ELEKTROCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY POVRCHOV KOVOVÝCH MATERIÁLOV

Branislav Hadzima

Katedra materiálového inžinierstva

Strojnícka fakulta Žilinskej univerzity v Žiline

Definícia korózie

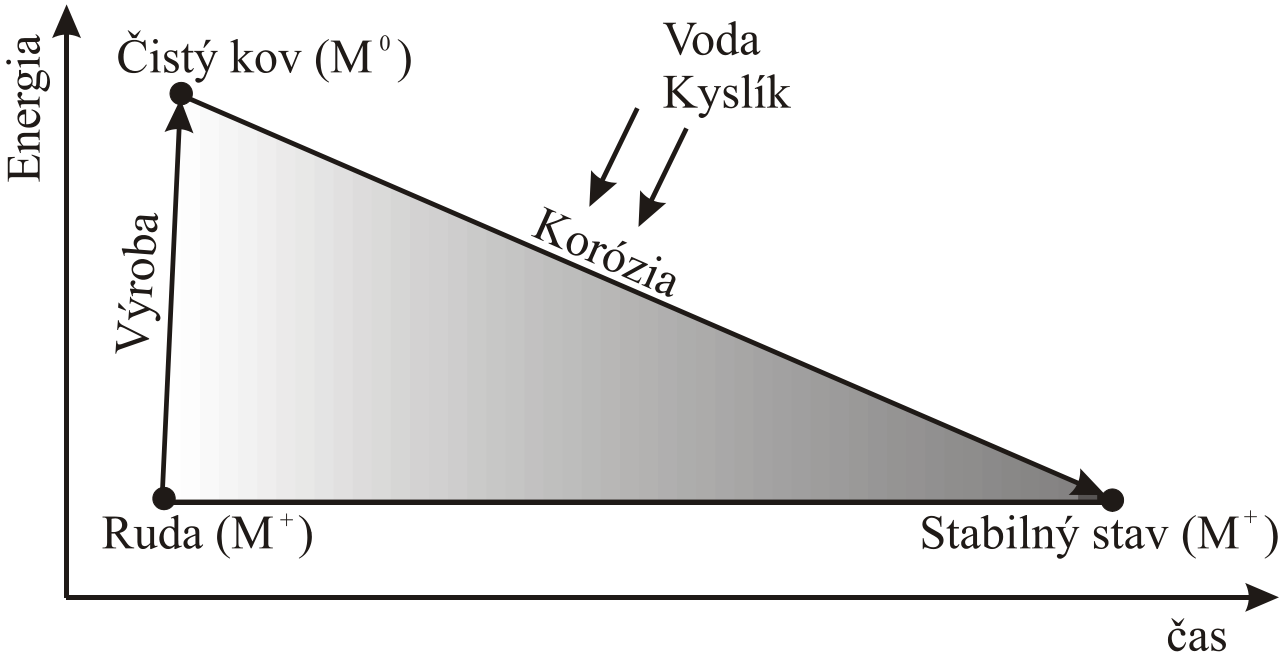
Korózia – fyzikálnochemická interakcia medzi kovom (materiálom) a prostredím, ktorej výsledkom je trvalá chemická zmena materiálu, ktorý tým mení svoje chemické, fyzikálne a mechanické vlastnosti

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)

