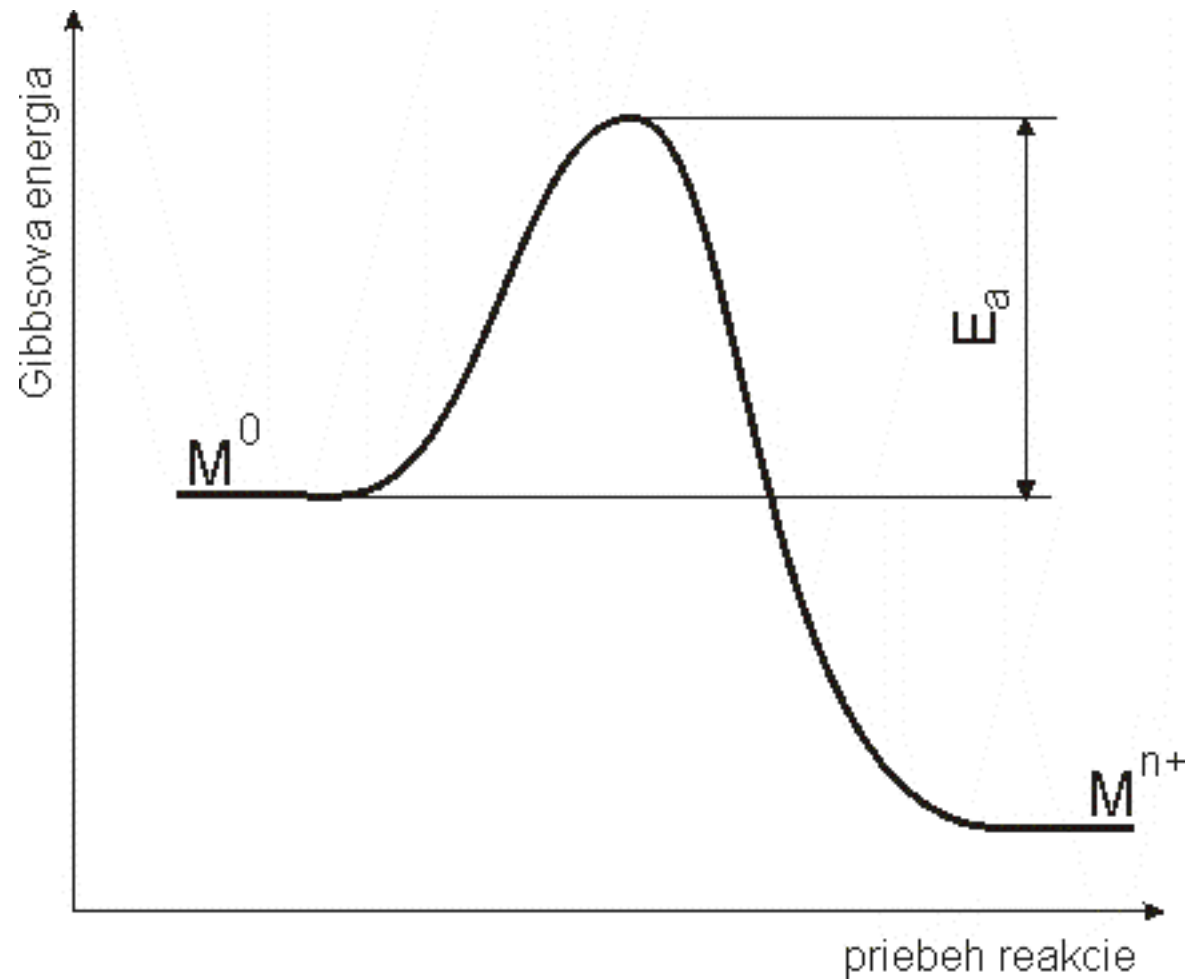
V najjednoduchšom prípade:



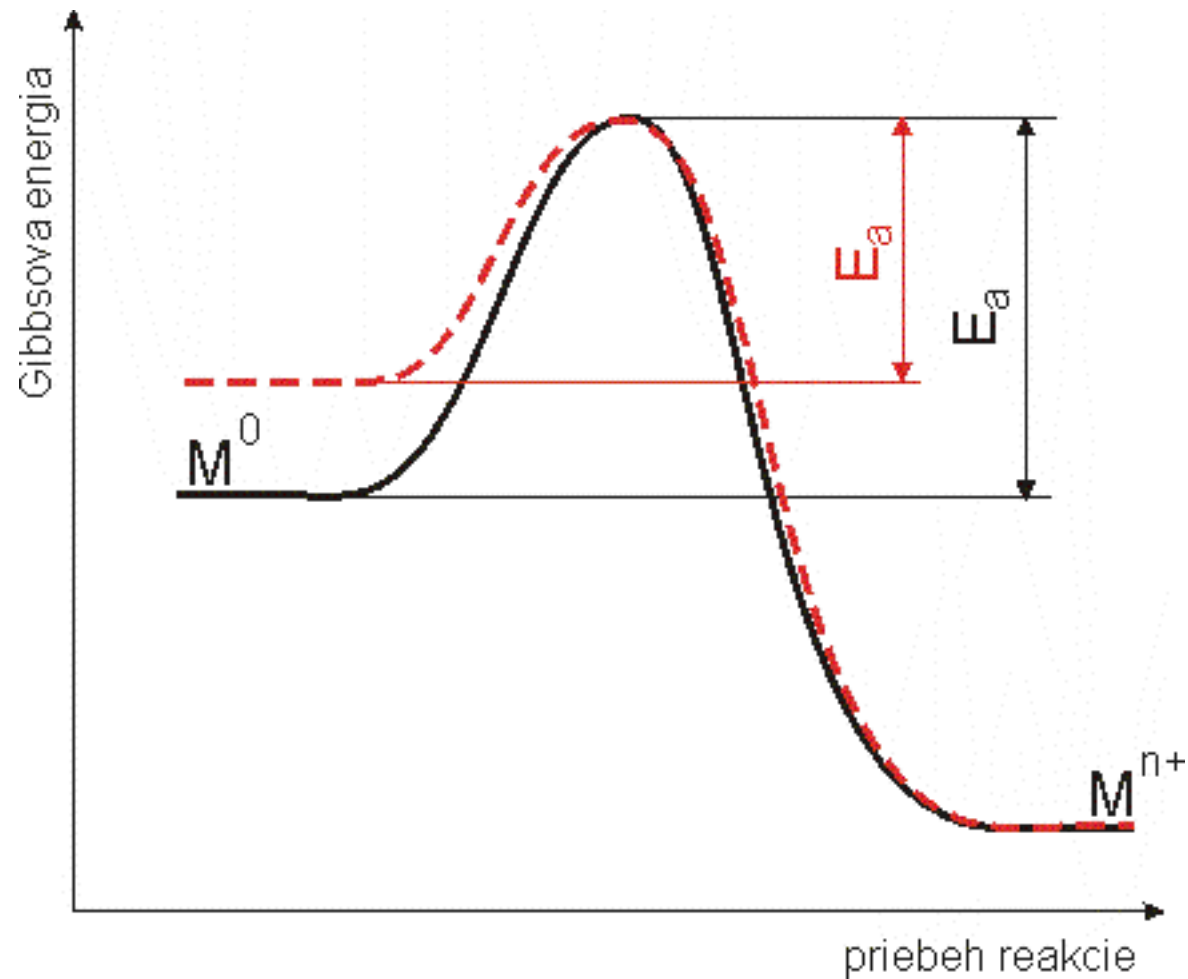
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\overset{=1}{a_{M^0}}}{a_{M^{n+}}}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{1}{a_{M^{n+}}}$$

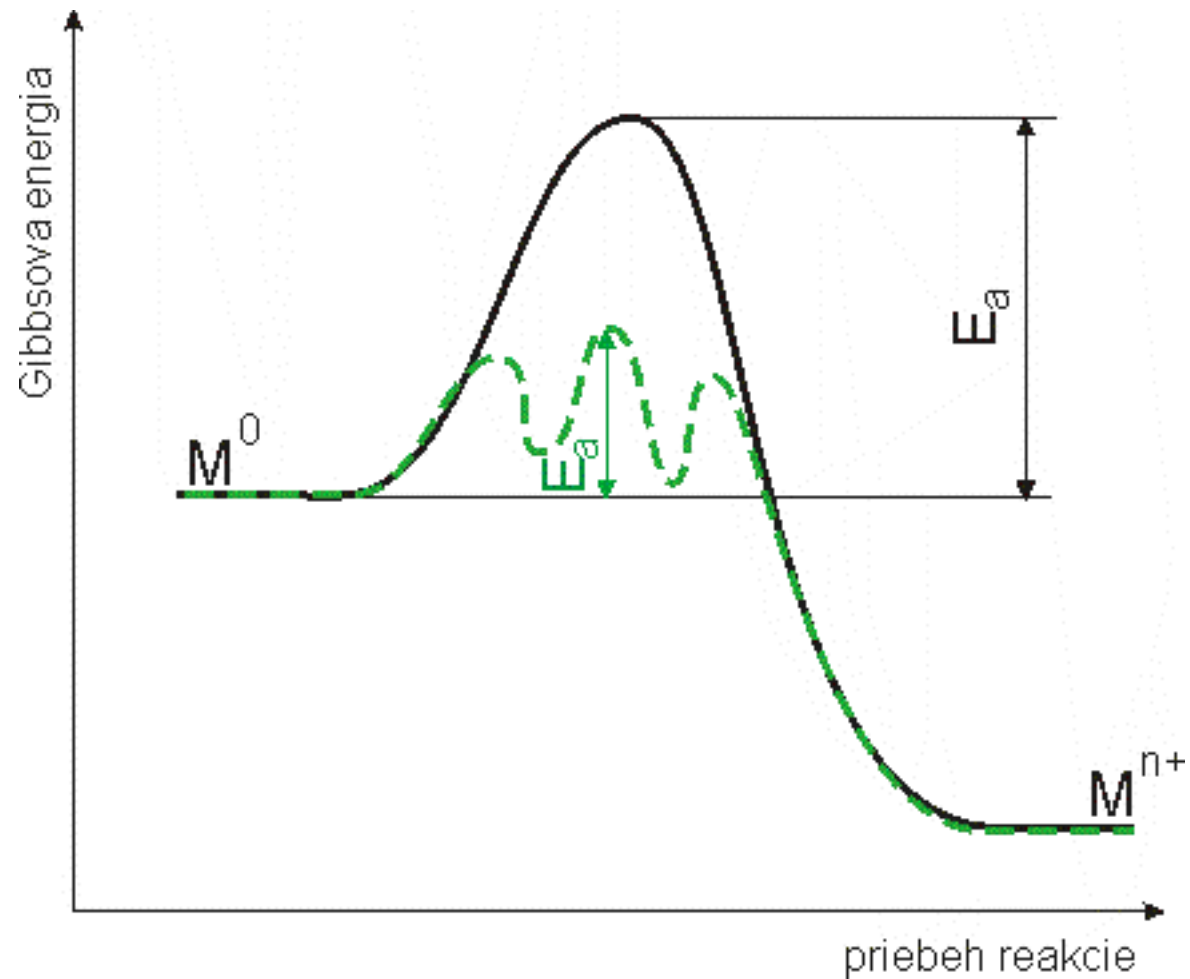
# Termodynamika korózie



# Termodynamika korózie



# Termodynamika korózie



# Elektródový potenciál

Medzi kovom a elektrolytom vzniká potenciálový skok. Keďže ide o interakciu dvoch sústav s rôznou energiou, vzniká snaha po vyrovnaní potenciálov – reakcia medzi kovom a elektrolytom výmenou nábojov.

Práca vykonávaná vratným elektrickým článkom pri konštantnej teplote a tlaku:

$$w = - \Delta G$$

V elektricky vodivom prostredí dochádza k premiestňovaniu valenčných elektrónov a je vykonávaná elektrická práca

$$w = n.F.E$$

$$\Delta G = - n.F.E$$



# Elektródový potenciál

Dosadením

$$\Delta G = - n.F.E$$

$$\Delta G^0 = - n.F.E^0$$

Do Nernstovej-Petersovej rovnice

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Gamma$$

Dostaneme

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \Gamma$$

# Elektródový potenciál

V najjednoduchšom prípade:



bude v rovnovážnom stave ( $\Delta G = 0$ )

$$E_r = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{M^{n+}}}$$

pre potenciál povrchu elektródy „E“

$$E - E_r = \eta$$

Pri  $\eta > 0$  ( $E > E_r$ ) prebieha oxidácia, kov prácu vykonáva (koroduje)

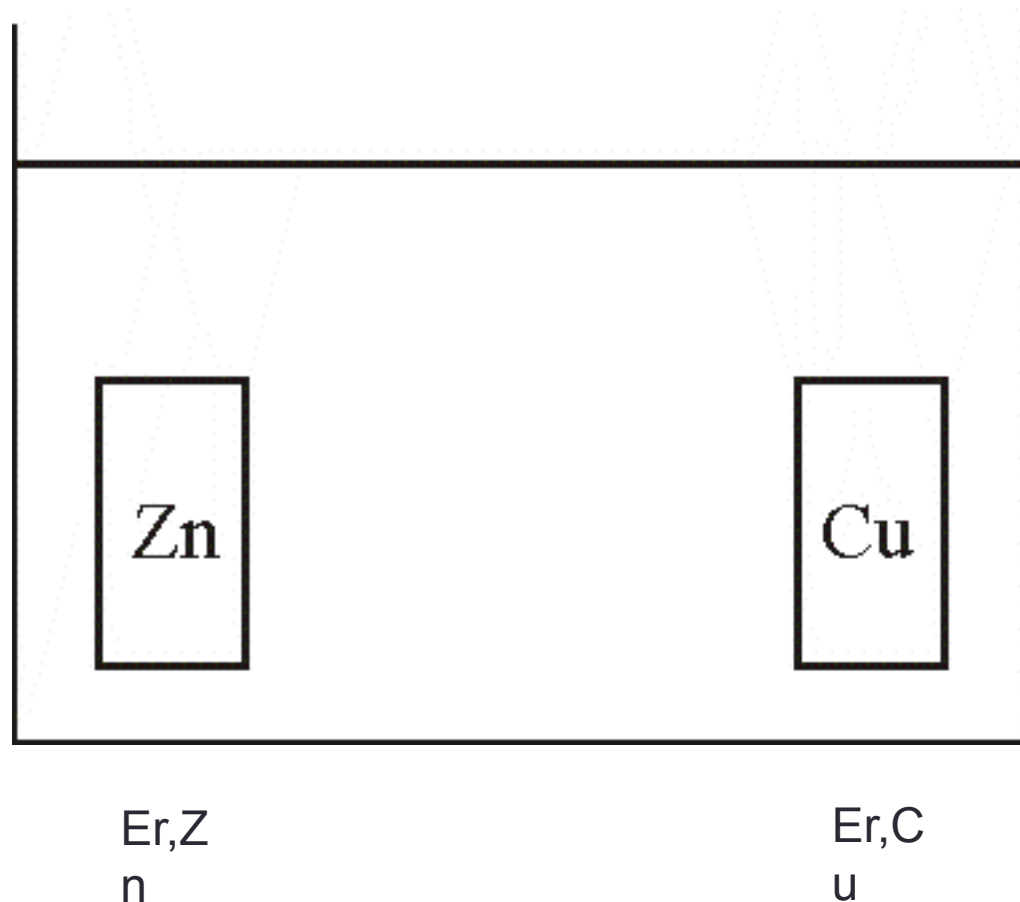
Pri  $\eta < 0$  ( $E < E_r$ ) prebieha redukcia, kov prácu prijíma

# Elektródový potenciál

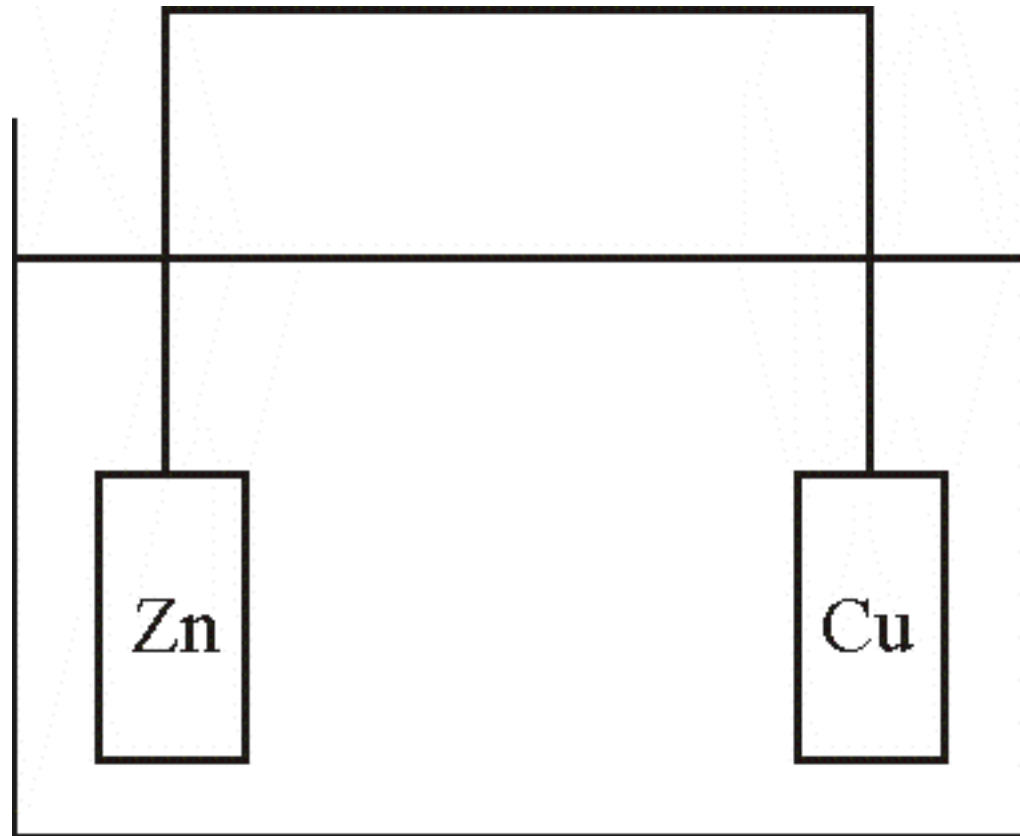
Prepätie na elektróde je potrebné na to, aby sústavou prechádzal prúd. Je spôsobené pomalosťou niektorého z čiastkových dejov pri prenose náboja z elektródy do roztoku alebo naopak:

- Prenosové (spôsobené priebehom prenosu náboja cez medzifázové rozhranie, pri elektrochemických procesoch sa uplatňuje vždy)
- Koncentračné (spôsobené pomalým transportom elektroaktívnych látok z objemu elektrolytu k medzifázovému rozhraniu)
- Reakčné (spôsobené pomalým priebehom chemickej reakcie pred resp. po elektródovej reakcii – napríklad disociácia slabých kyselín pre vznik redukovateľného kationu vodíka)
- Kryštalizačné (spôsobené pomalým zabudovávaním atómov do povrchu elektródy – iba pri katódovom deji pri redukcii kovových iónov)

# Elektrochemická korózia



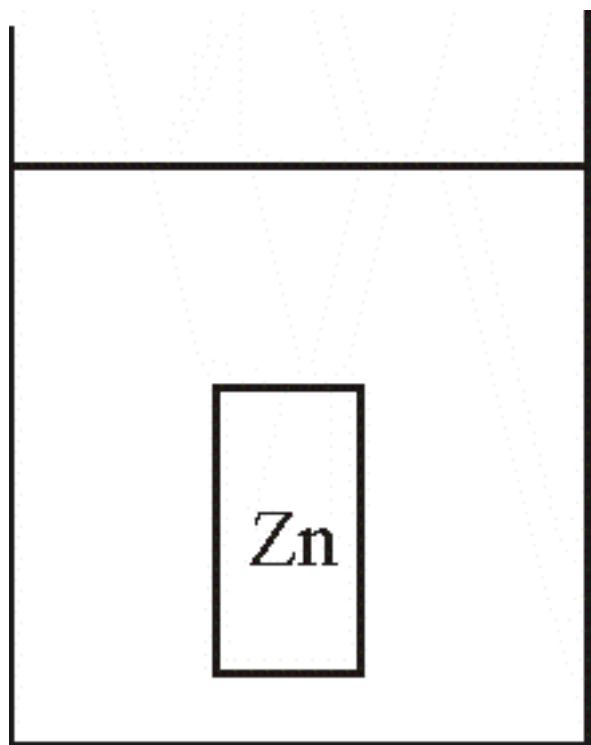
# Elektrochemická korózia



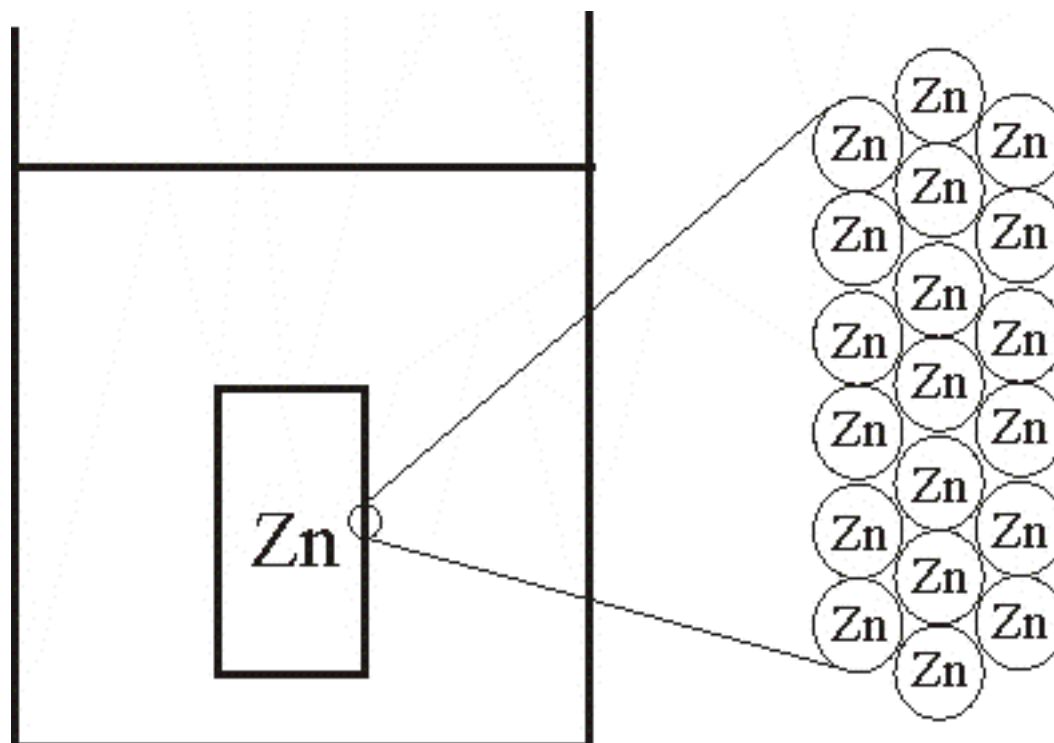
$E > E_{r,Zn}$

$E < E_{r,Cu}$

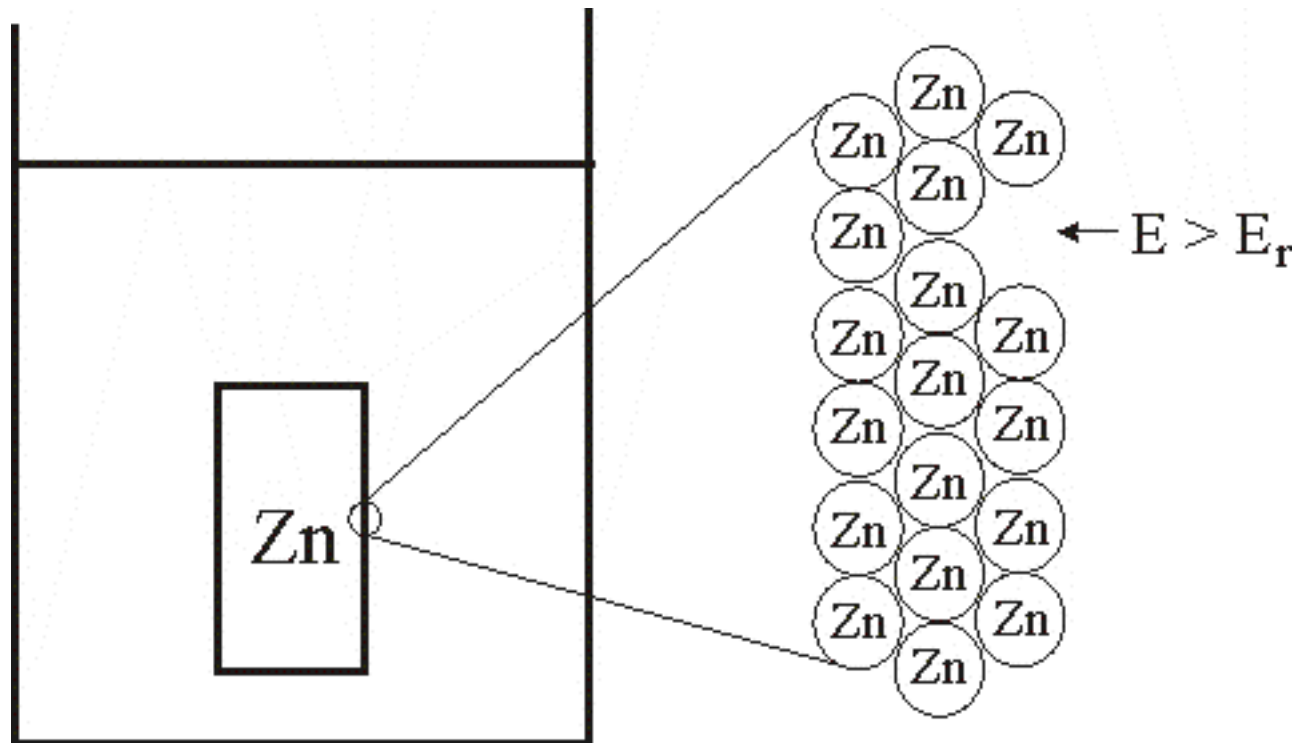
# Elektrochemická korózia



# Elektrochemická korózia

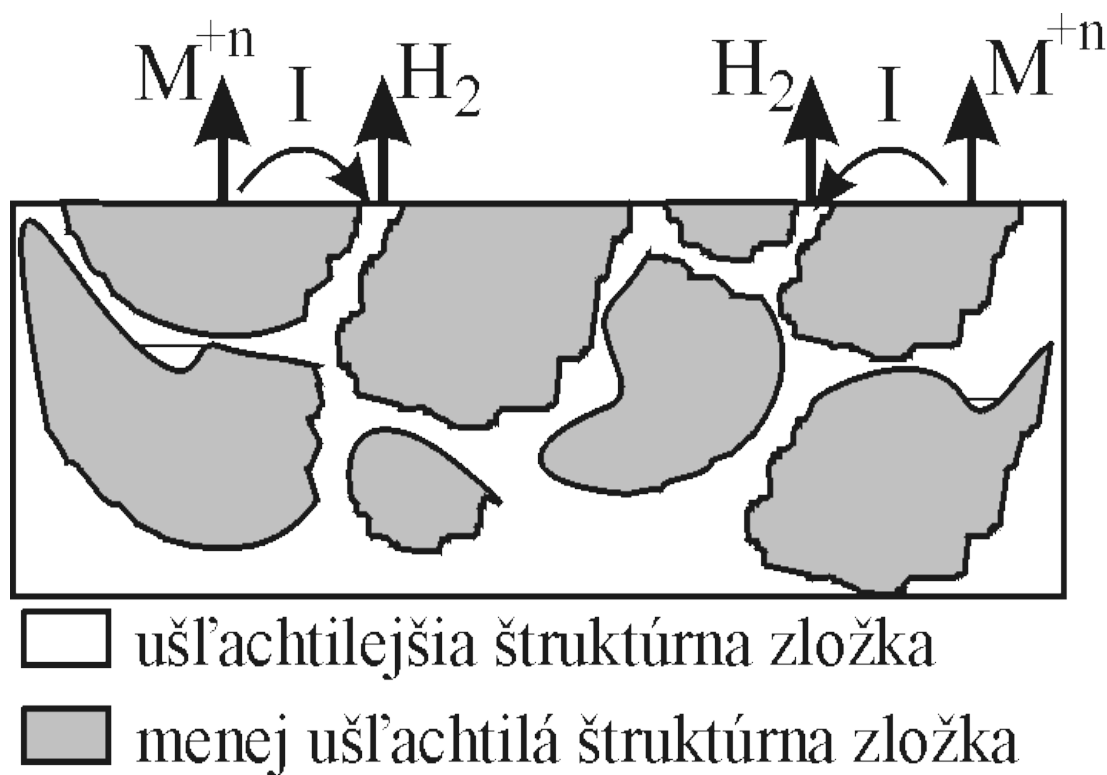


# Elektrochemická korózia

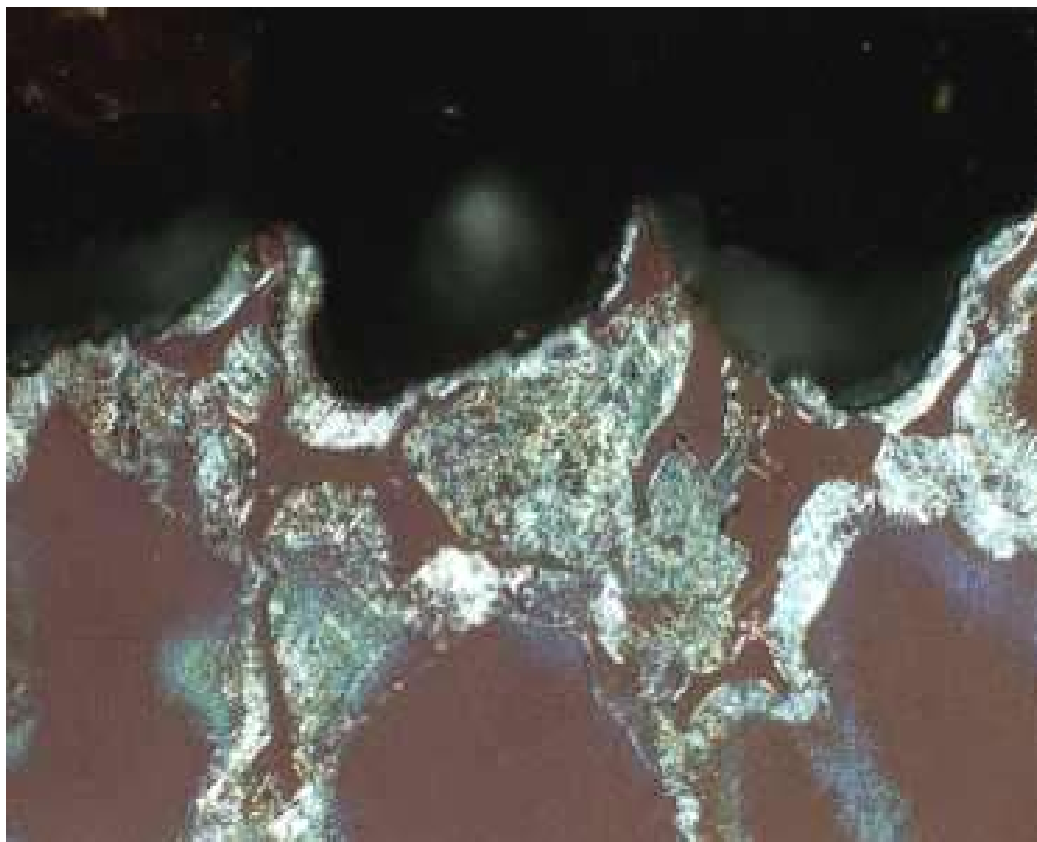




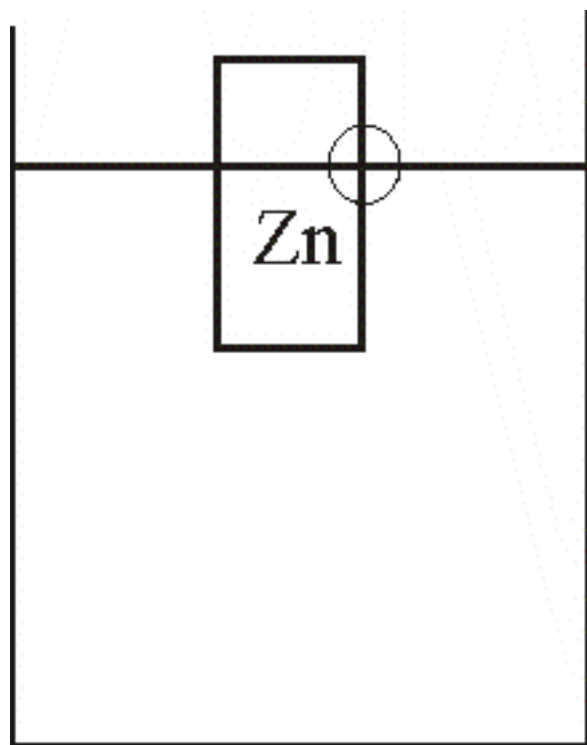
# Elektrochemická korózia



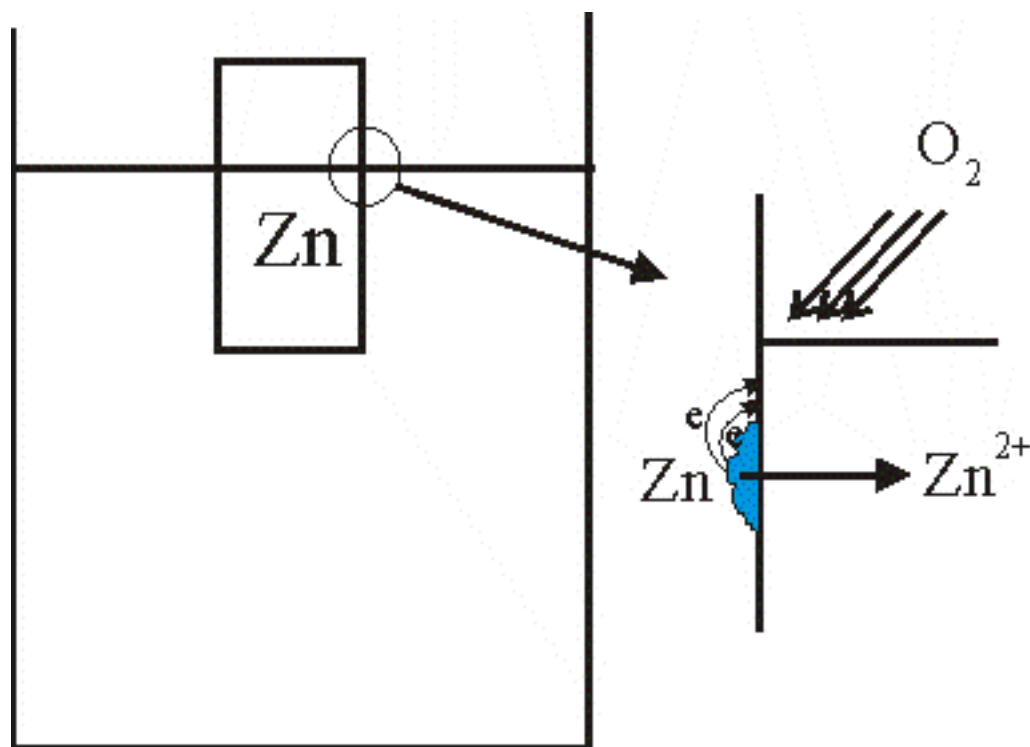
# Elektrochemická korózia



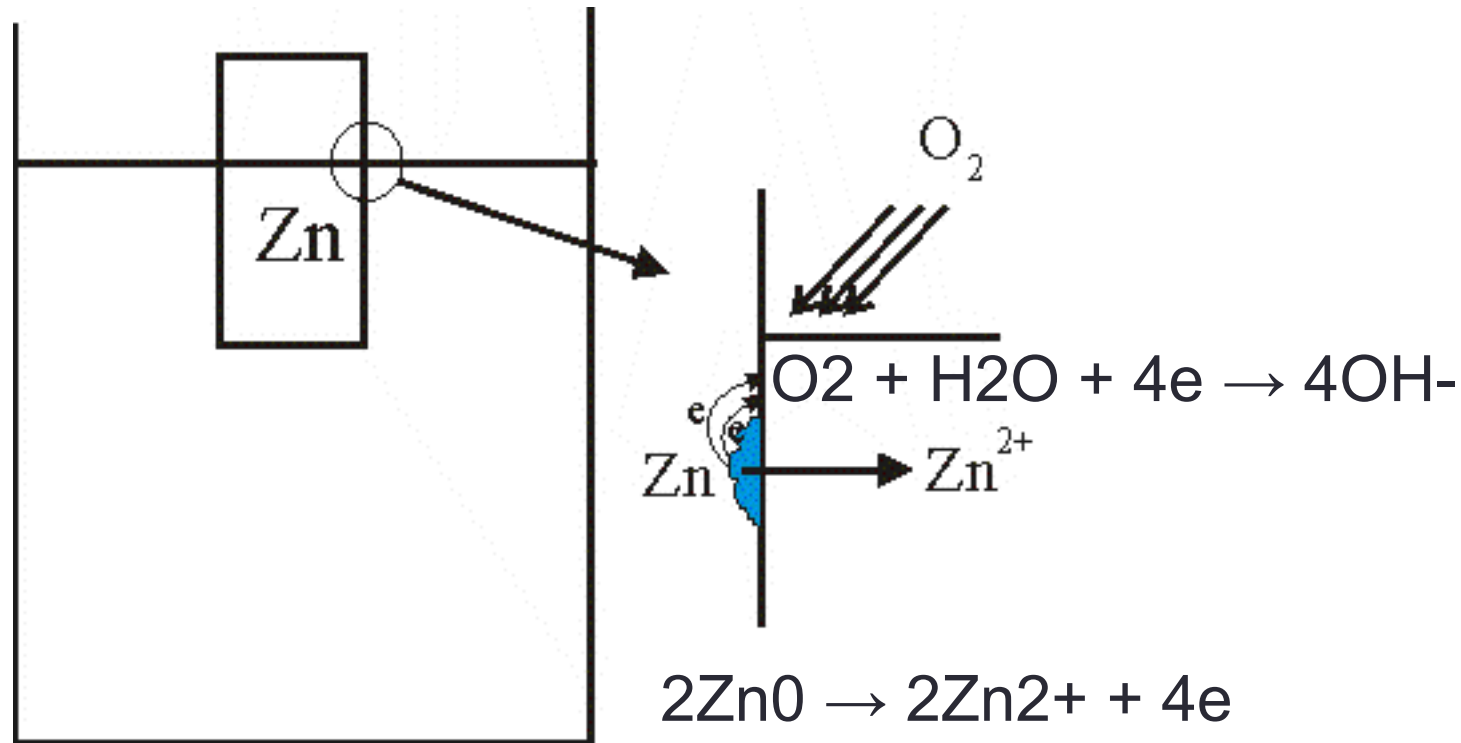
# Elektrochemická korózia



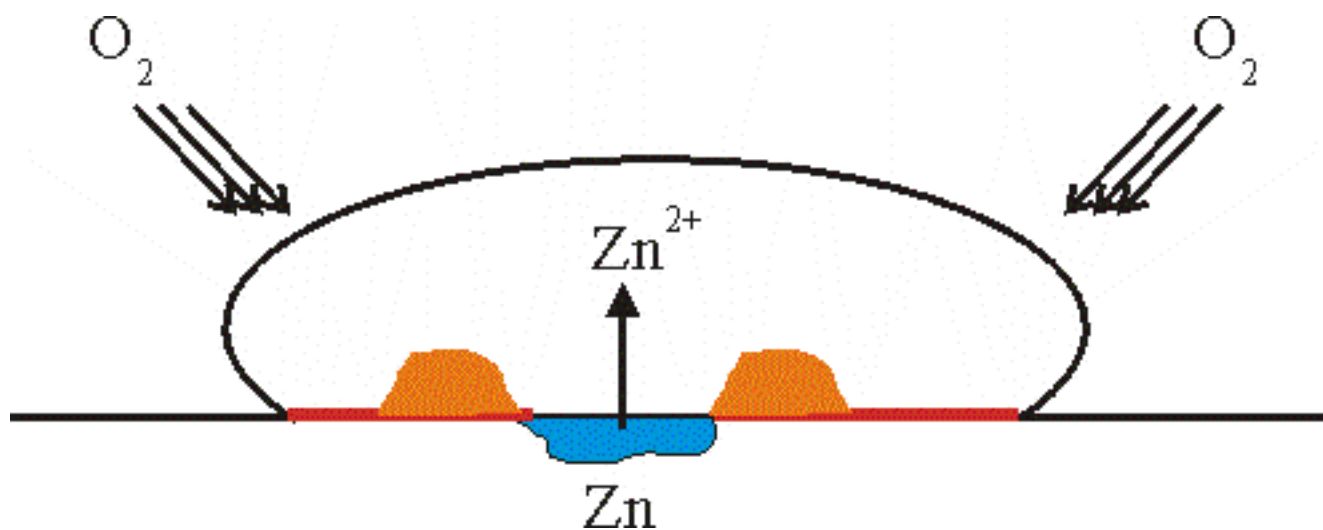
# Elektrochemická korózia



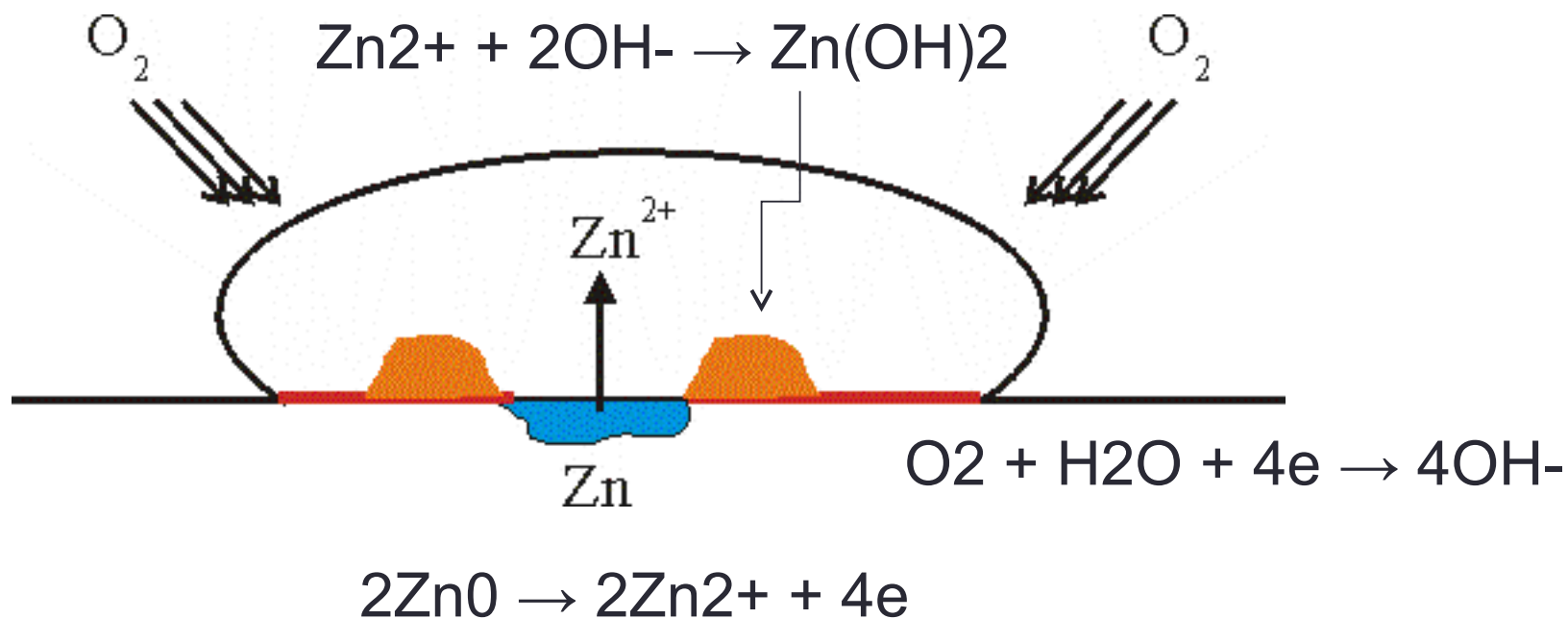
# Elektrochemická korózia



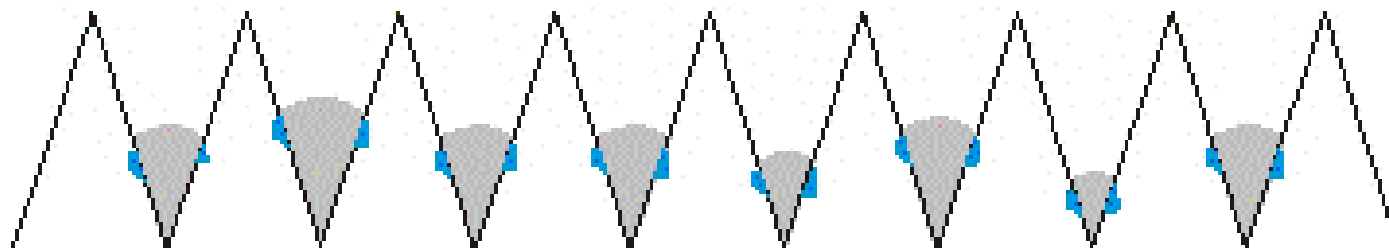
# Elektrochemická korózia



# Elektrochemická korózia

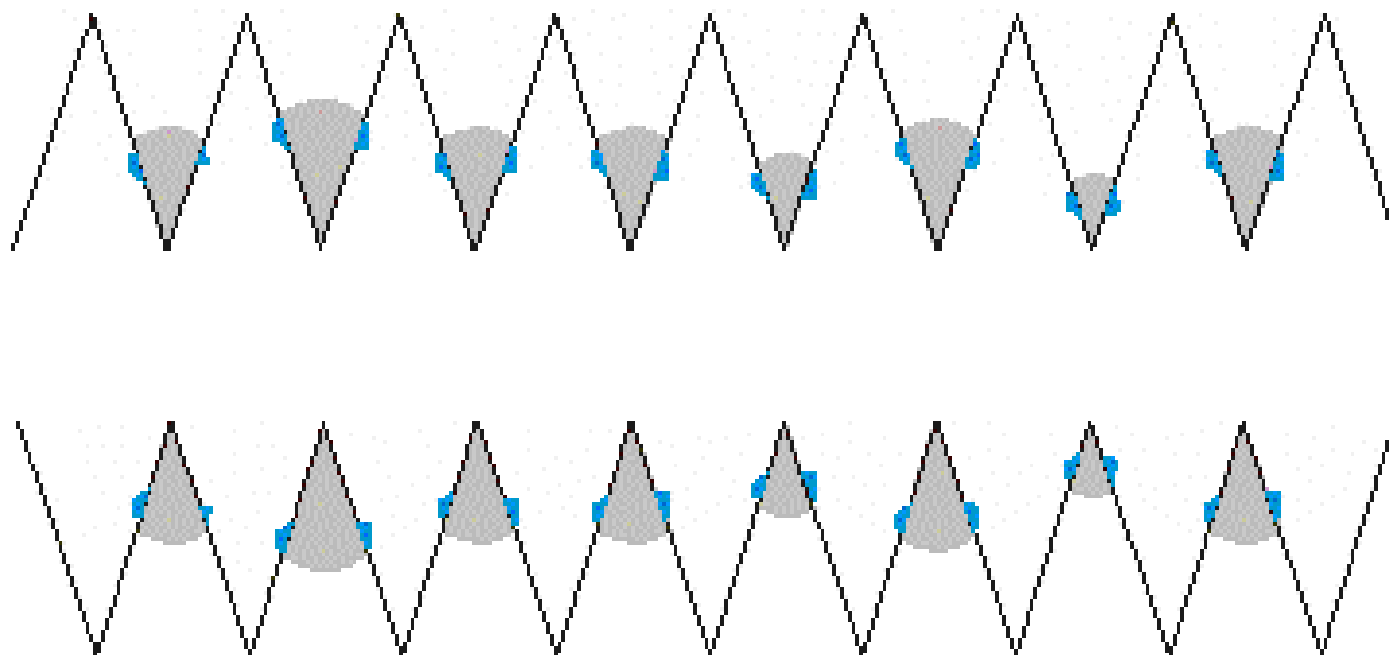


# Elektrochemická korózia





# Elektrochemická korózia



# Štandardný potenciál

$T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 101,3 \text{ kPa}$ ,  $a_{M^{n+}}=1$



$$E_r = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{\underbrace{a_{M^{n+}}}_{=1}}$$

$$E_r = E_0 = - \frac{\Delta G^0}{n.F} = - \frac{\mu_{M^0}^0 - \mu_{M^{n+}}^0}{n.F}$$