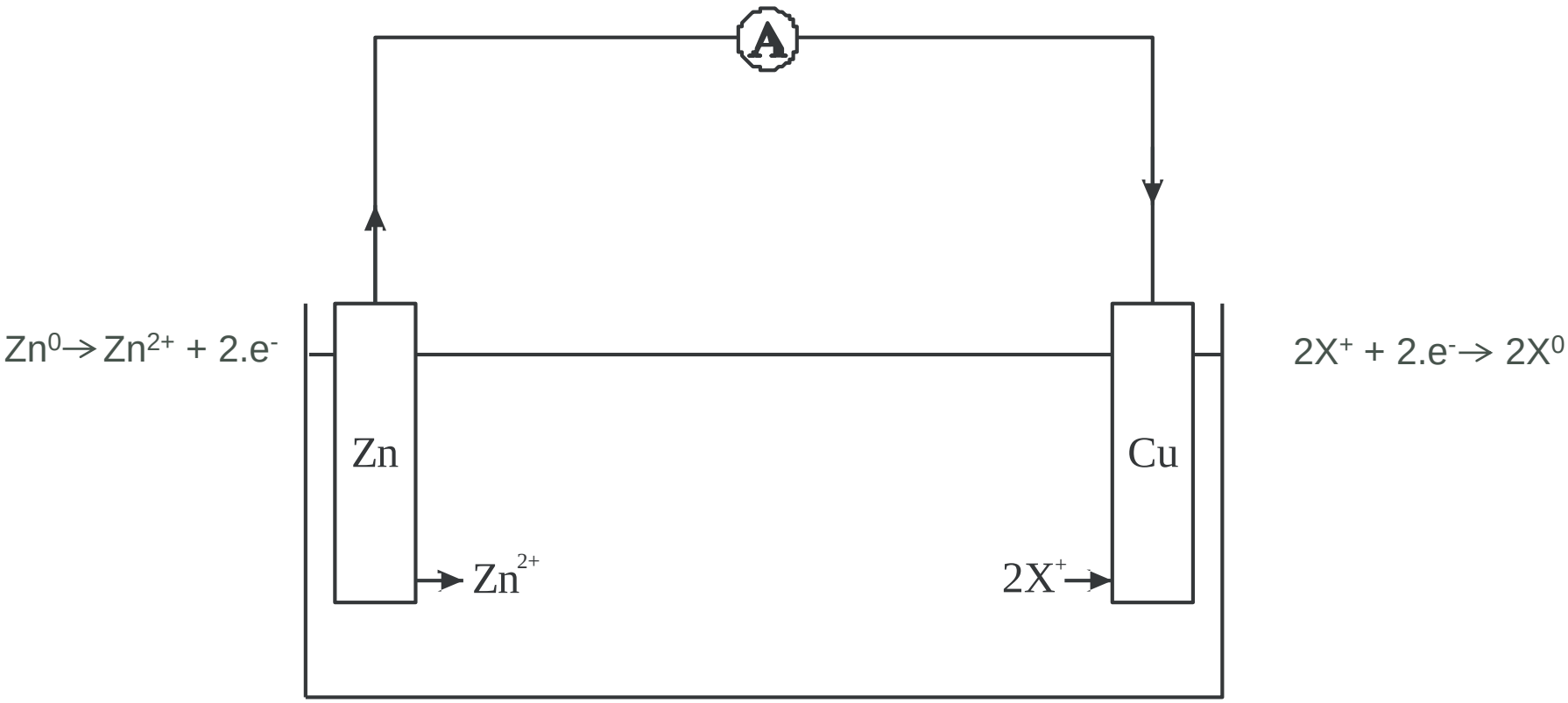
Mechanizmus korózie

Energetická bilancia (kov – prostredie)