# Štandardný potenciál

Pt	☀	Pt <sup>2+</sup>	+1,6 V
Au	☀	Au <sup>3+</sup>	+1,38 V
Ag	☀	Ag <sup>+</sup>	+0,81 V
Cu	☀	Cu <sup>2+</sup>	+0,35 V
<hr/>			
Pb	☀	Pb <sup>2+</sup>	-0,13 V
Ni	☀	Ni <sup>2+</sup>	-0,25 V
Fe	☀	Fe <sup>2+</sup>	-0,44 V
Cr	☀	Cr <sup>3+</sup>	-0,51 V
Zn	☀	Zn <sup>2+</sup>	-0,76 V
Zr	☀	Zr <sup>4+</sup>	-1,53 V
Ti	☀	Ti <sup>2+</sup>	-1,63 V
Al	☀	Al <sup>3+</sup>	-1,69 V
Mg	☀	Mg <sup>2+</sup>	-2,37 V

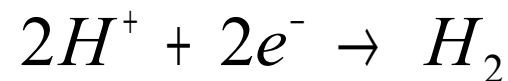
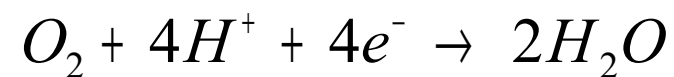
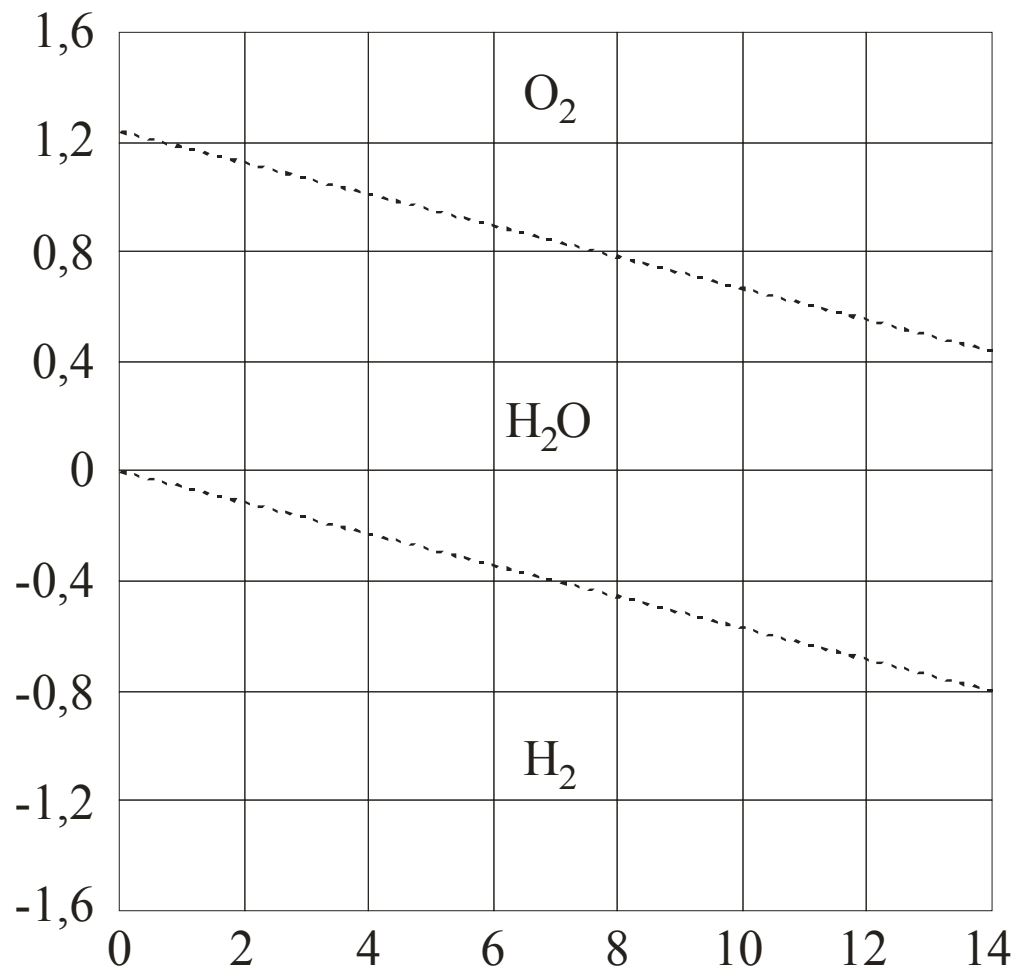
# Štandardný potenciál

$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2e$	+1,36 V
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	+1,23 V
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	+0,77 V
$4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	+0,40 V
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$	0,00 V
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83 V

# E – pH (Pourbaix) diagramy

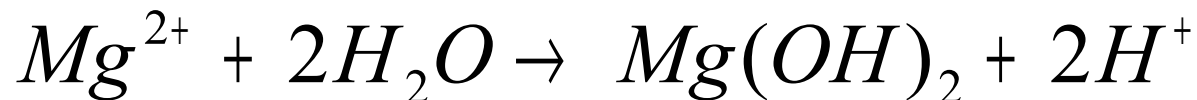
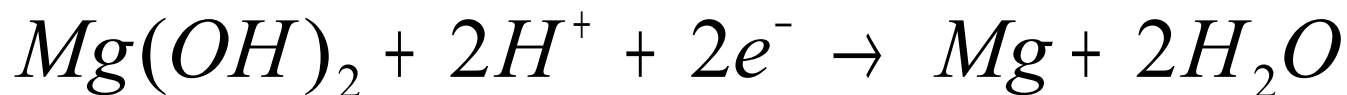
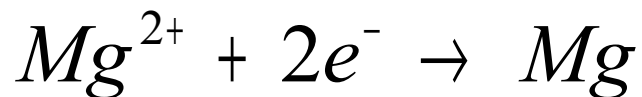
- mapujú podmienky rozpúšťania kovu (E) v závislosti od elektrochemického charakteru vodného prostredia (pH)
- hraničné línie v diagramoch oddeľujú stabilitu jednotlivých fáz, sú odvodené z Nernstovej-Petersovej rovnice
- poskytujú informácie o reakciách a splodinách po dosiahnutí termodynamickej rovnováhy vo vode
- pre využitie v praxi sú v nich vyznačené oblasti imunity, aktivity a pasivity

# E – pH (Pourbaix) diagramy

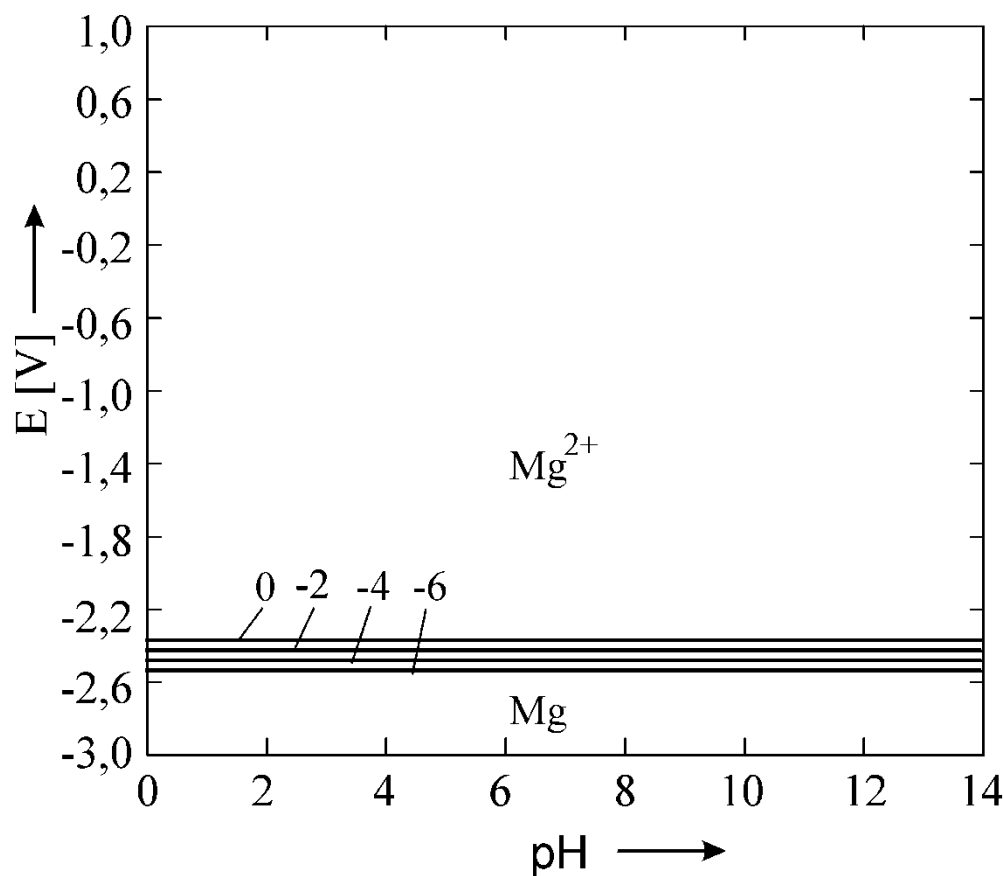
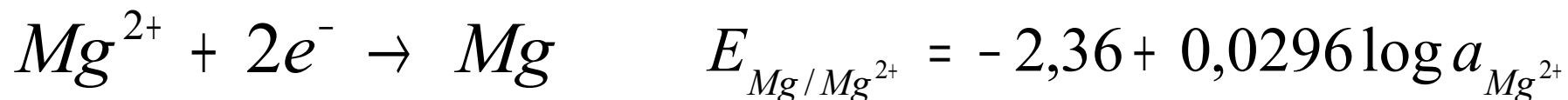


# E – pH diagramy – Mg/H<sub>2</sub>O

- pri konštrukcii E-pH diagramov je potrebné zobrať do úvahy všetky možné formy, v ktorých sa daný kov môže vyskytovať pri podmienkach, pre ktoré je E-pH diagram konštruovaný (teplota, tlak, rozsah pH a E).
- Pre horčík pri 25°C a 101,3 kPa v čistej vode sú typické formy: Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg<sup>2+</sup>



# E – pH diagramy – Mg/H<sub>2</sub>O



$$a_{\text{Mg}^{2+}} = 1 \Rightarrow E_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}} = -2,36$$

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-2} \Rightarrow E_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}} = -2,42$$

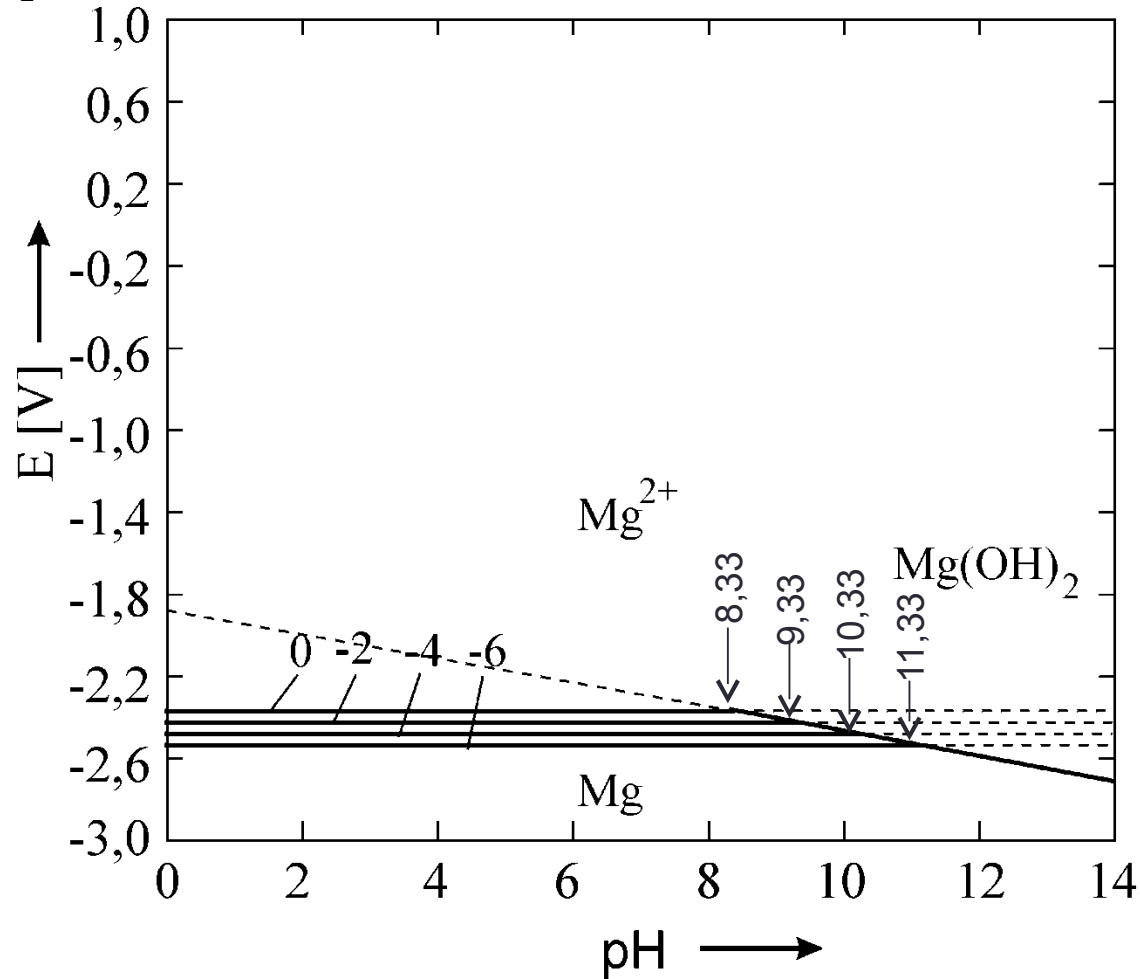
$$a_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-4} \Rightarrow E_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}} = -2,48$$

$$a_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-6} \Rightarrow E_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}} = -2,54$$

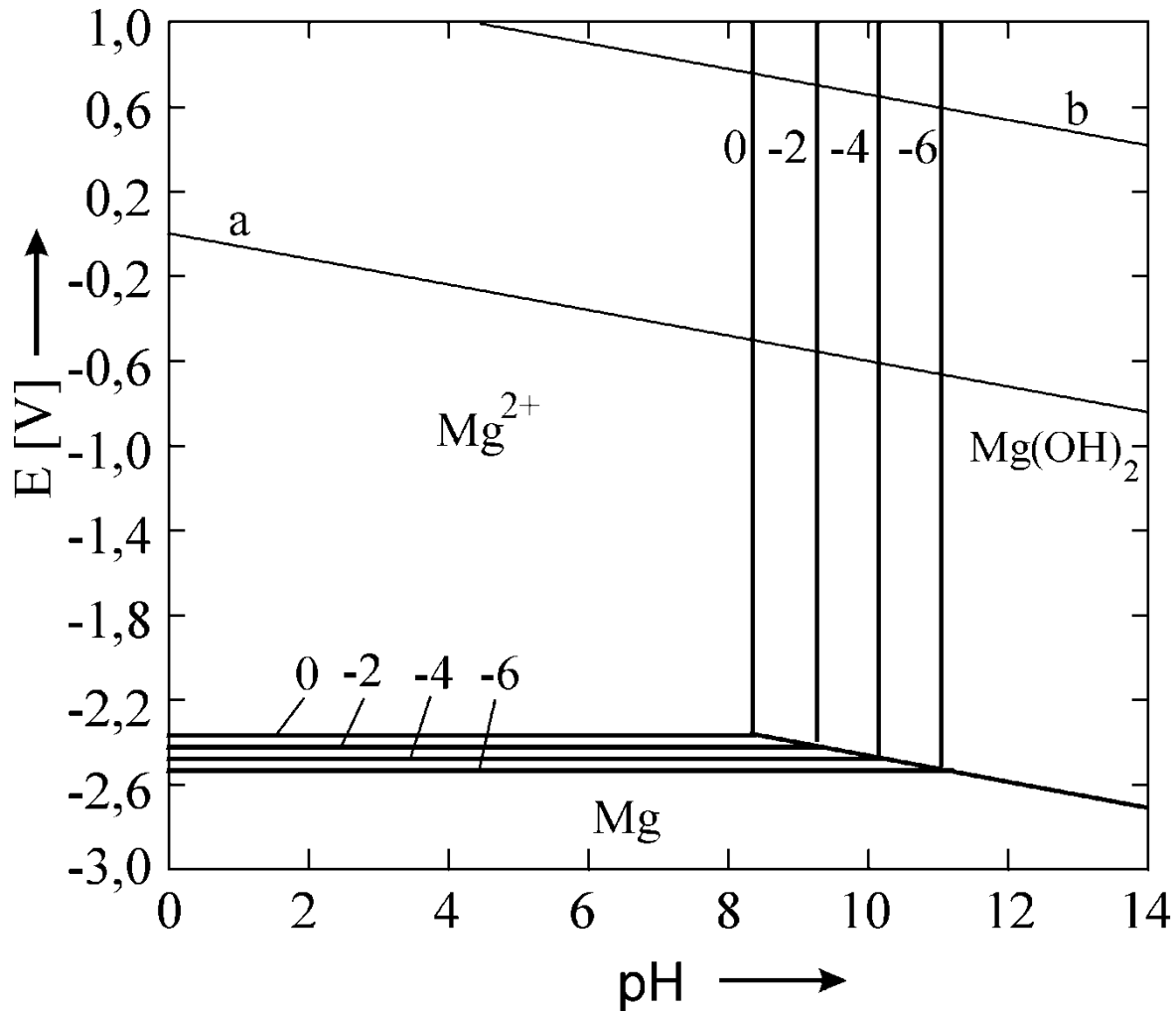


# E – pH diagramy – Mg/H<sub>2</sub>O

$$E_{\text{Mg}/\text{Mg}(\text{OH})_2} = -1,863 - 0,0591 \cdot \text{pH}$$

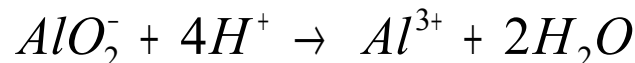
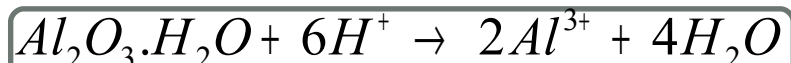
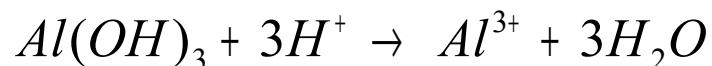
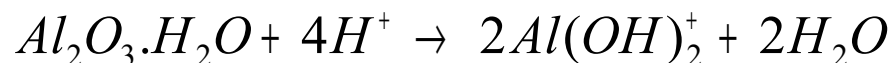
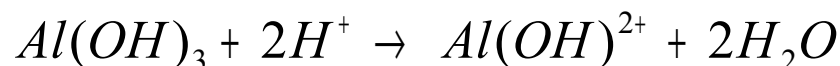
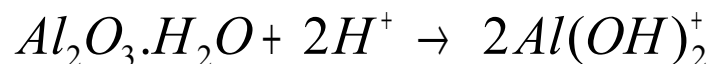
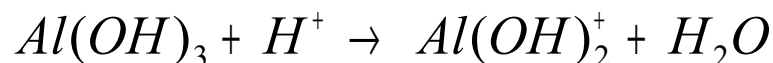
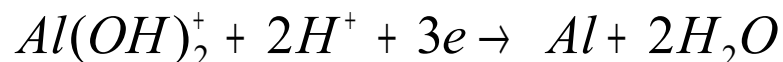
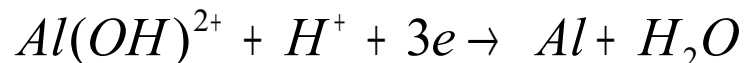
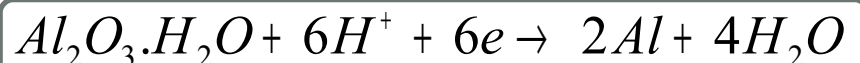
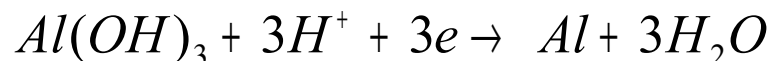


# E – pH diagramy – Mg/H<sub>2</sub>O

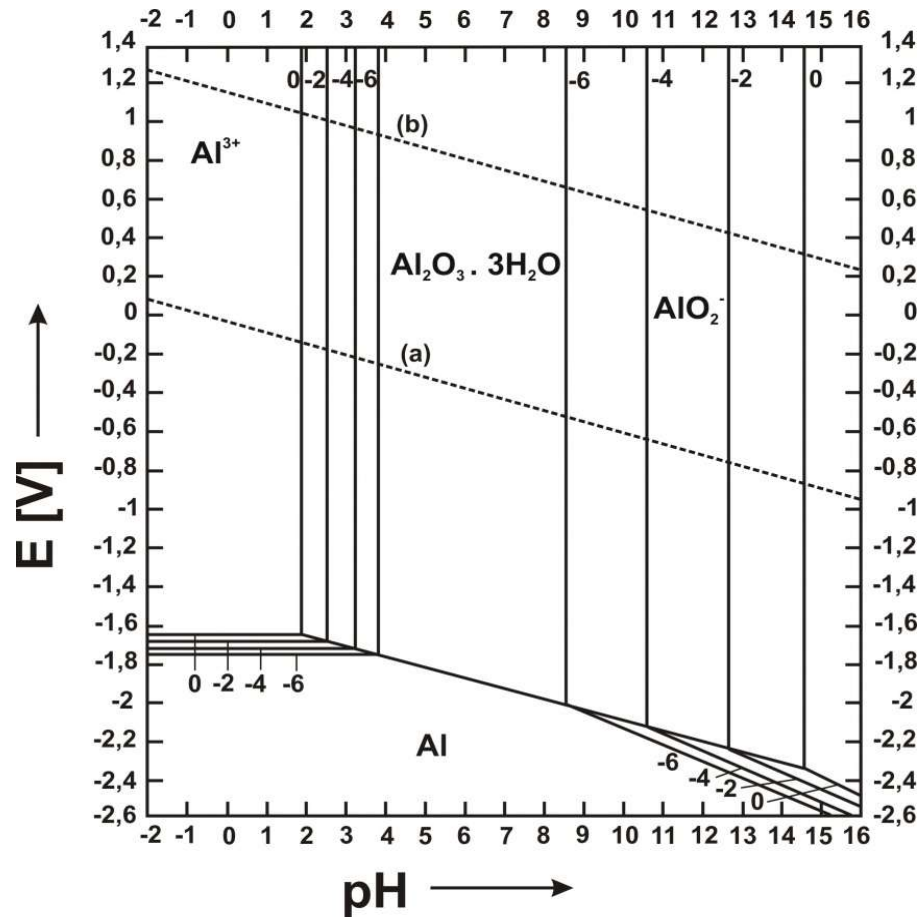


# E – pH diagramy – Al/H<sub>2</sub>O

- Pre hliník pri 25°C a 101,3 kPa v čistej vode sú typické formy: Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Al<sup>3+</sup> a možné reakcie:



# E – pH diagramy – Al/H<sub>2</sub>O

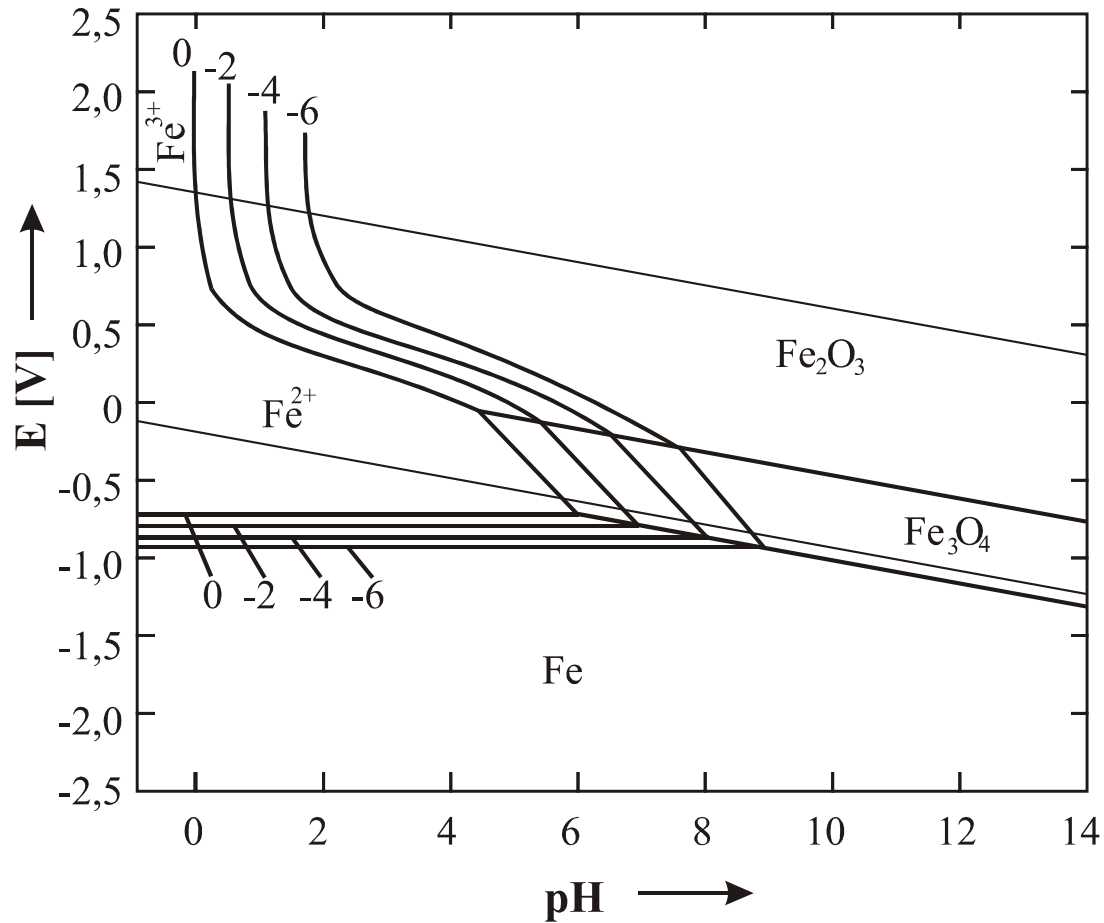


# E – pH diagramy – Fe/H<sub>2</sub>O

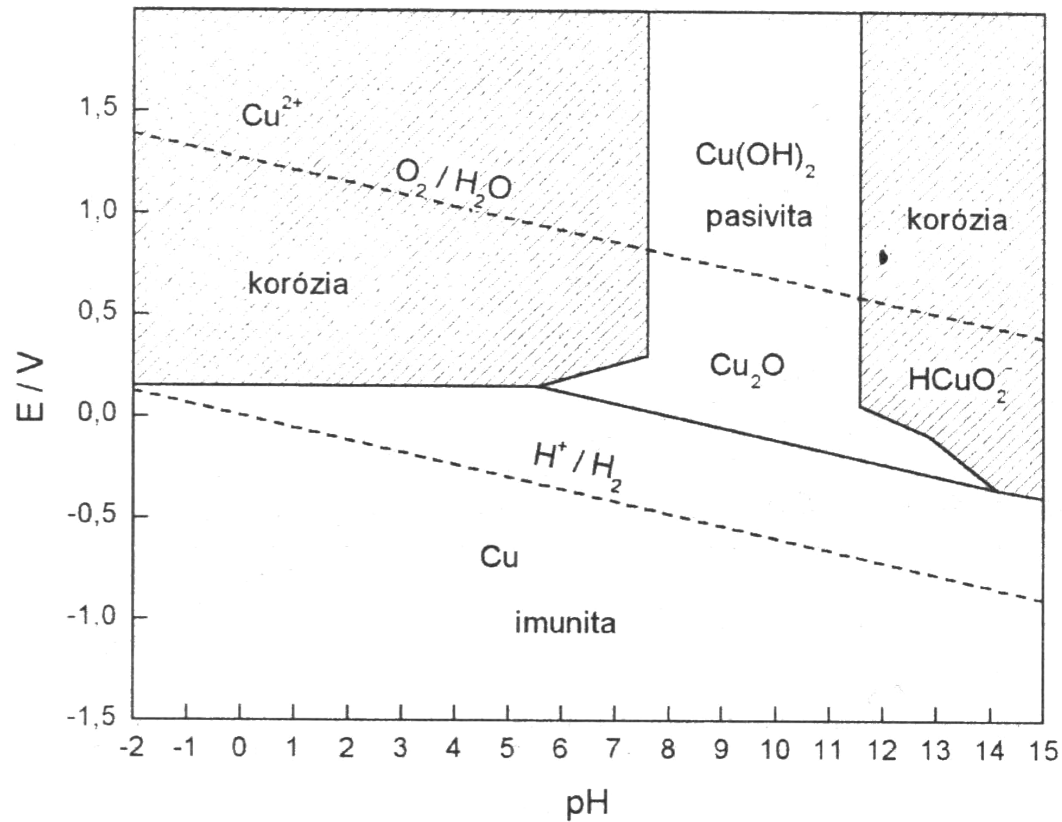
- Pre hliník pri 25°C a 101,3 kPa v čistej vode sú stabilné komponenty: Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> a možné (vybrané) reakcie:



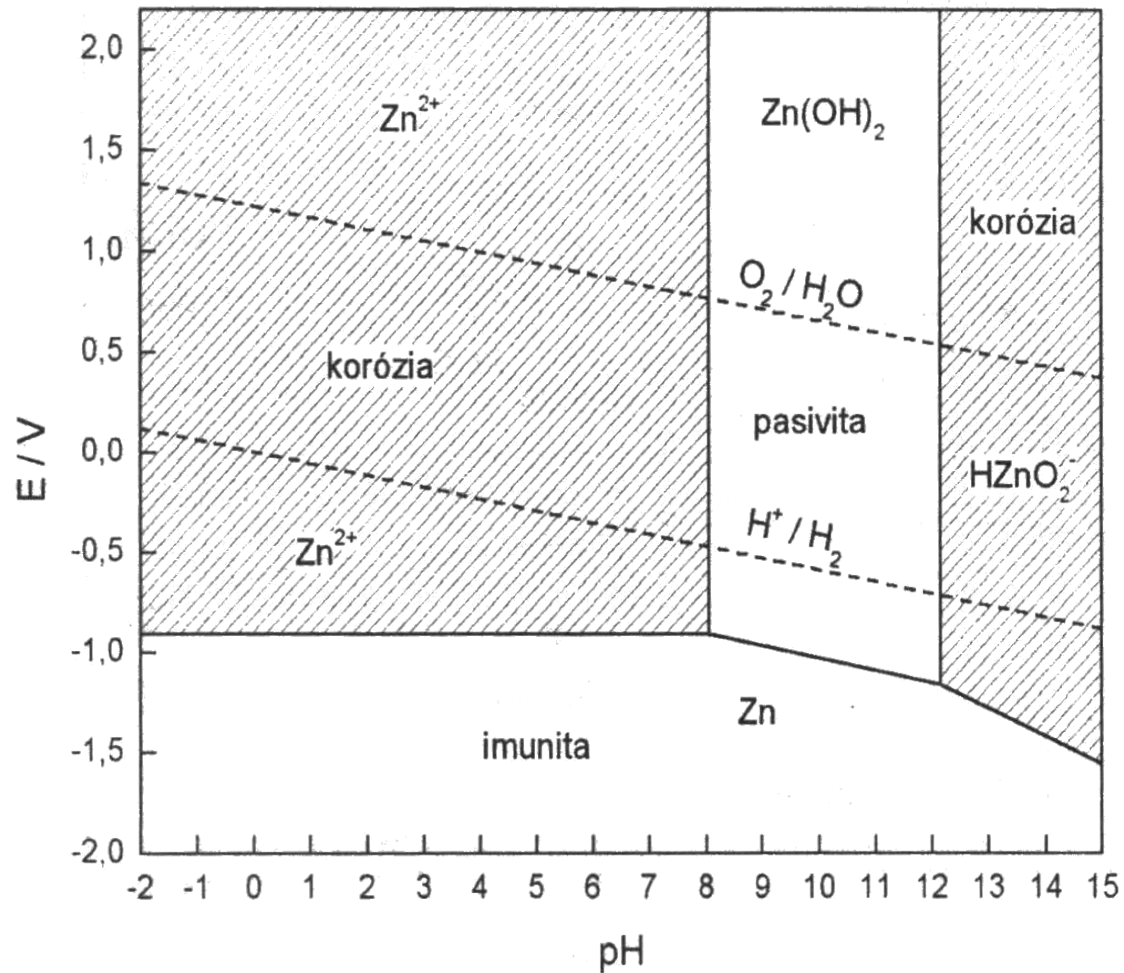
# E – pH diagramy – Fe/H<sub>2</sub>O



# E – pH diagramy – Cu/H<sub>2</sub>O

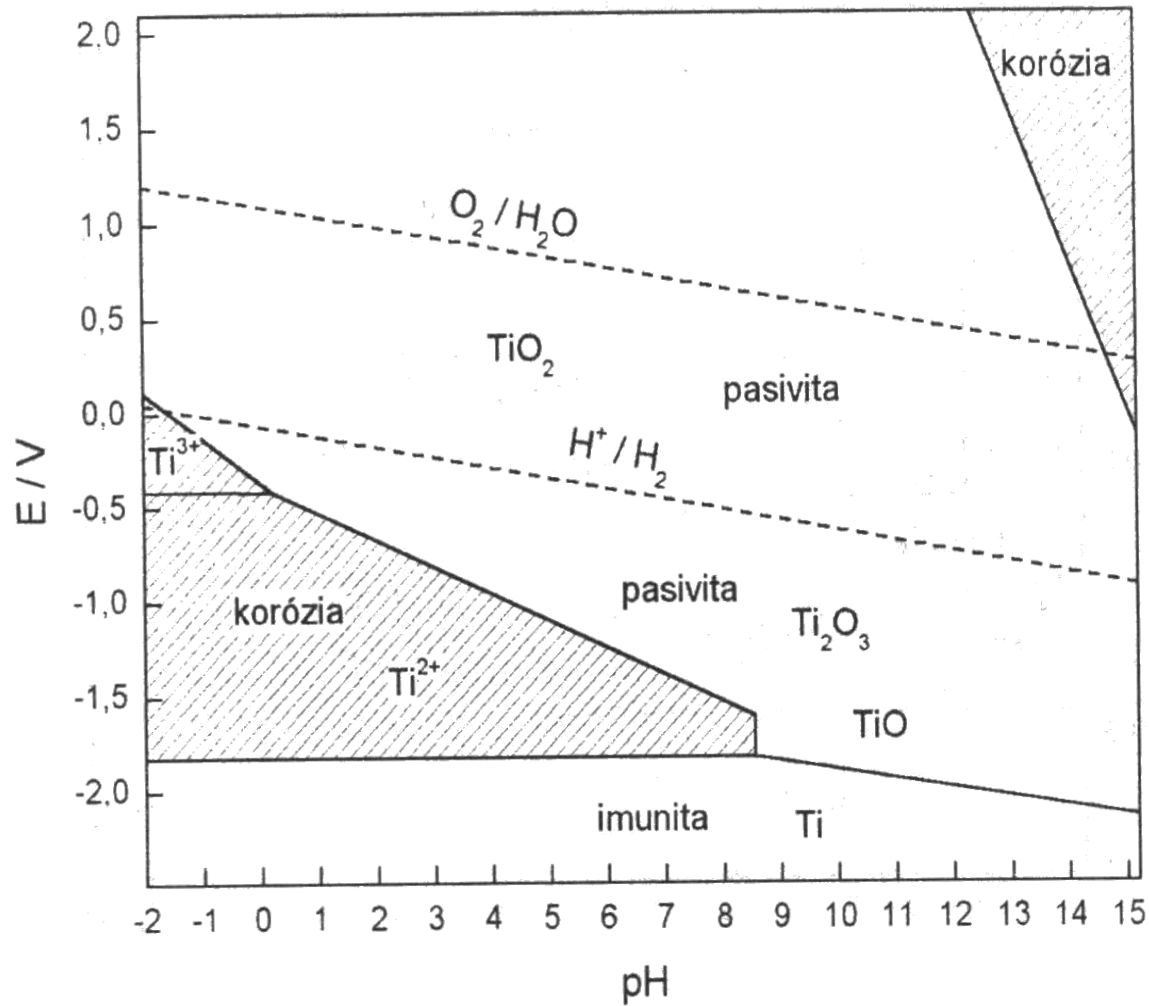


# E – pH diagramy – Zn/H<sub>2</sub>O

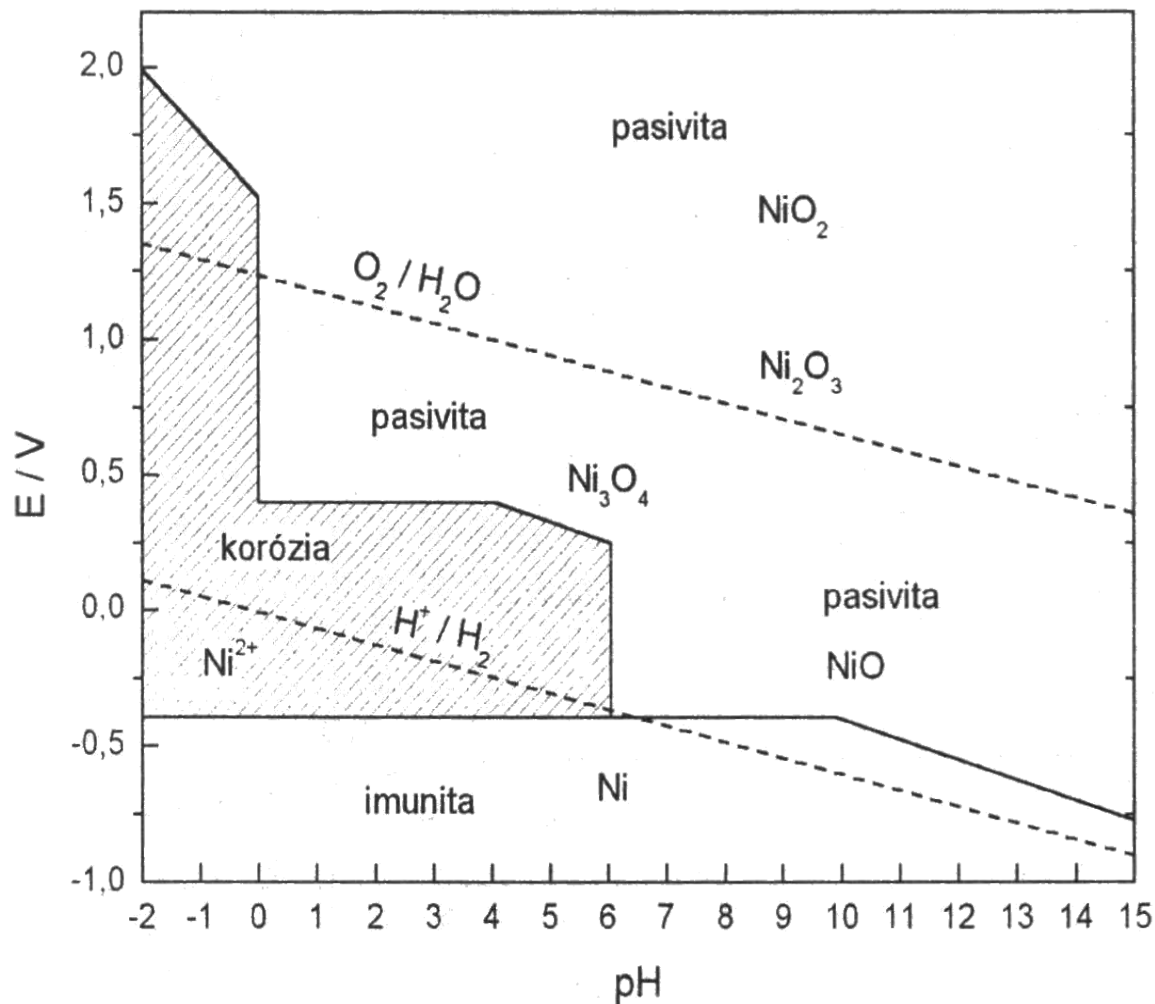




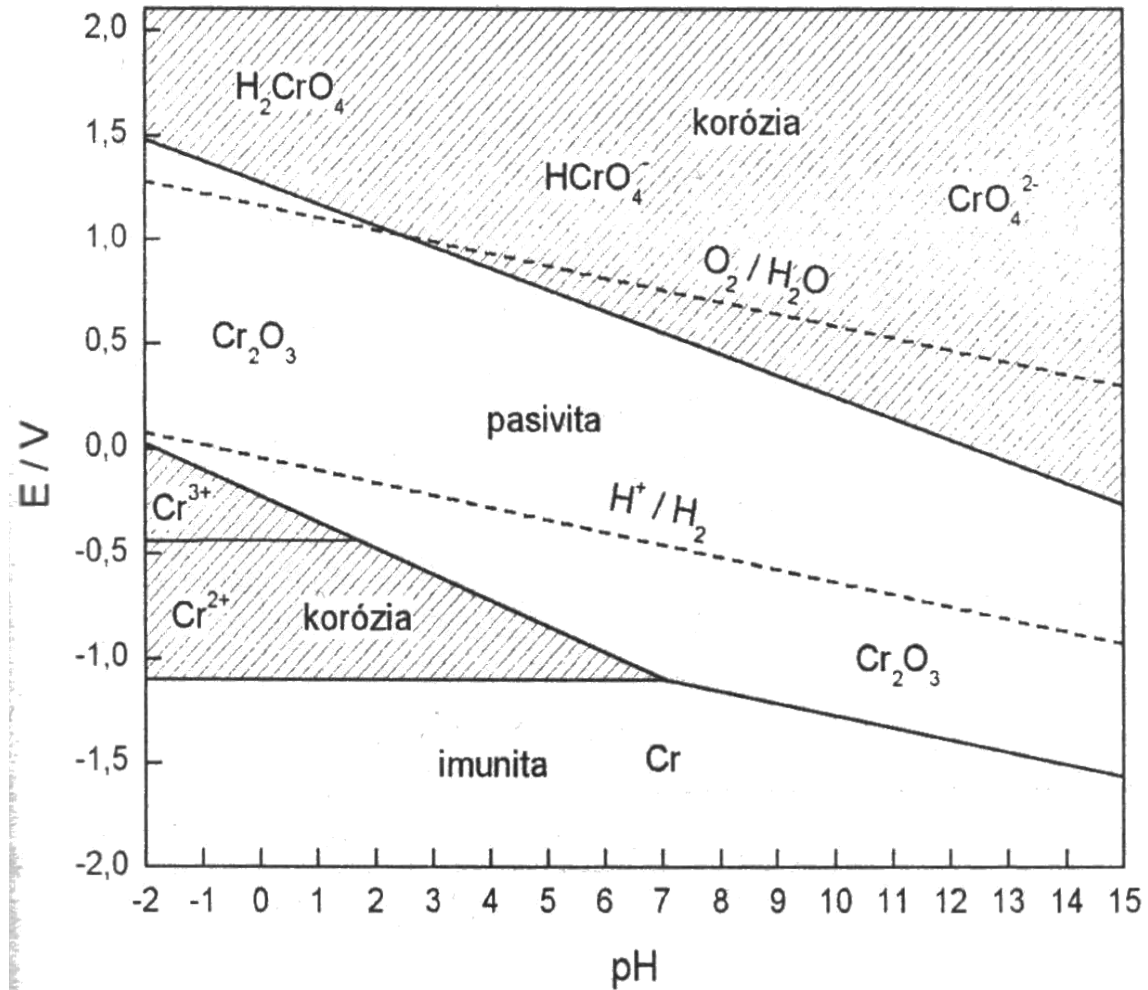
# E – pH diagramy – Ti/H<sub>2</sub>O



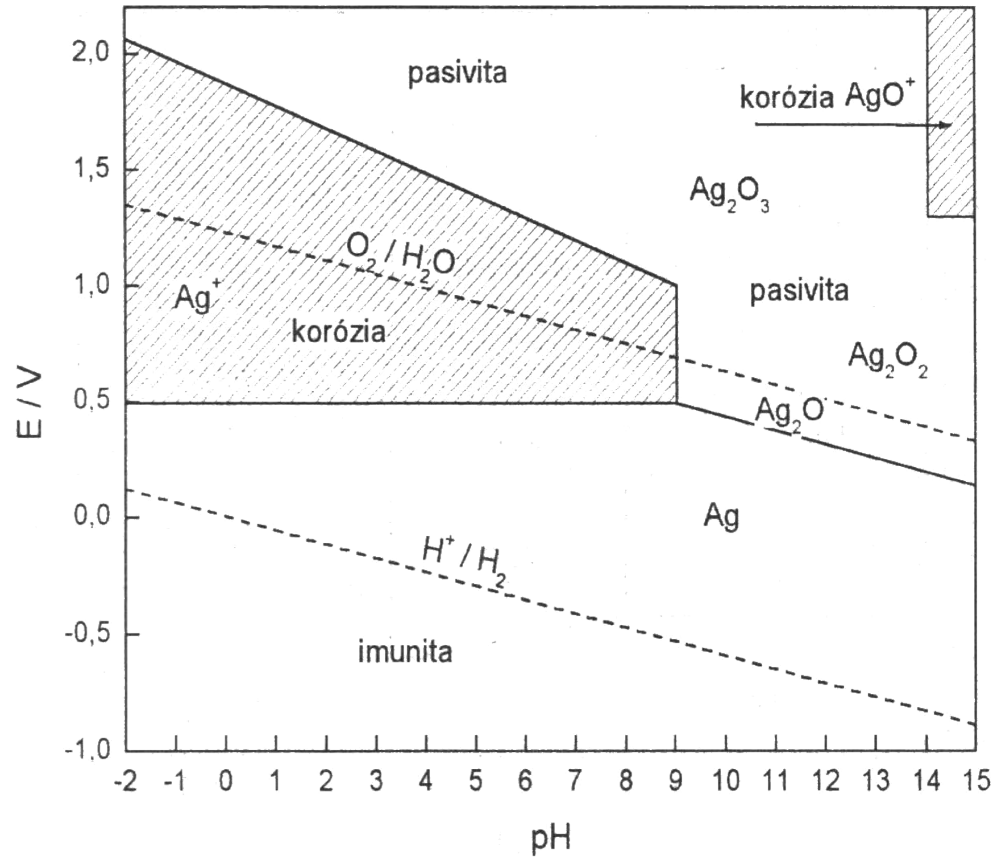
# E – pH diagramy – Ni/H<sub>2</sub>O



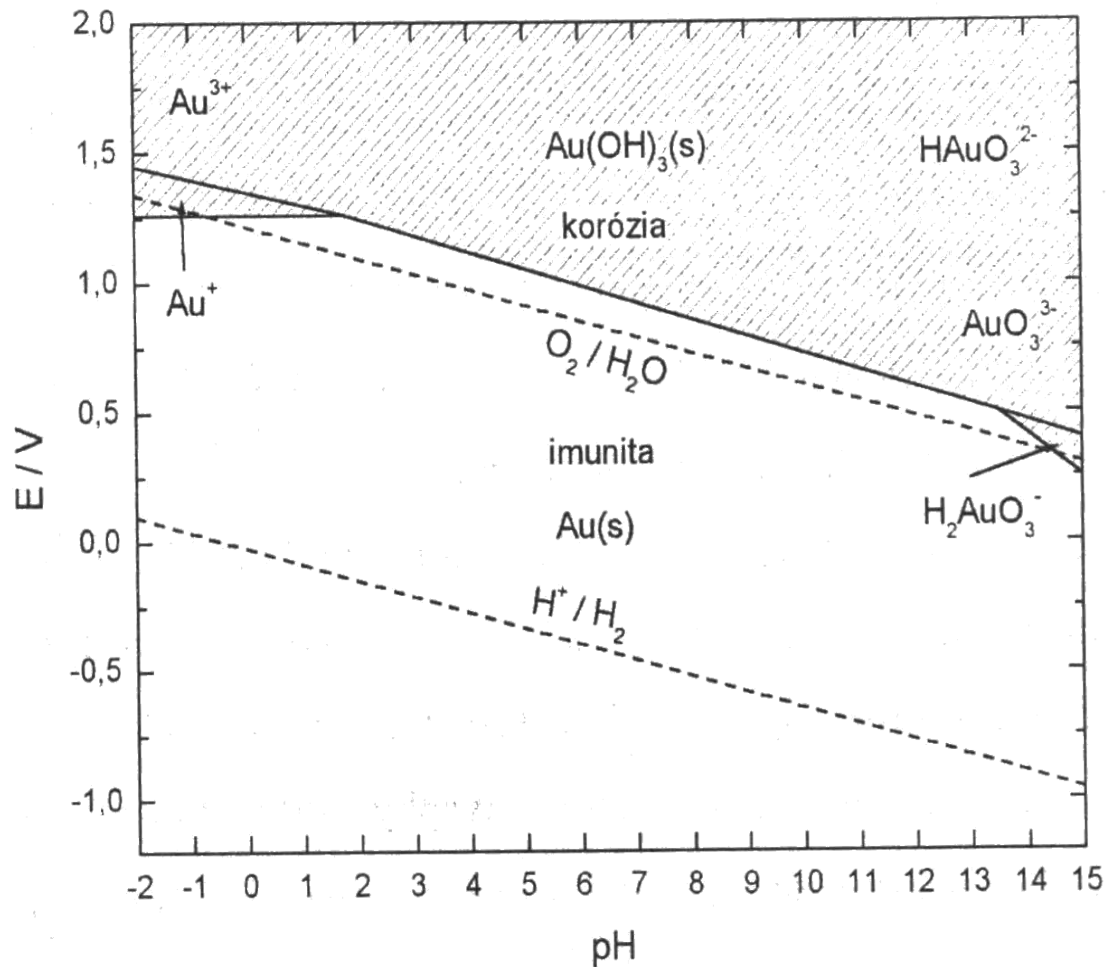
# E – pH diagramy – Cr/H<sub>2</sub>O



# E – pH diagramy – Ag/H<sub>2</sub>O



# E – pH diagramy – Au/H<sub>2</sub>O



# Kinetika korózných reakcií

- Pri koróznej (elektrochemickej) reakcii sa uvoľňujú a pohlcujú elektróny, čo znamená, že rýchlosť prúdenia elektrónov (elektrický prúd) je mierou rýchlosti prebiehajúcej reakcie.
- Rýchlosť korózie je daná rýchlosťou čiastkových dejov:
  - Transportných dejov (difúzia, migrácia, konvekcia)
  - Chemických reakcií
- Celkovú rýchlosť určuje **pomalší** z dejov.

# Kinetika korózných reakcií

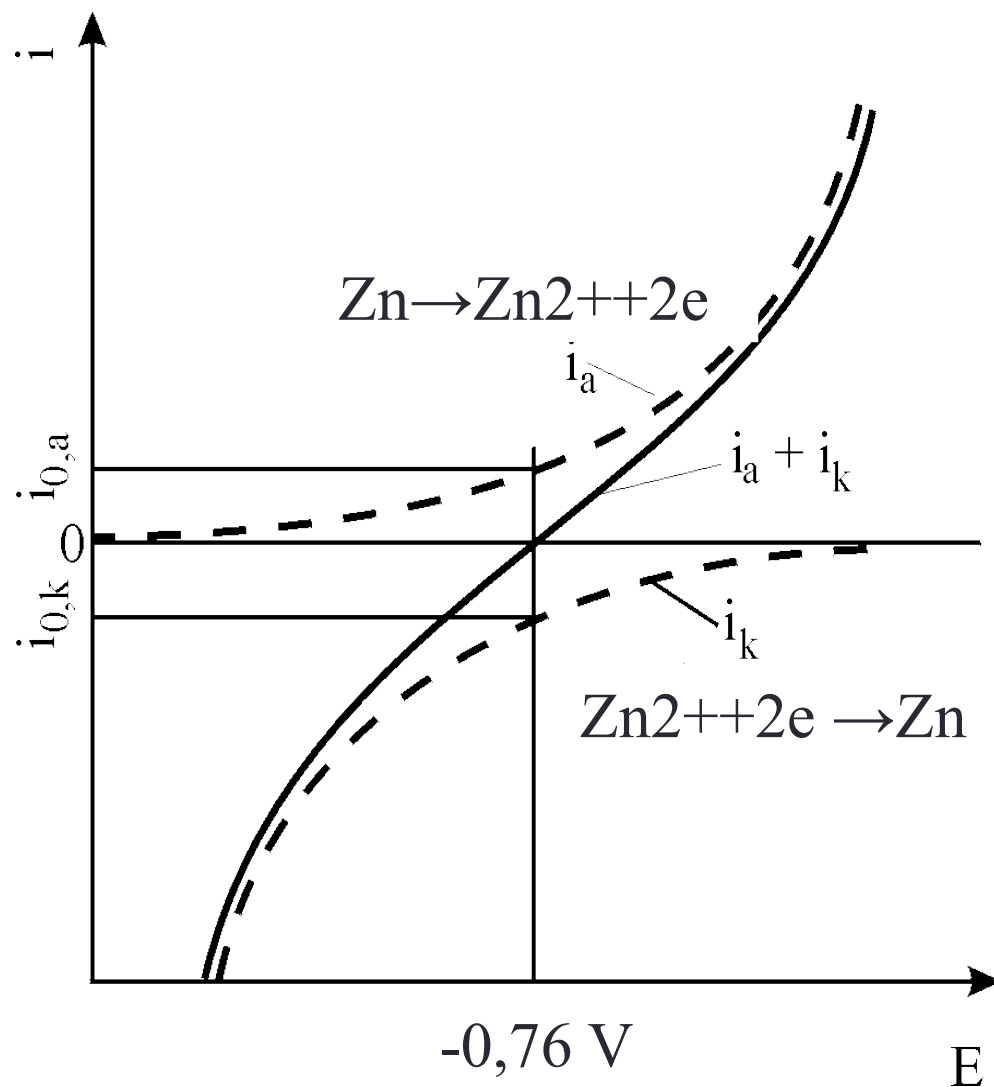
- Množstvo premenenej látky:

$$m = \frac{M}{nF} Q = \frac{M}{nF} I \tau \quad [g]$$

- Rýchlosť korózie:

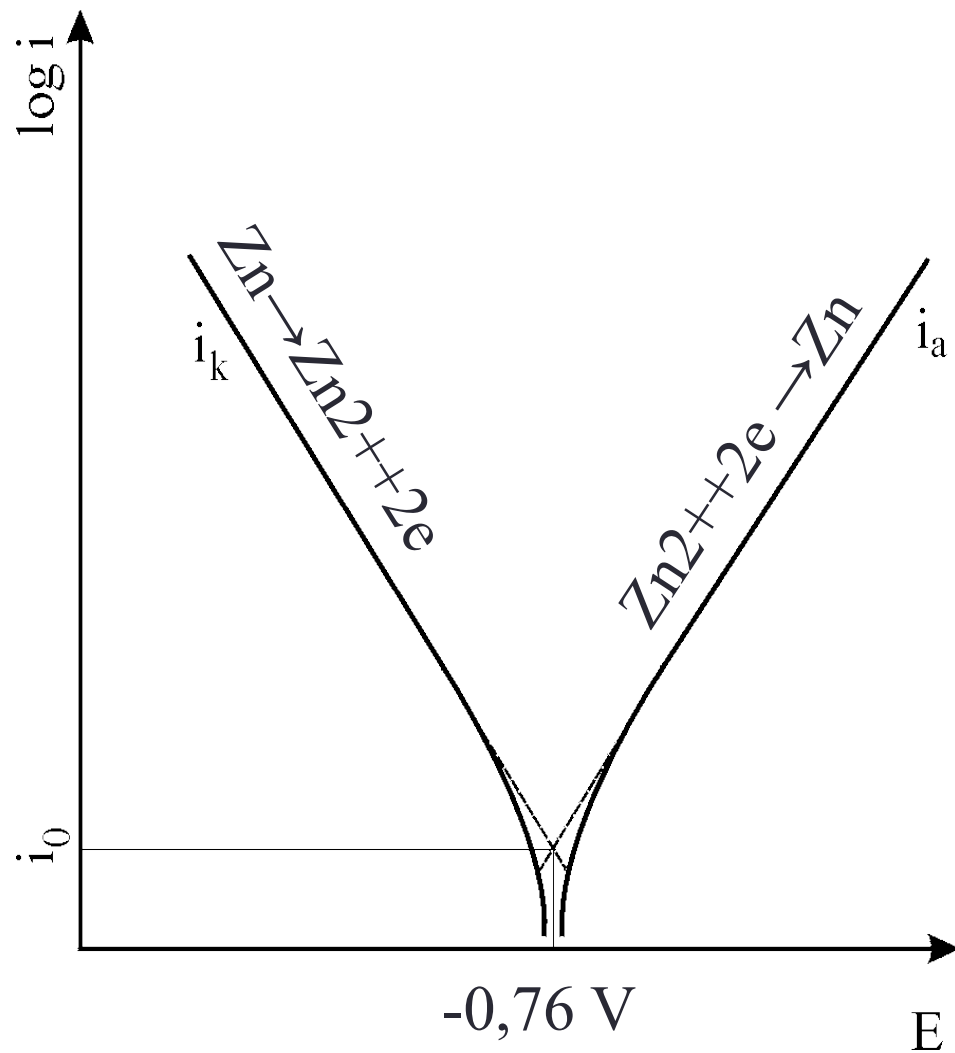
$$r = \frac{m}{S \tau} = \frac{iM}{nF} \quad [g.m^{-2}.s^{-1}]$$

# Kinetika korózných reakcií

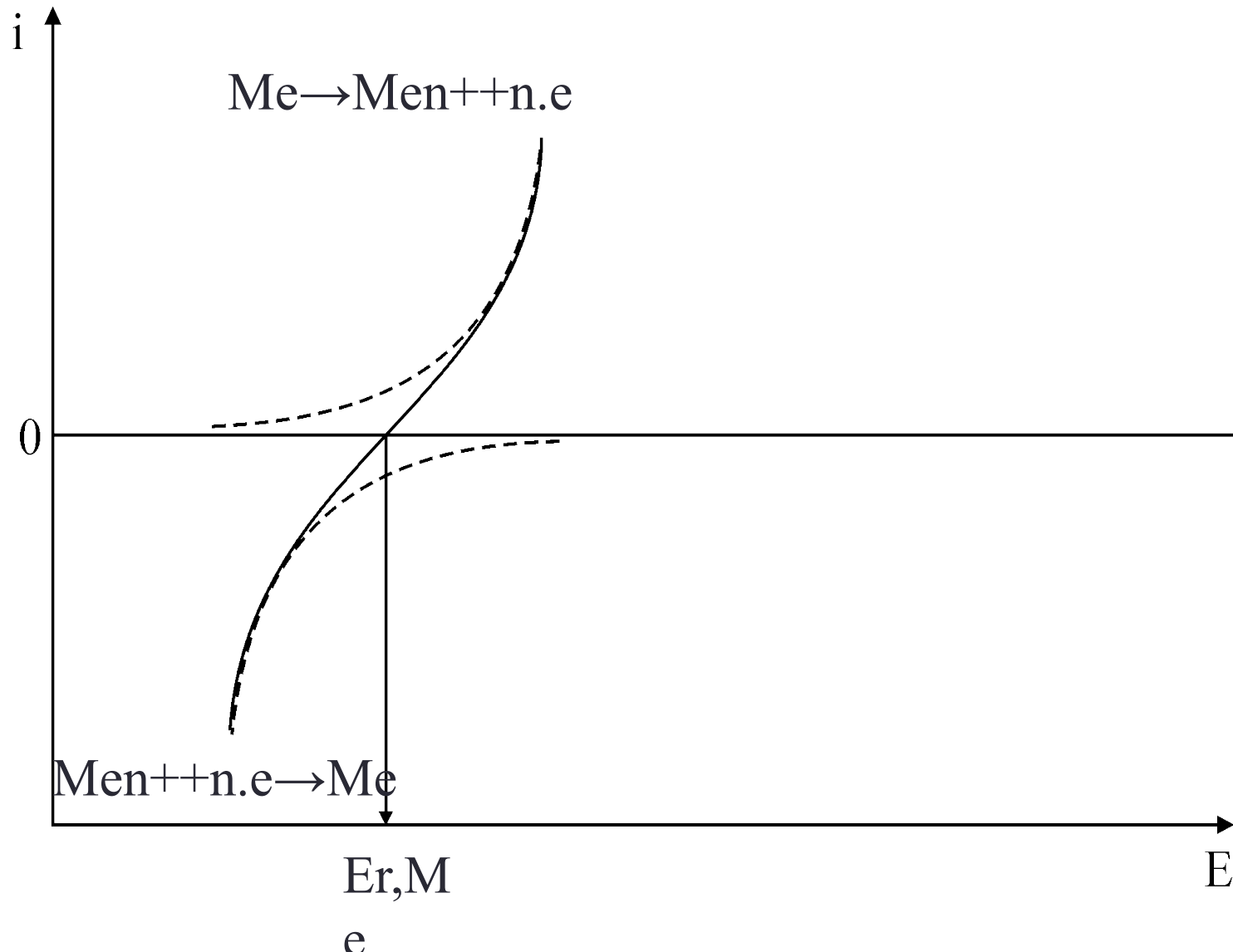




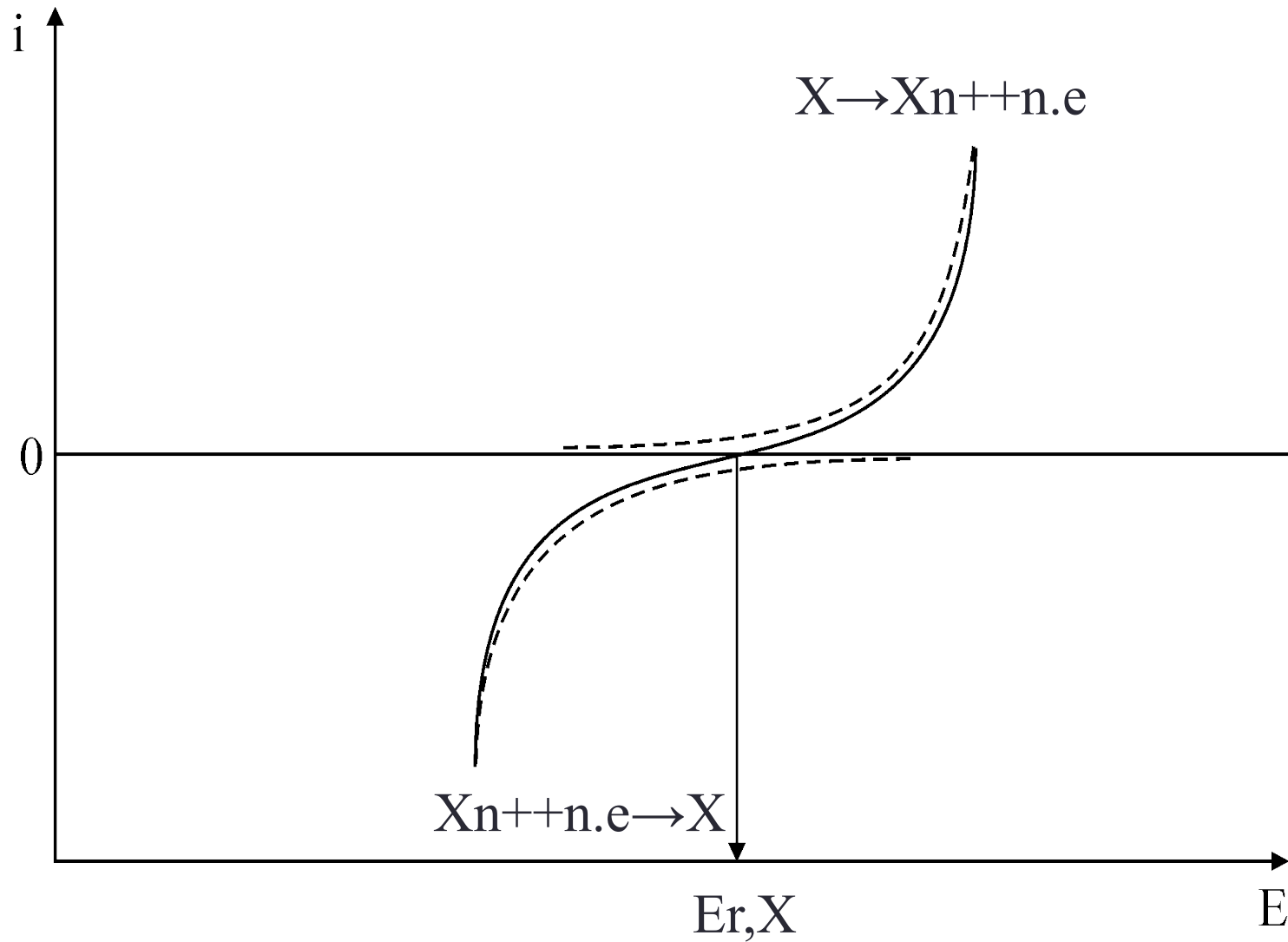
# Kinetika korózných reakcií



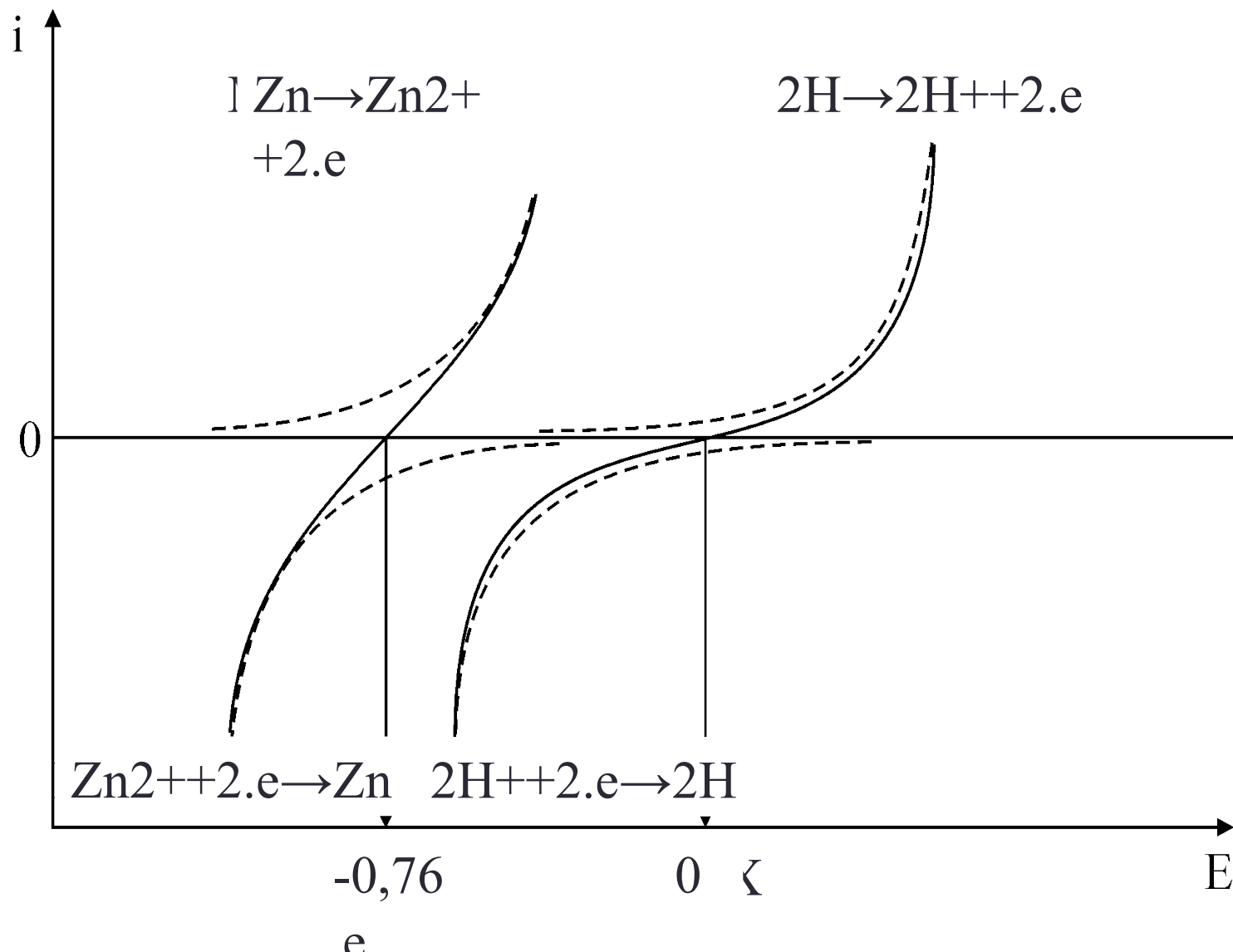
# Spriahnuté reakcie



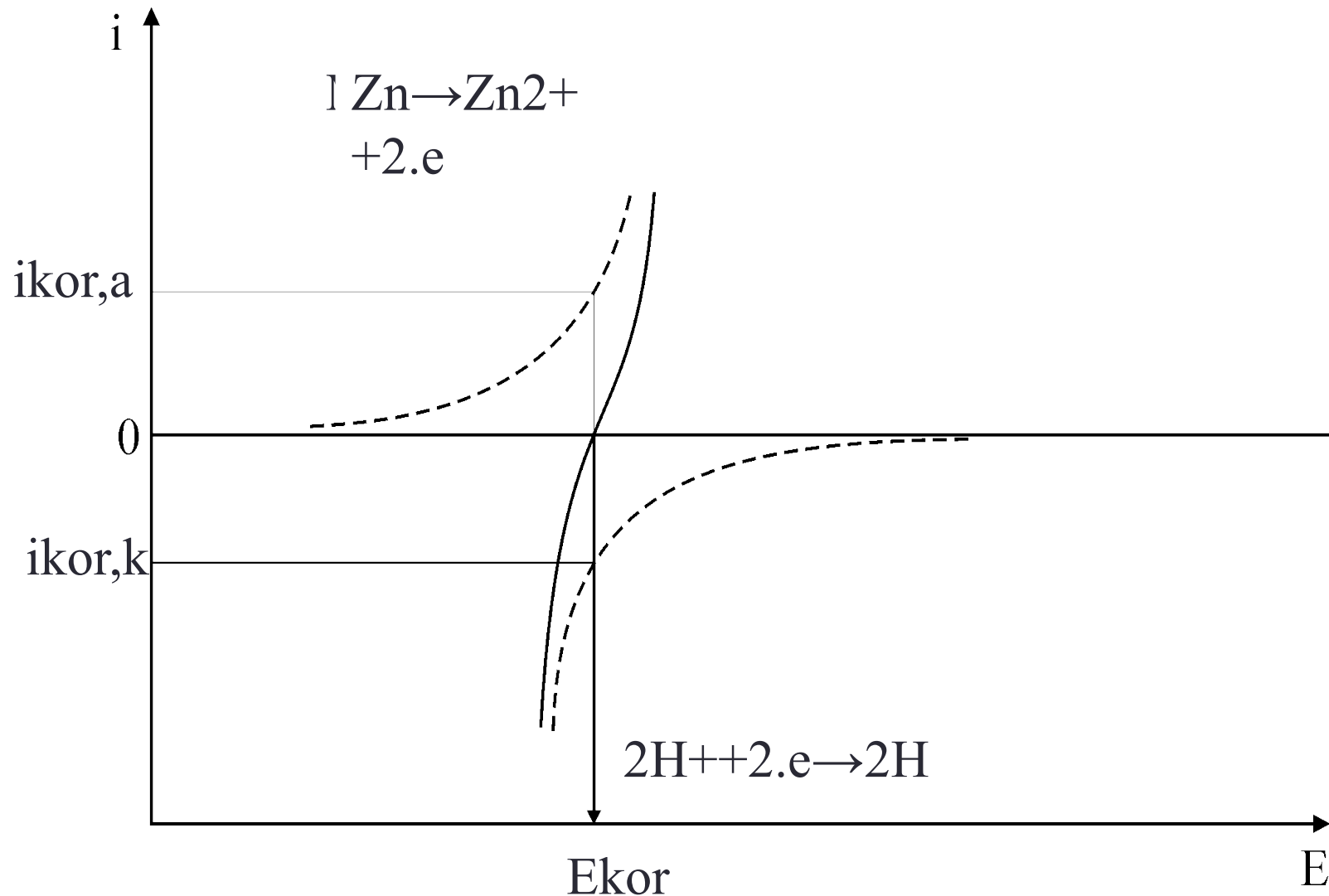
# Spriahnuté reakcie



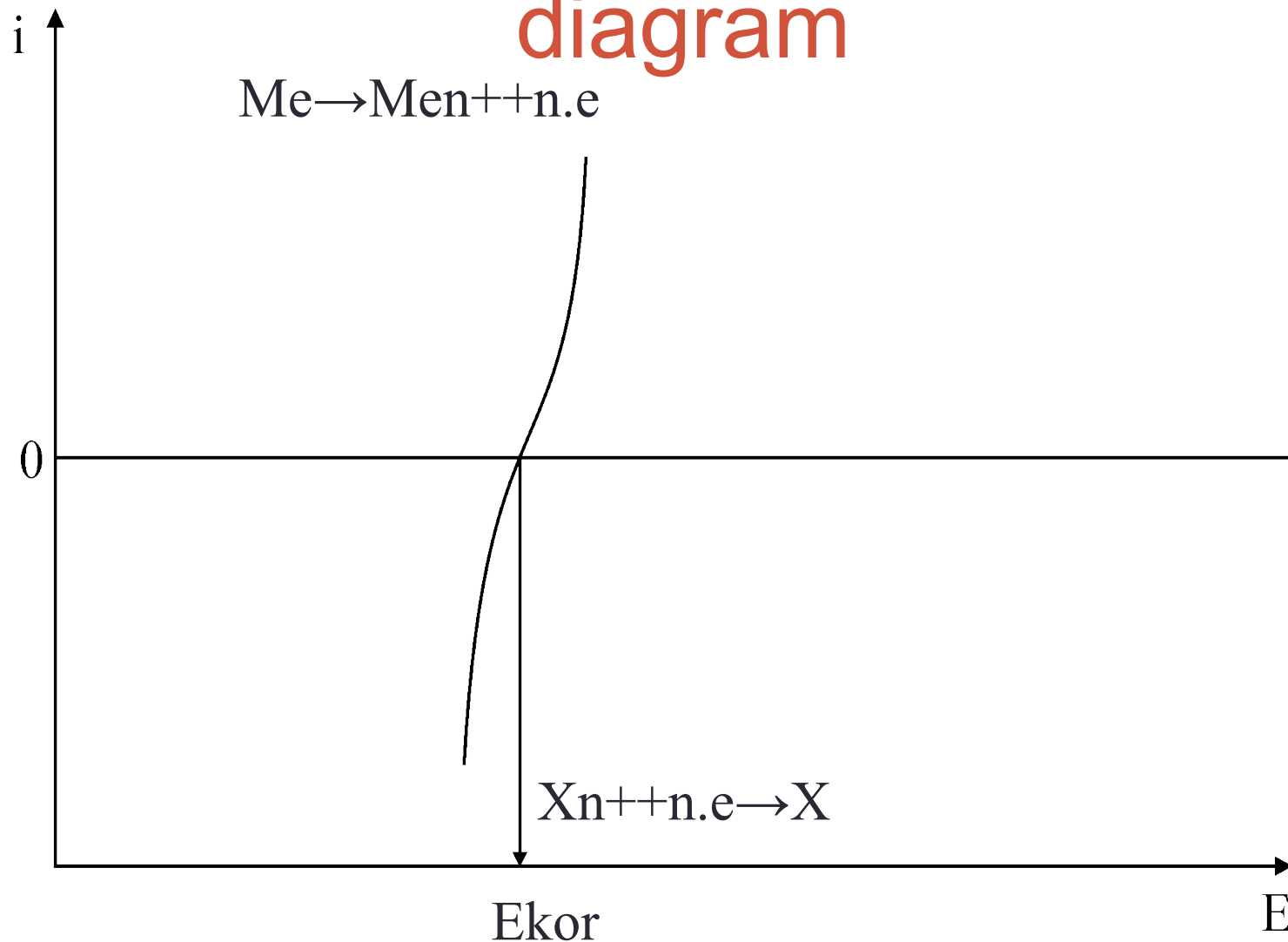
# Spriahnuté reakcie



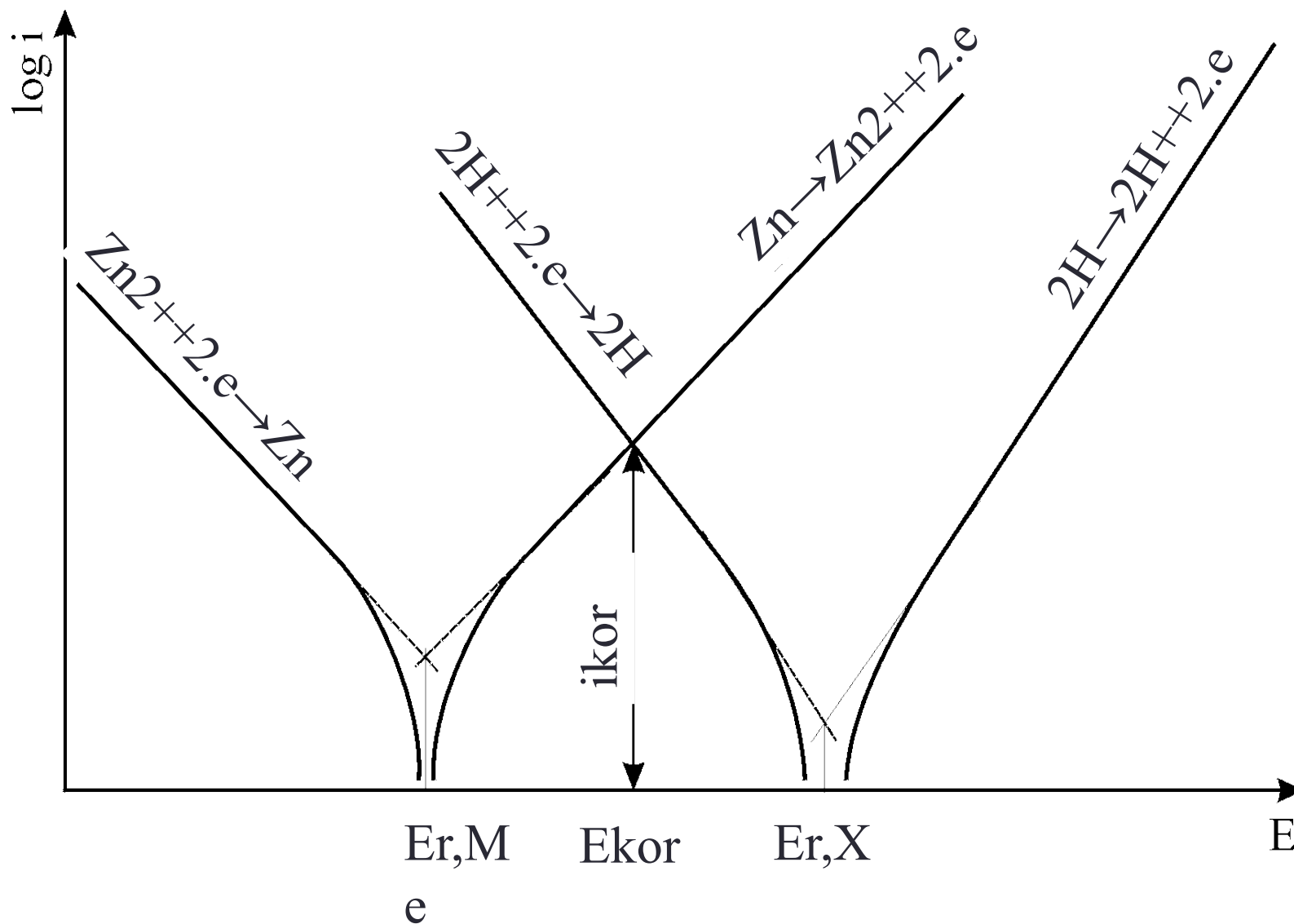
# Spriahnuté reakcie



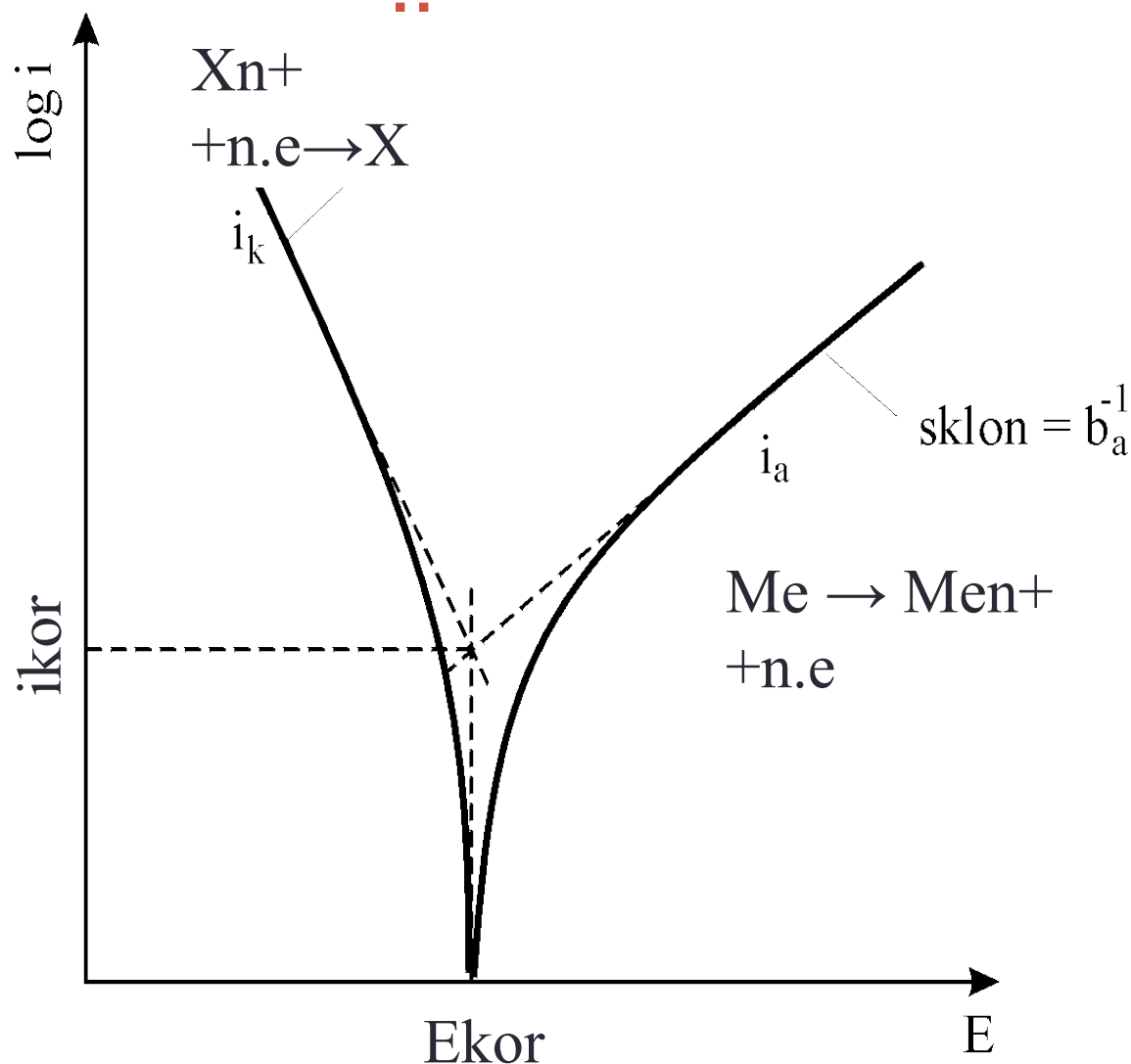
# Spriahnuté reakcie – korózny diagram



# Spriahnuté reakcie

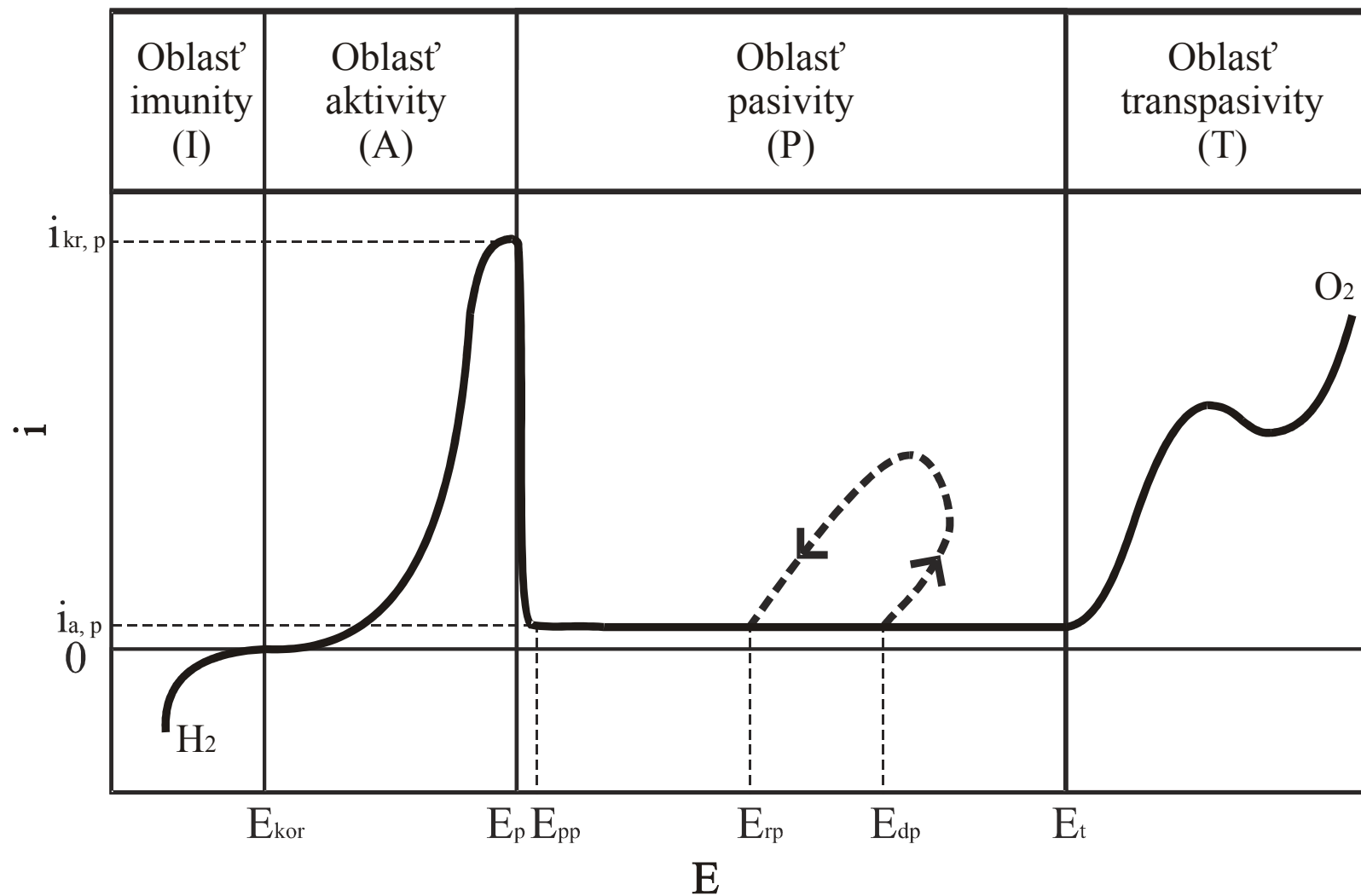


# Spriahnuté reakcie – korózný



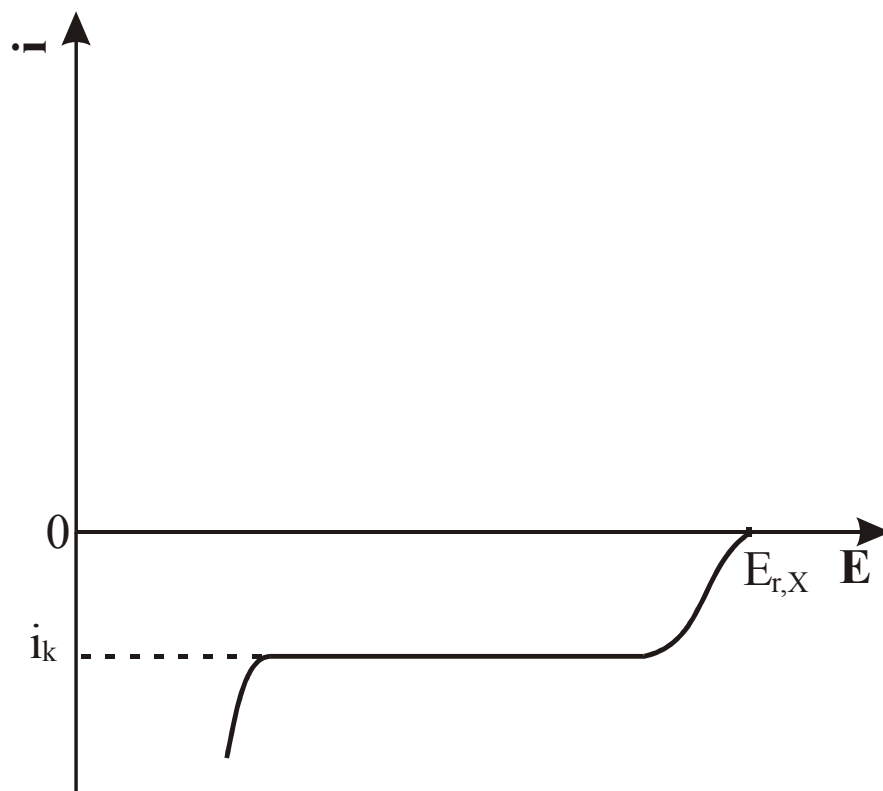
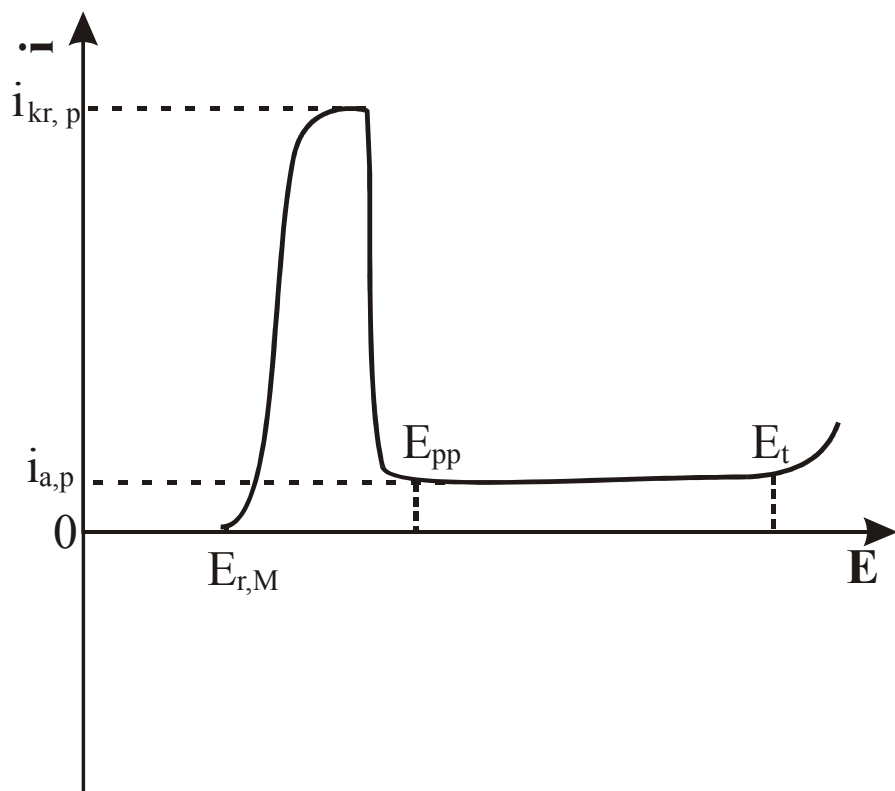


# Úplný korózný diagram



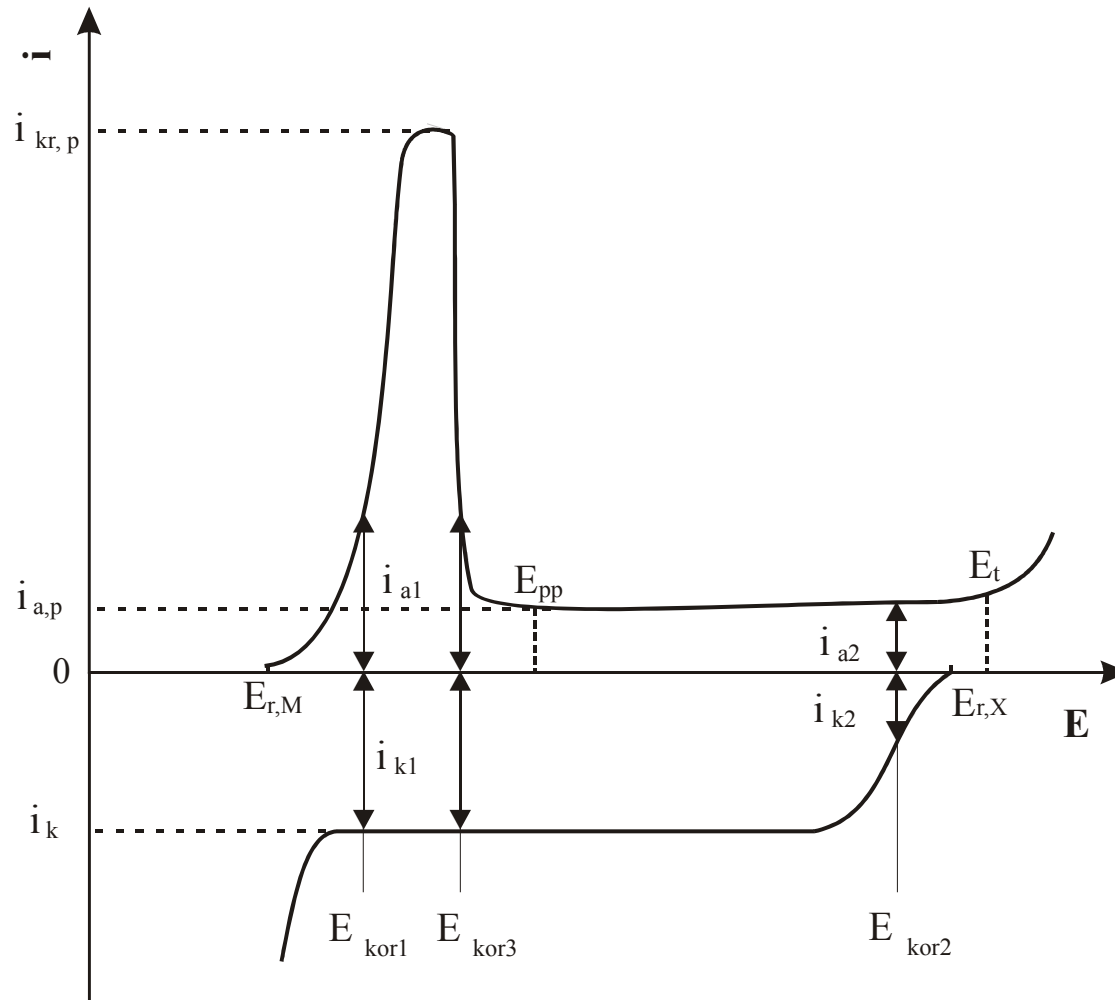
# Prechod kovu do pasívneho stavu

- Krivka čiastkového anódového (vľavo) a katódového (vpravo) deja spriahnutých reakcií



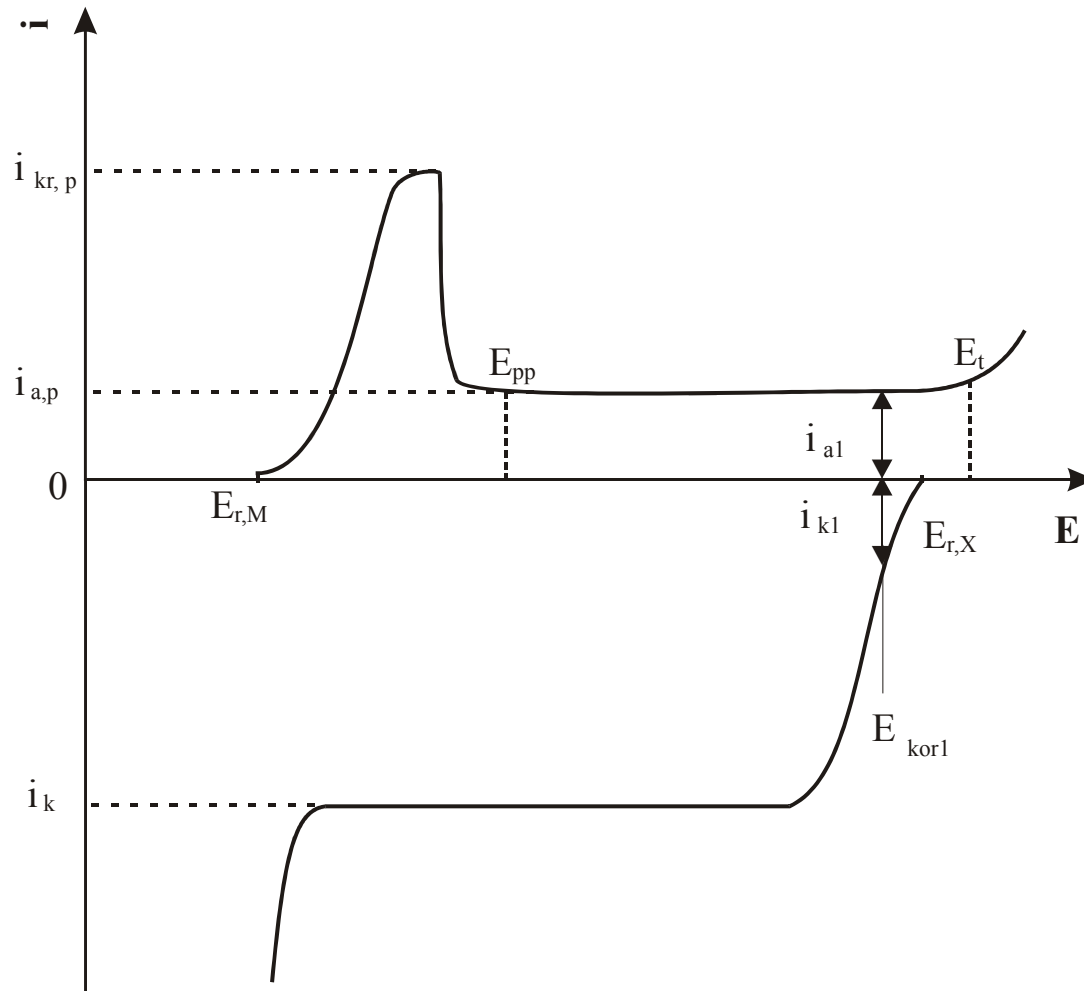
# Prechod kovu do pasívneho stavu

- $i_k < i_{kr,p}$  ,  $i_k > i_{a,p}$  ,  $E_{pp} < E_{r,X} < E_t$



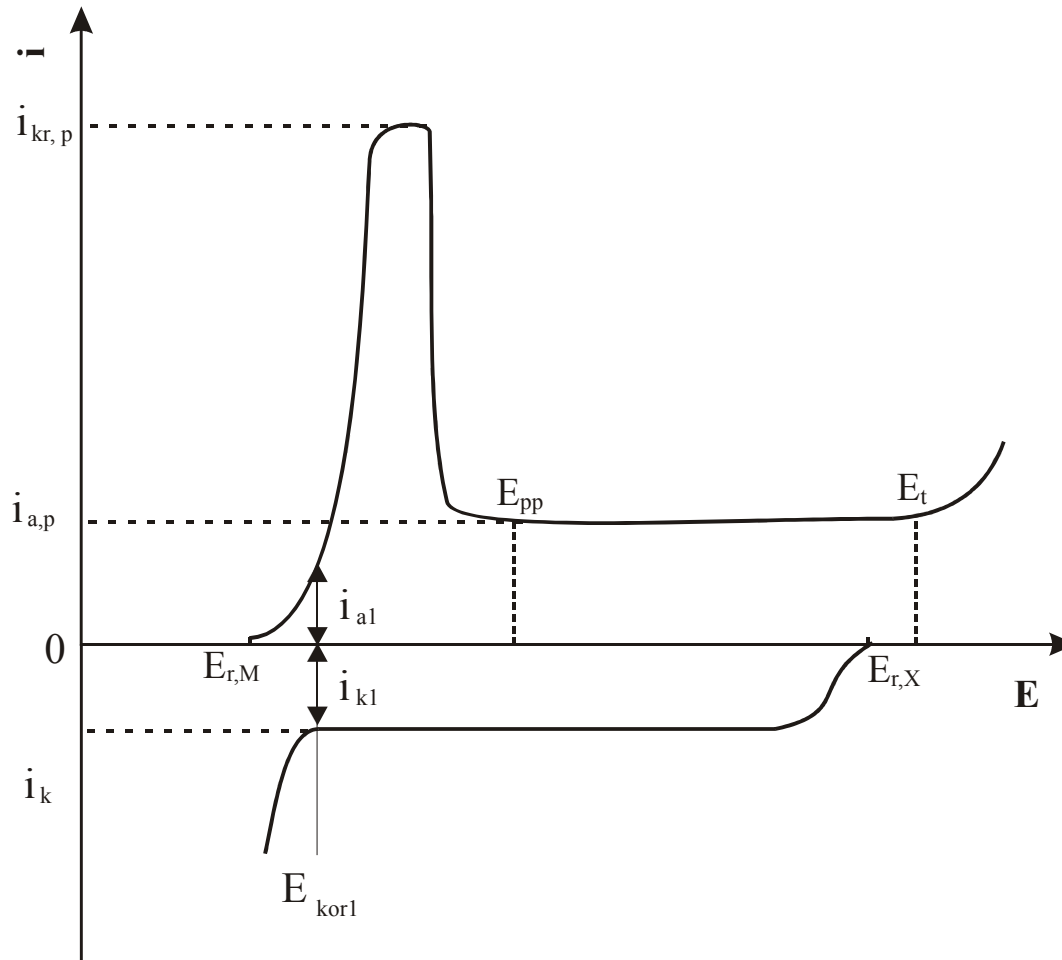
# Prechod kovu do pasívneho stavu

- $i_k > i_{kr,p}$  ,  $i_k > i_{a,p}$  ,  $E_{pp} < E_{r,X} < E_t$



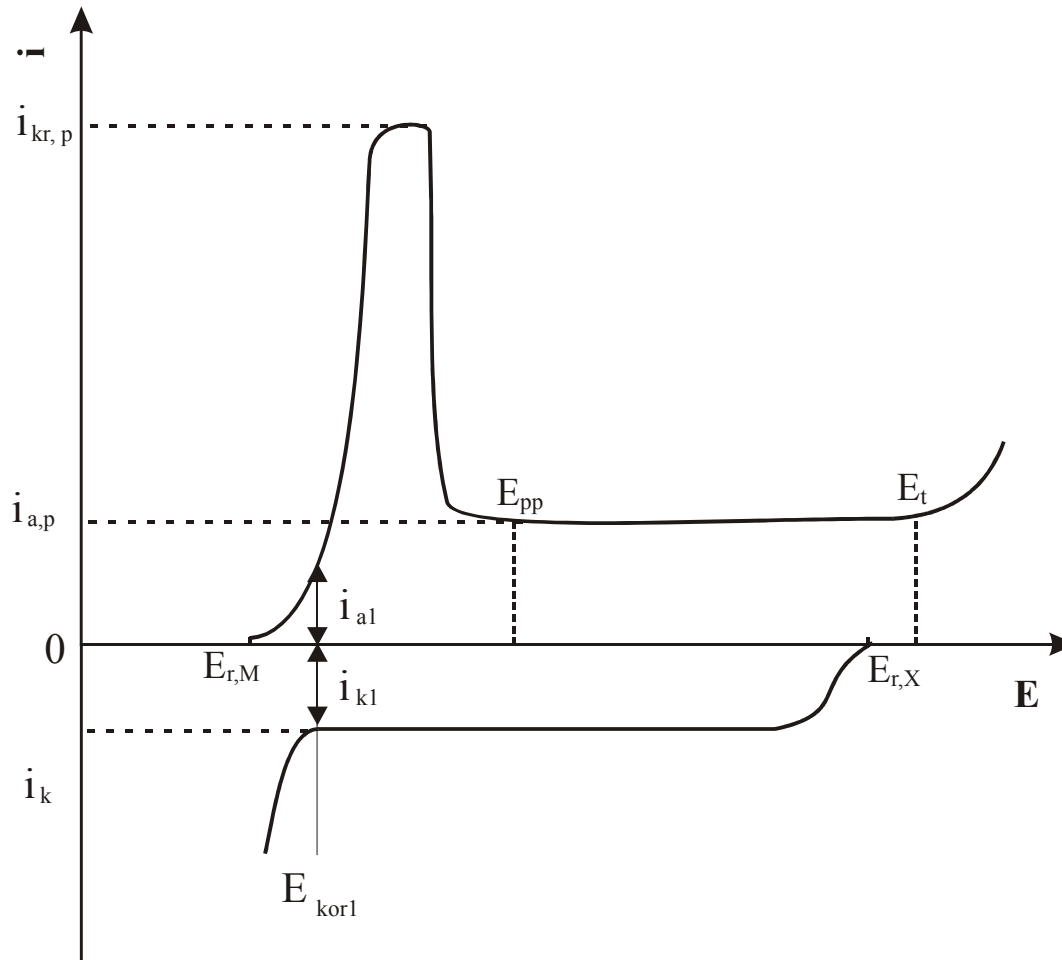
# Prechod kovu do pasívneho stavu

- $i_k \ll i_{kr,p}$  ,  $i_k < i_{a,p}$  ,  $E_{pp} < E_{r,X} < E_t$



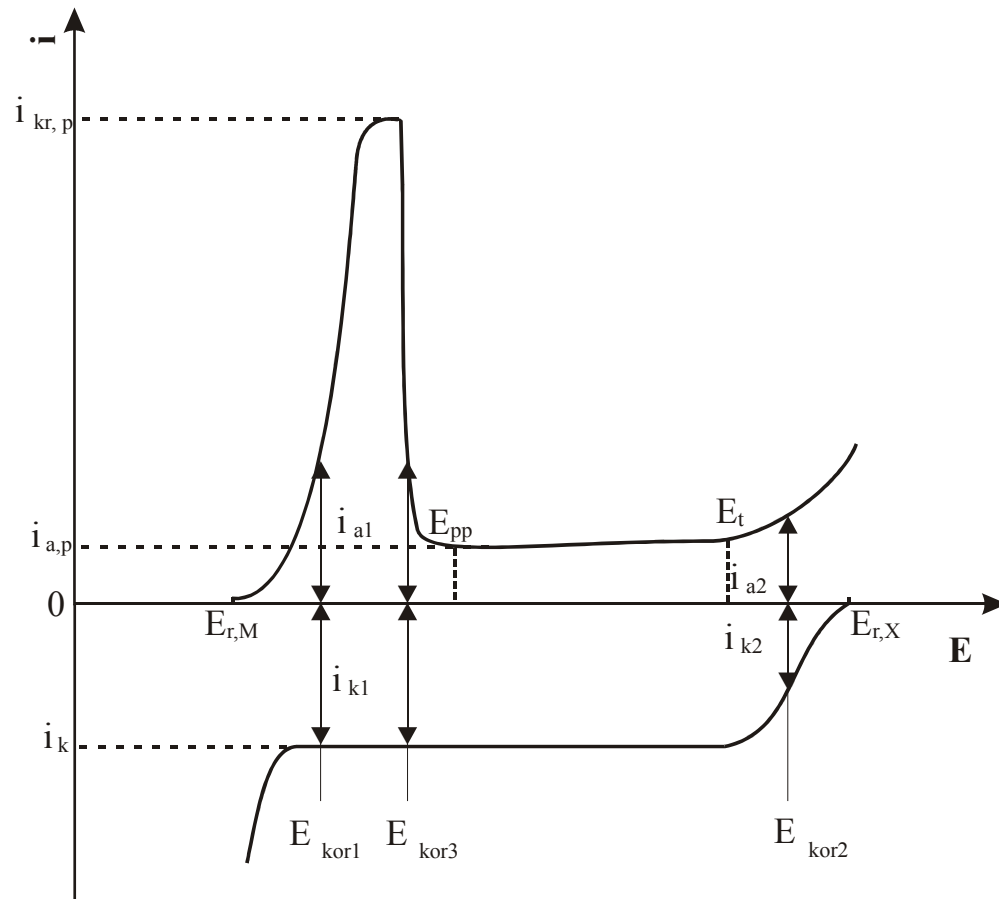
# Prechod kovu do pasívneho stavu

- $i_k \ll i_{kr,p}$  ,  $i_k < i_{a,p}$  ,  $E_{pp} < E_{r,X} < E_t$



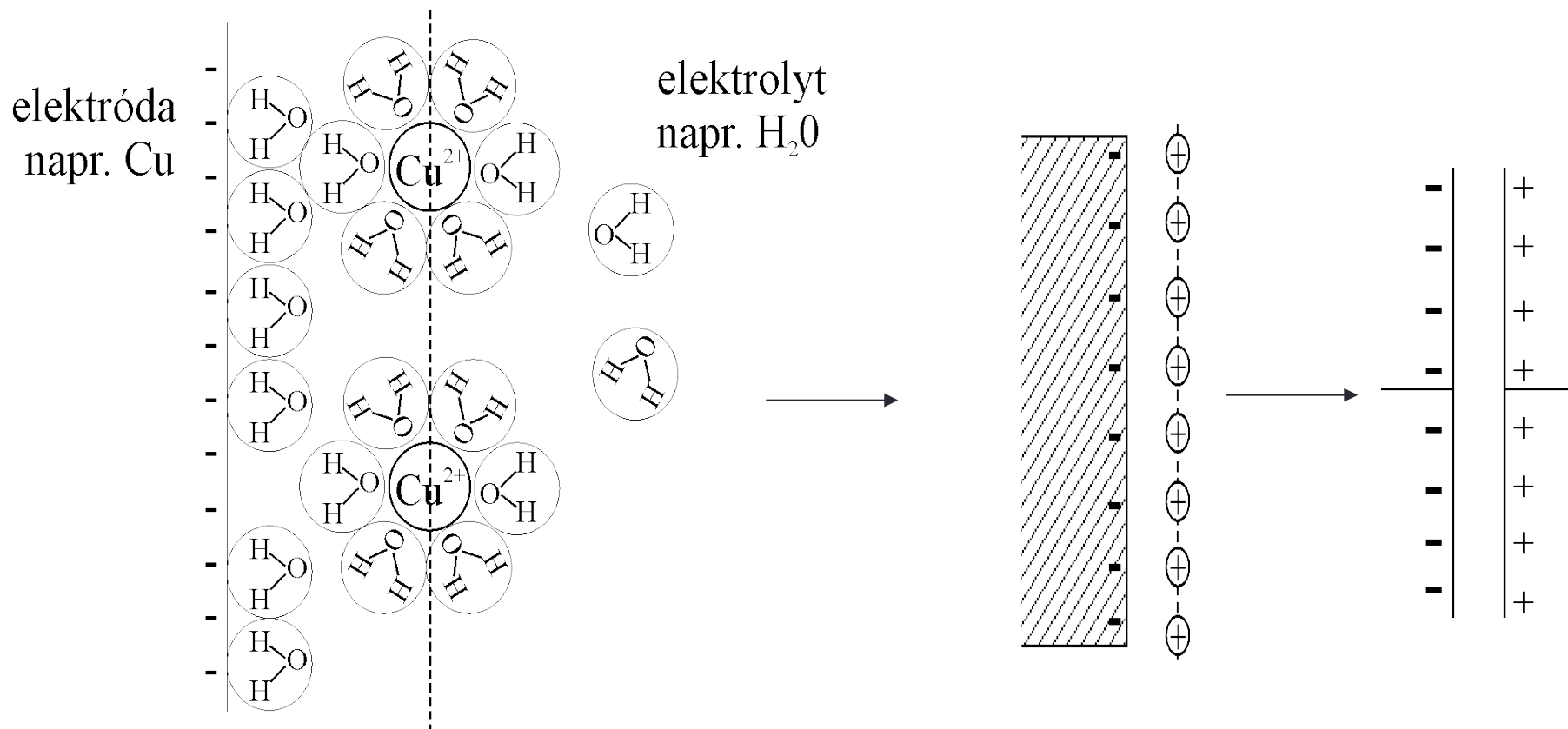
# Prechod kovu do pasívneho stavu

- $i_k < i_{kr,p}$  ,  $i_k > i_{a,p}$  ,  $E_t < E_{r,X}$



# Hodnotenie elektrochemických vlastností

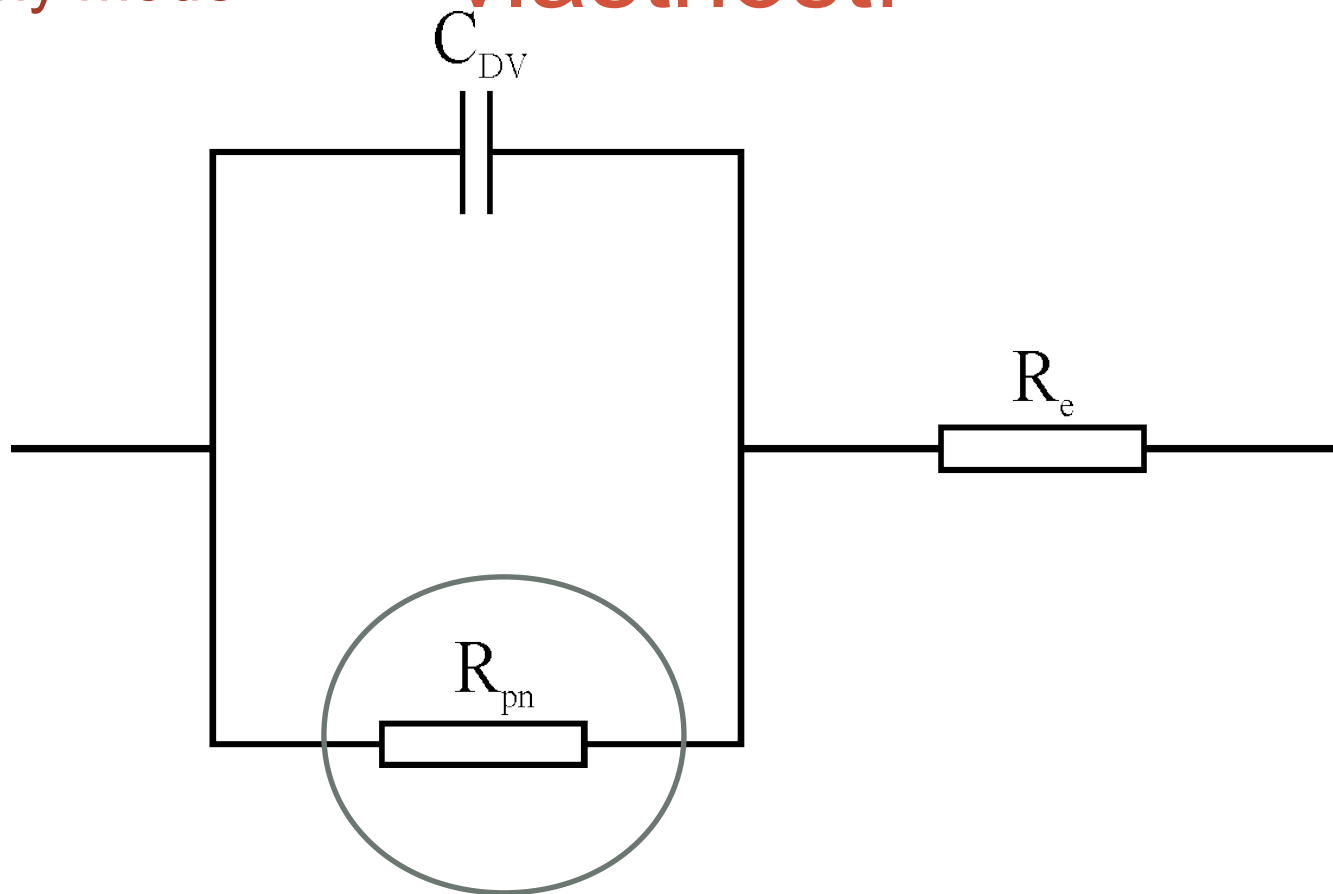
- Základný model



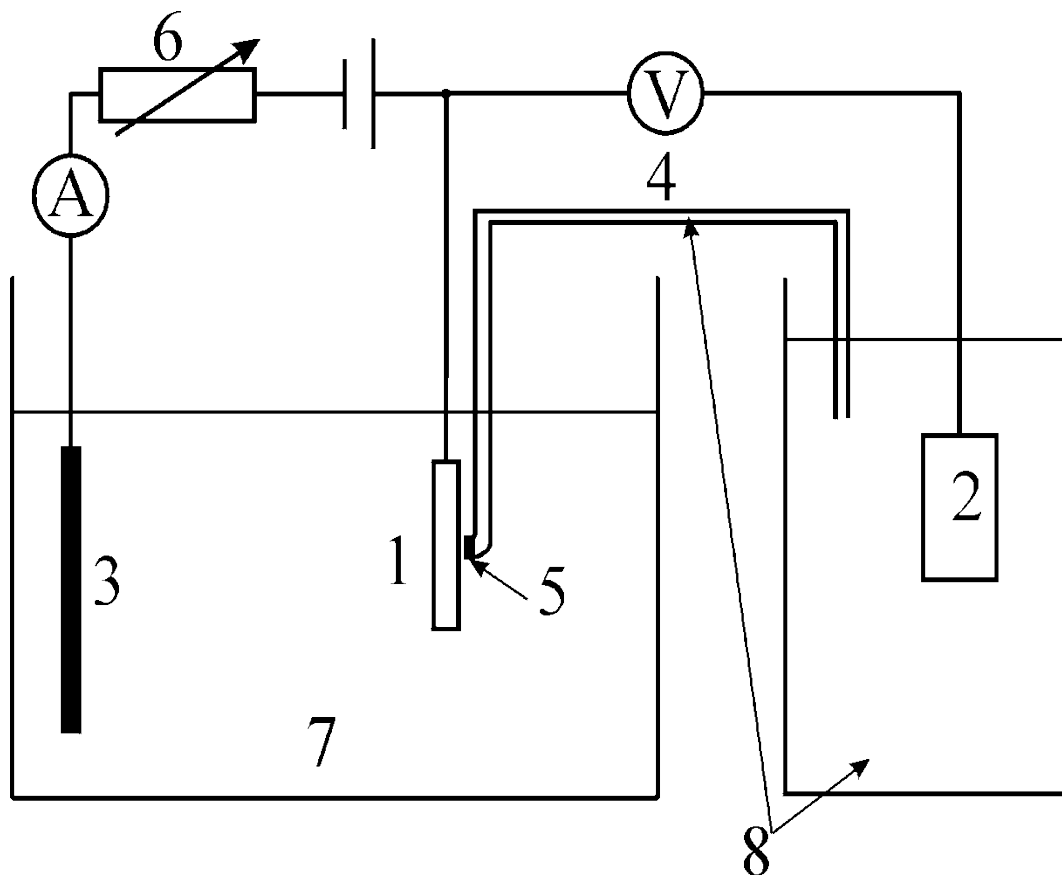


# Hodnotenie elektrochemických vlastností

- Základný model



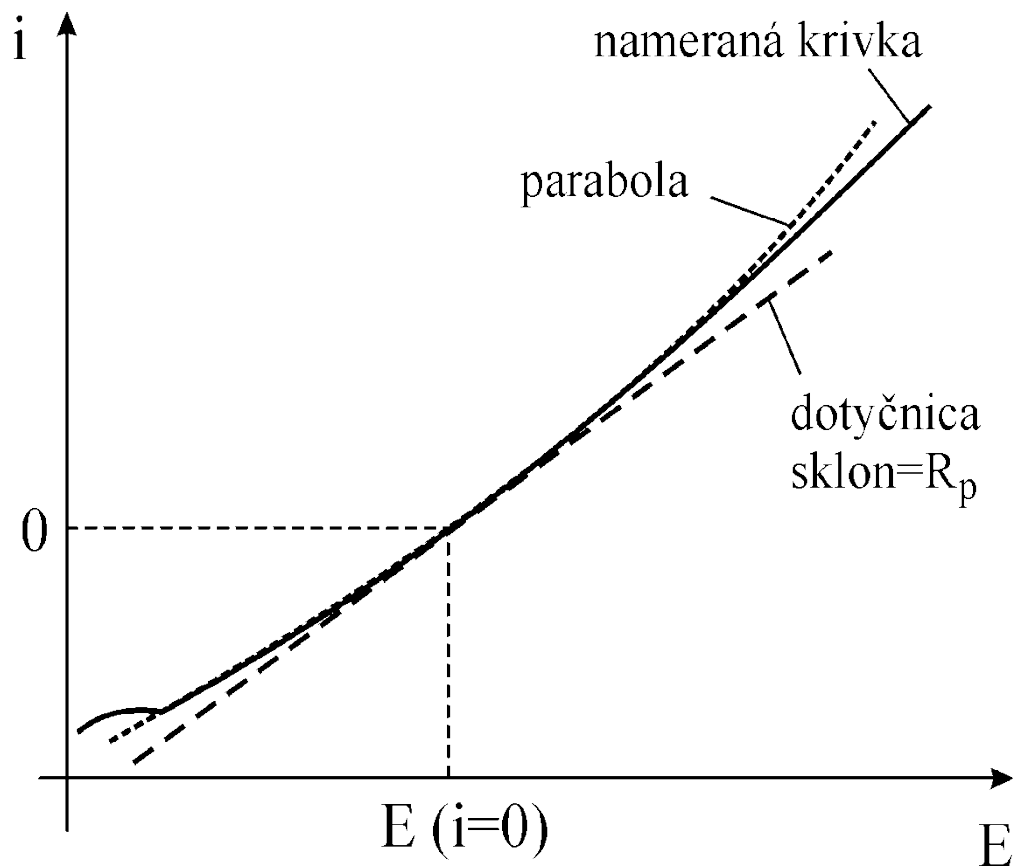
# Potenciodynamická skúška



- 1-vzorka
- 2-referenčná elektróda,
- 3-pracovná elektróda,
- 4-soľný mostík,
- 5-polopriepustná membrána,
- 6-regulačný prvok,
- 7-elektrolyt,
- 8-roztok vlastných iónov referenčnej elektródy

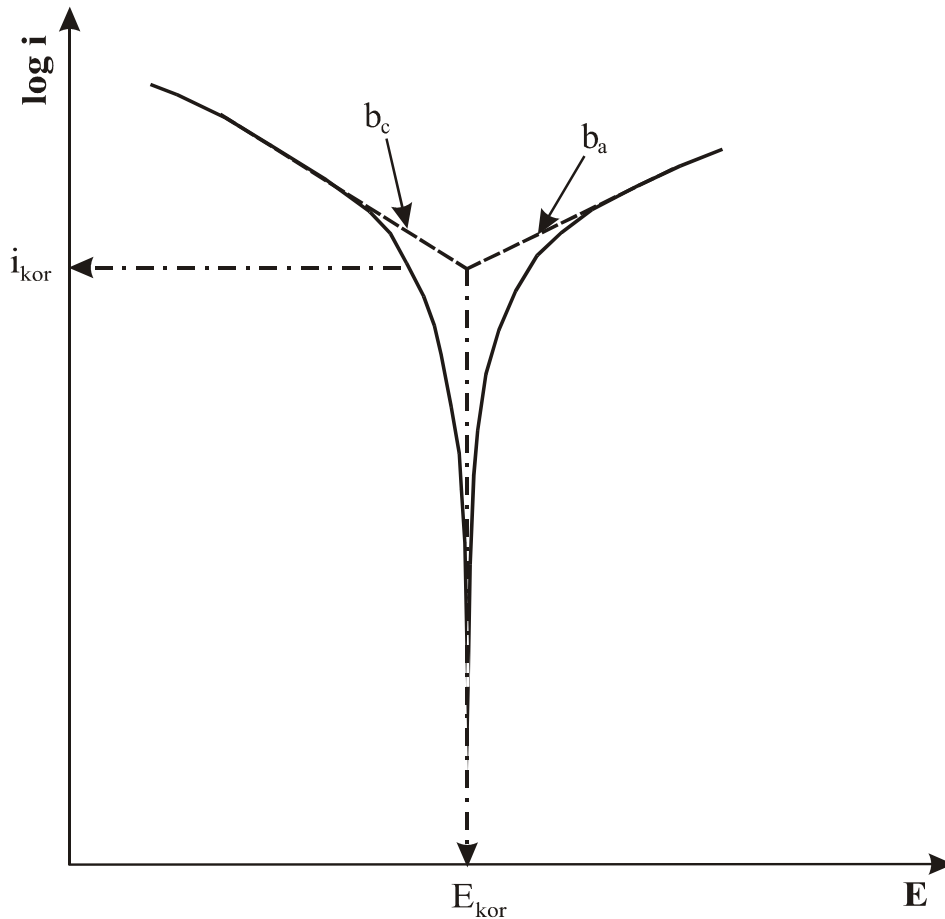
# Potenciodynamická skúška

## 1. Sternova analýza



# Potenciodynamická skúška

## 2. Sternova analýza = Tafelova analýza

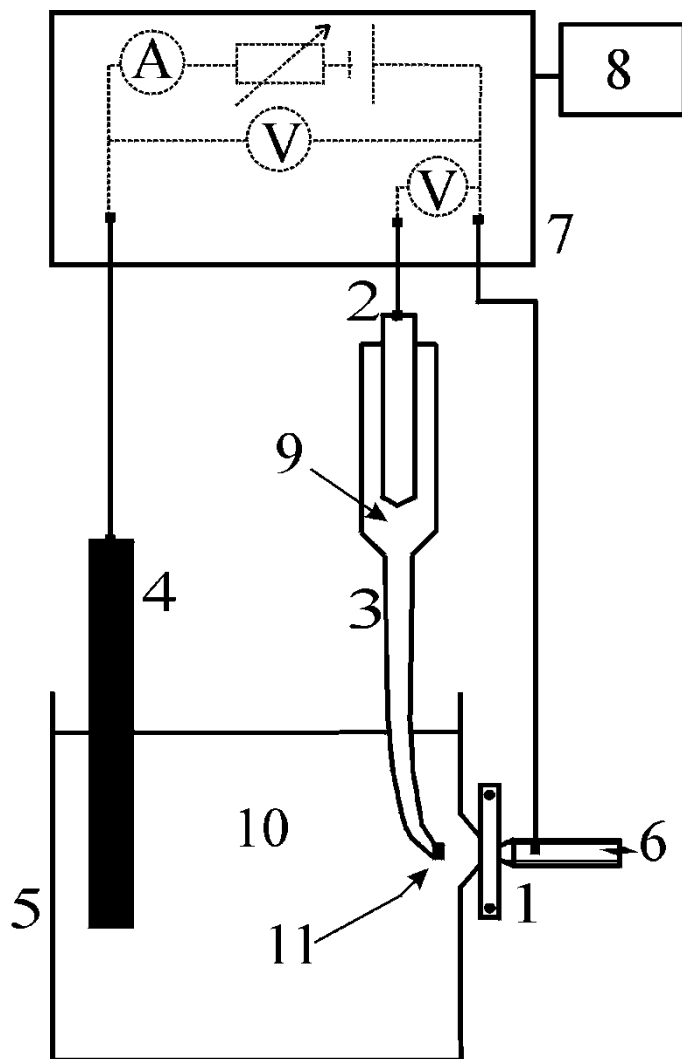


$$i_{kor} = \frac{1}{2,303 R_p} \frac{b_a |b_c|}{b_a + |b_c|}$$

# Elektrochemická impedančná spektroskopia - EIS

- Potenciodynamická polarizácia je použiteľná pri zisťovaní elektrochemických charakteristík hlavne na obnažených vzorkách, avšak pri meraniach na vzorkách s elektricky nevodivými nátermi alebo v slabovodivých elektrolytoch neposkytuje dobré výsledky, alebo sa meranie nedá vôbec realizovať
- pri EIS je do obvodu aplikované striedavé napätie a meriame impedanciu ( $Z$ ) pri frekvenciách od stoviek kHz po mHz.

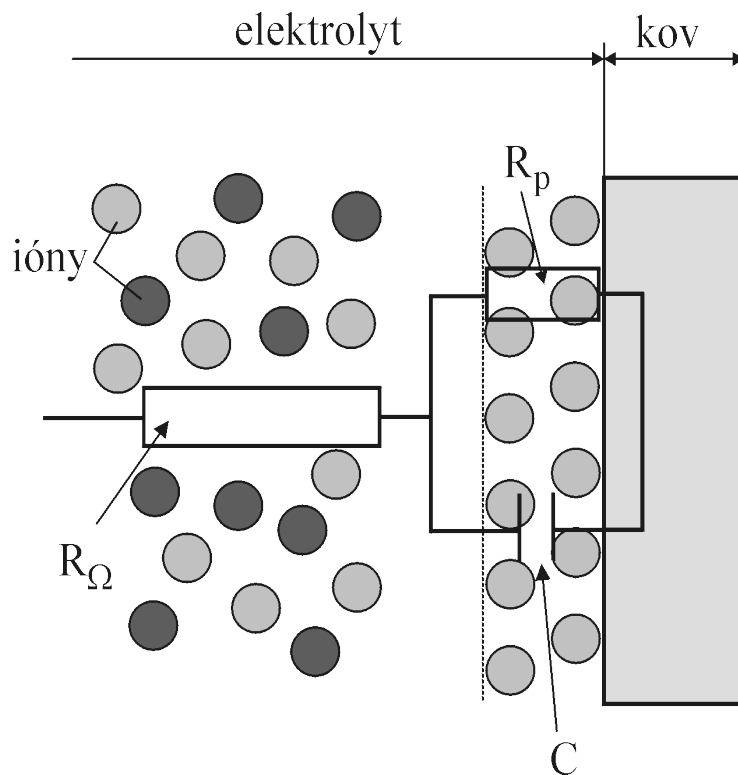
# EIS – schéma zapojenia



- 1-vzorka,
- 2-referenčná elektróda,
- 3-elektrolytický mostík,
- 4-pomocná elektróda,
- 5-banka s koróznym prostredím
- 6-držiak vzorky
- 7-meracia jednotka
- 8-PC
- 9-nasýtený roztok KCl,
- 10-elektrolyt
- 11-polopriepustná membrána

# EIS – základný model

- Aby bolo možné analyzovať získanu frekvenčnú charakteristiku, musíme stanoviť model, ktorý charakterizuje podmienky na rozhraní vzorka-elektrolyt



# EIS – impedancia ekvivalentného obvodu

$$Z = Z_1 + \frac{Z_2 \cdot Z_3}{Z_2 + Z_3}$$

Z1 – odpor elektrolytu ( $R_\Omega$ )

Z2 – polarizačný odpor ( $R_p$ )

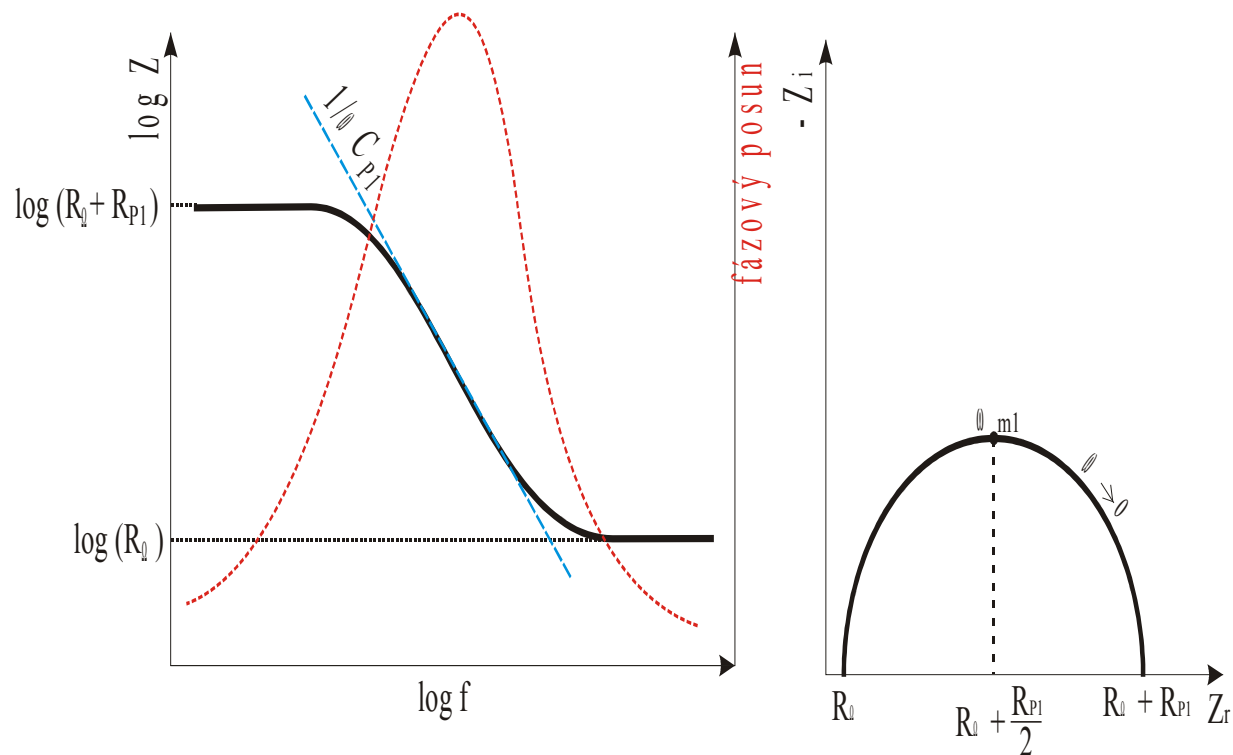
Z3 – kapacitancia dvojvrstvy (C)

$$Z = R_\Omega + \frac{R_p \cdot \frac{1}{j\omega C}}{R_p + \frac{1}{j\omega C}} \cdot \frac{j\omega C}{j\omega C}$$



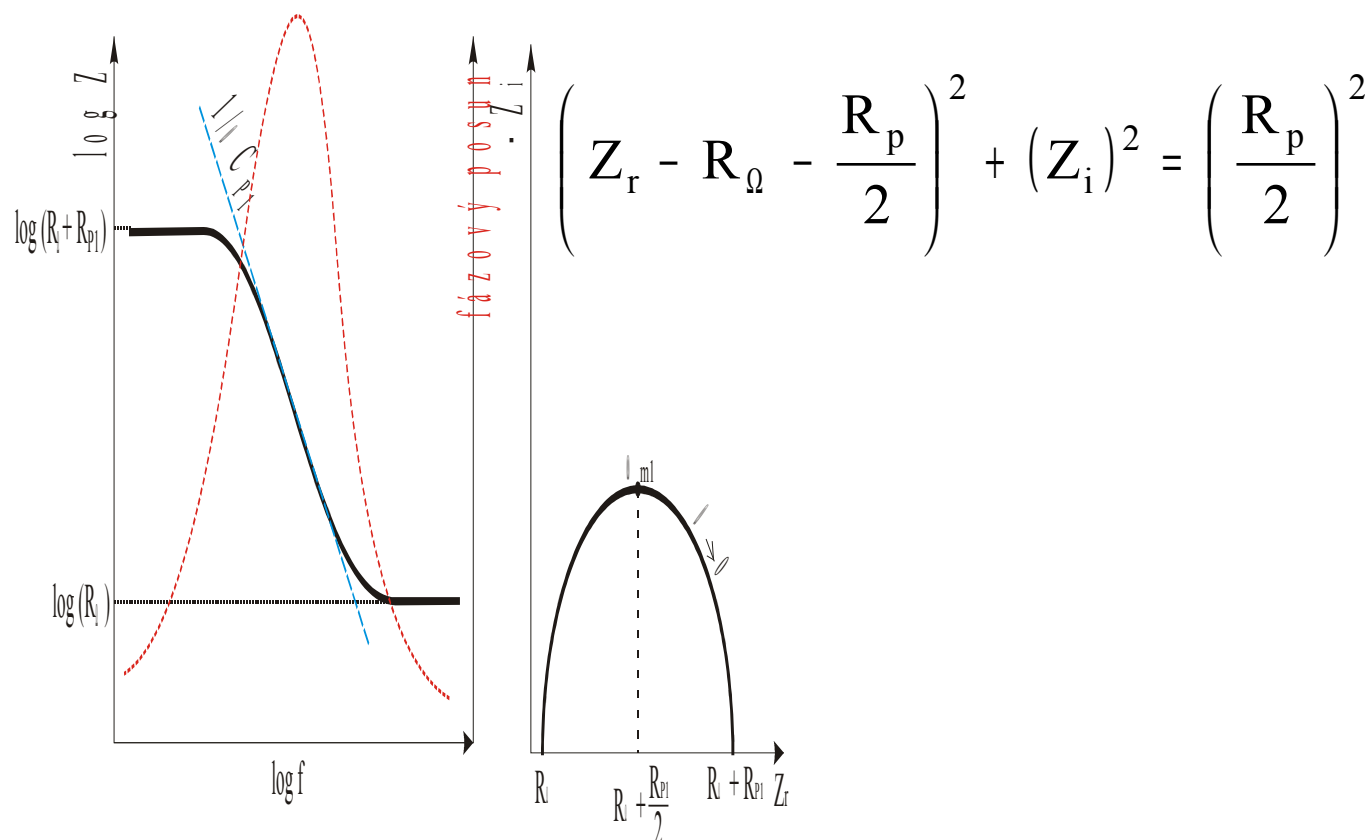
# EIS – zobrazenie výsledkov meraní

- Bode(ho) diagramy



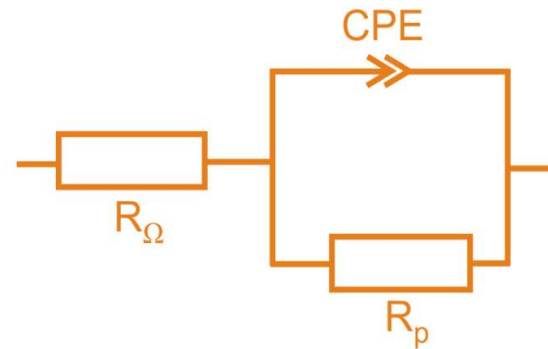
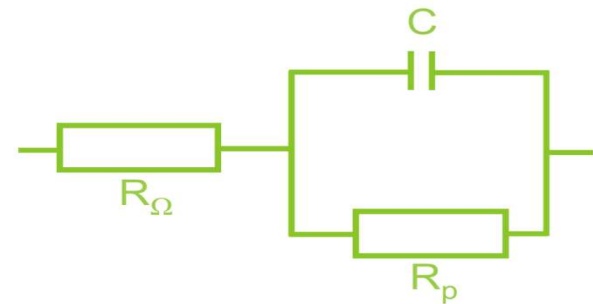
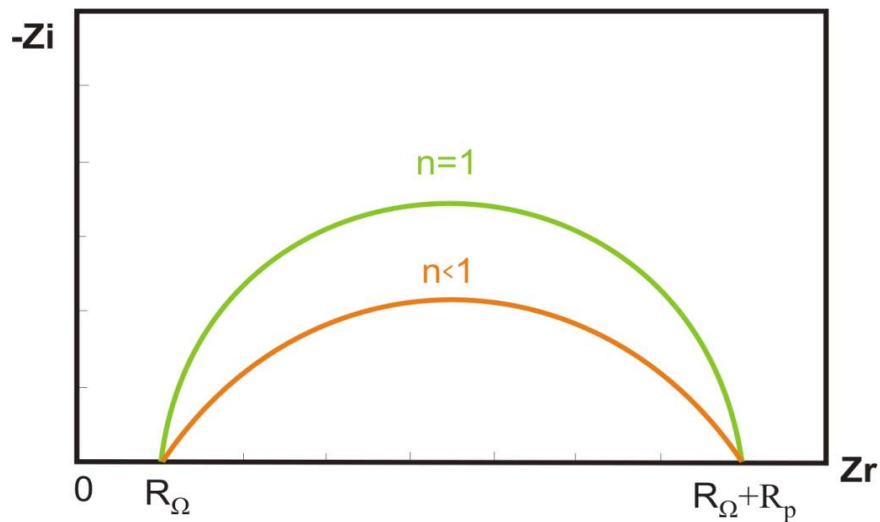
# EIS – zobrazenie výsledkov meraní

- Nyquistove diagramy

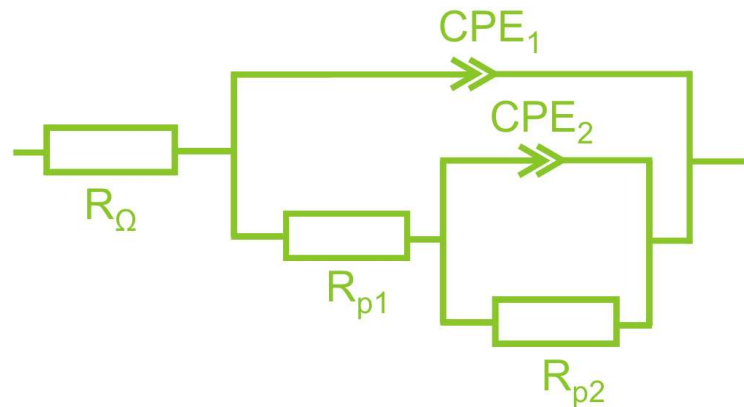
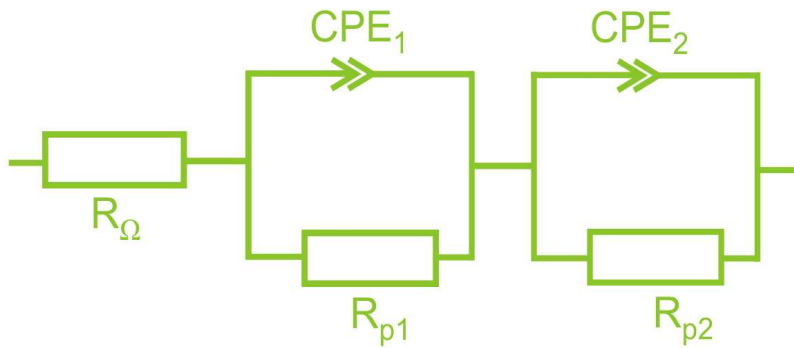


# EIS – zobrazenie výsledkov meraní

- Constant phase element,  $CPE = A^{-1} (j\omega)^{-n}$



# EIS – ekvivalentné obvody



# EIS – zobrazenie výsledkov meraní