Mechanizmus korózie

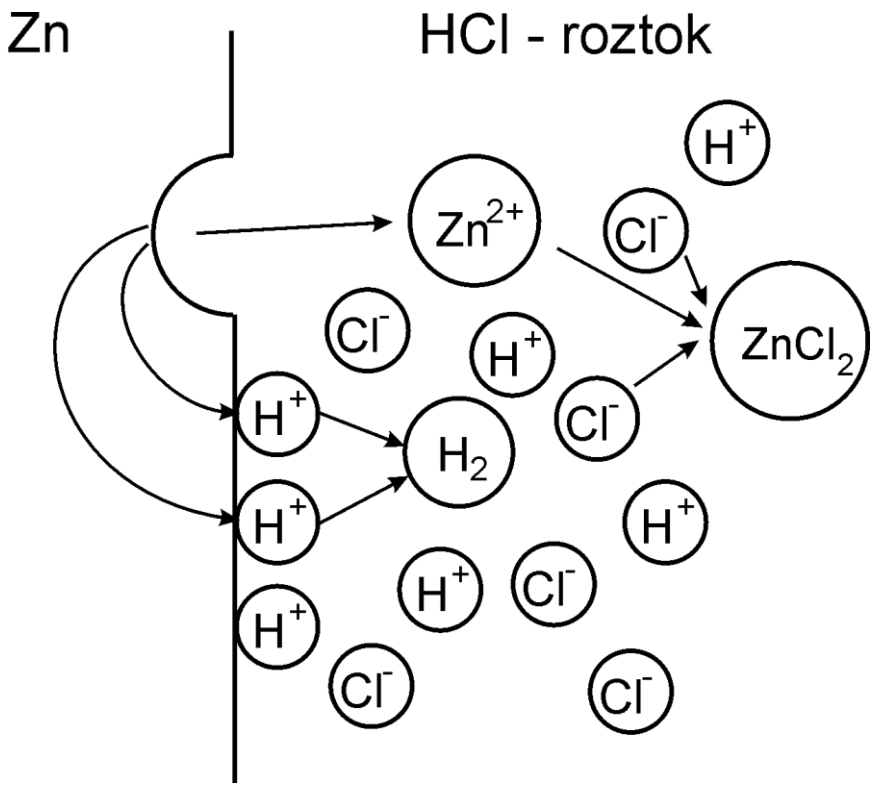
Korózny makročlánok



Mechanizmus korózie

$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2.e^-$

$2H^+ + 2.e^- \rightarrow H_2$



Mechanizmus korózie

Redukčné reakcie:

- redukcia vodíkových iónov: $2H^+ + 2.e^- \rightarrow H_2^0$
- redukcia vody: $2H_2O + 2.e^- \rightarrow H_2^0 + 2OH^-$
- redukcia rozpusteného kyslíka: $O_2 + 4H^+ + 4.e^- \rightarrow 2H_2O$

  $O_2 + 2H_2O + 4.e^- \rightarrow 4OH^-$
- redukcia kovového iónu: $Me^{3+} + e^- \rightarrow Me^{2+}$

  $Me^{2+} + 2.e^- \rightarrow Me^0$

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:

$$M^{n+} + n.e^- \rightarrow M^0$$

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

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

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 najjednoduhšom prípade:

$$M^{n+} + n.e^{-} \rightarrow M^{0}$$

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

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

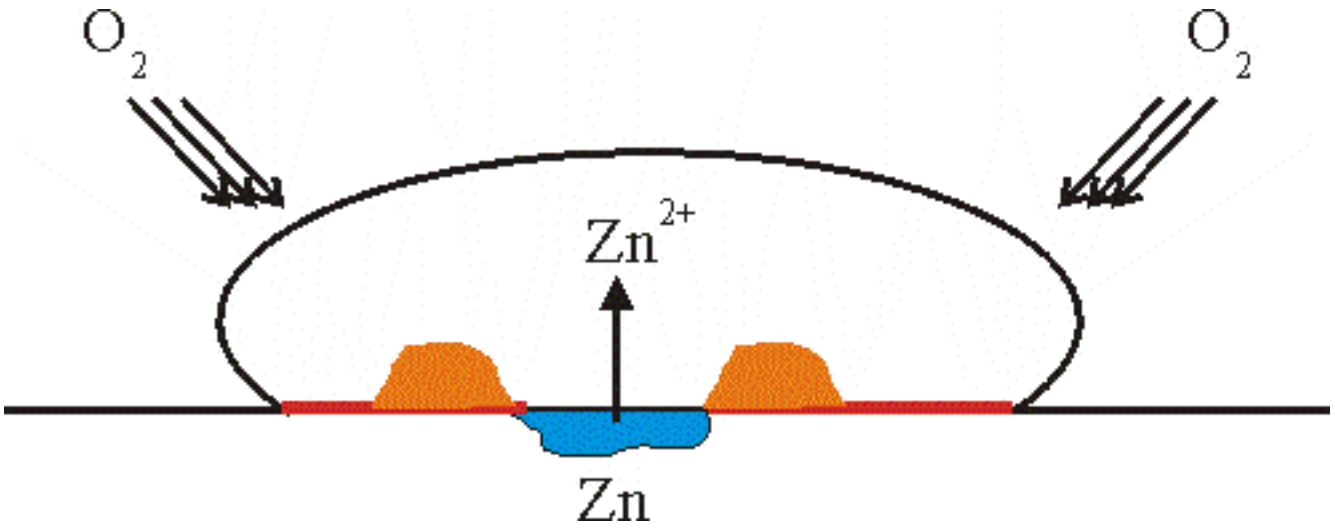
pre potenciál povrchu elektródy „E“

$$E - E_r = \eta$$

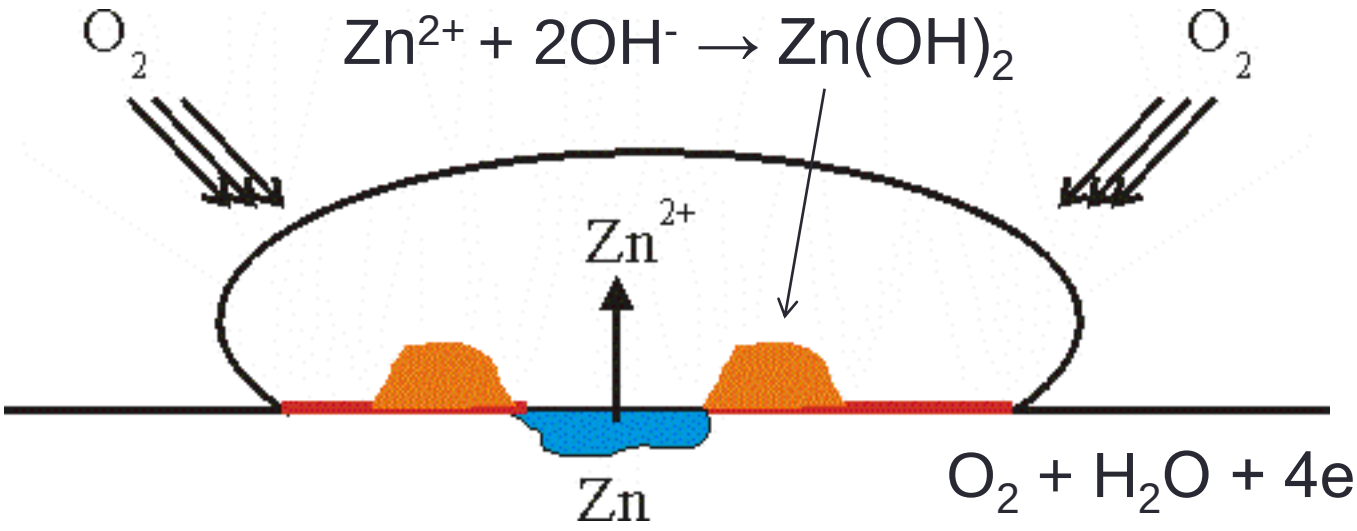
Pri $\eta > 0$ ($E > E_r$) prebieha oxidácia, kov prácu vykonáva (koroduje)

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

Elektrochemická korózia

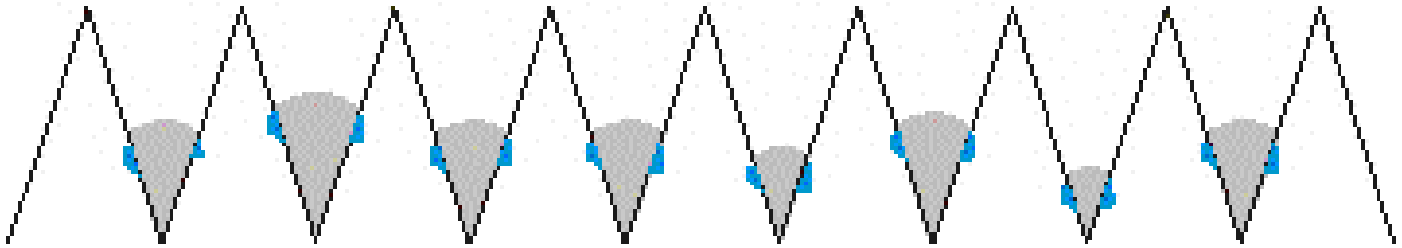


Elektrochemická korózia

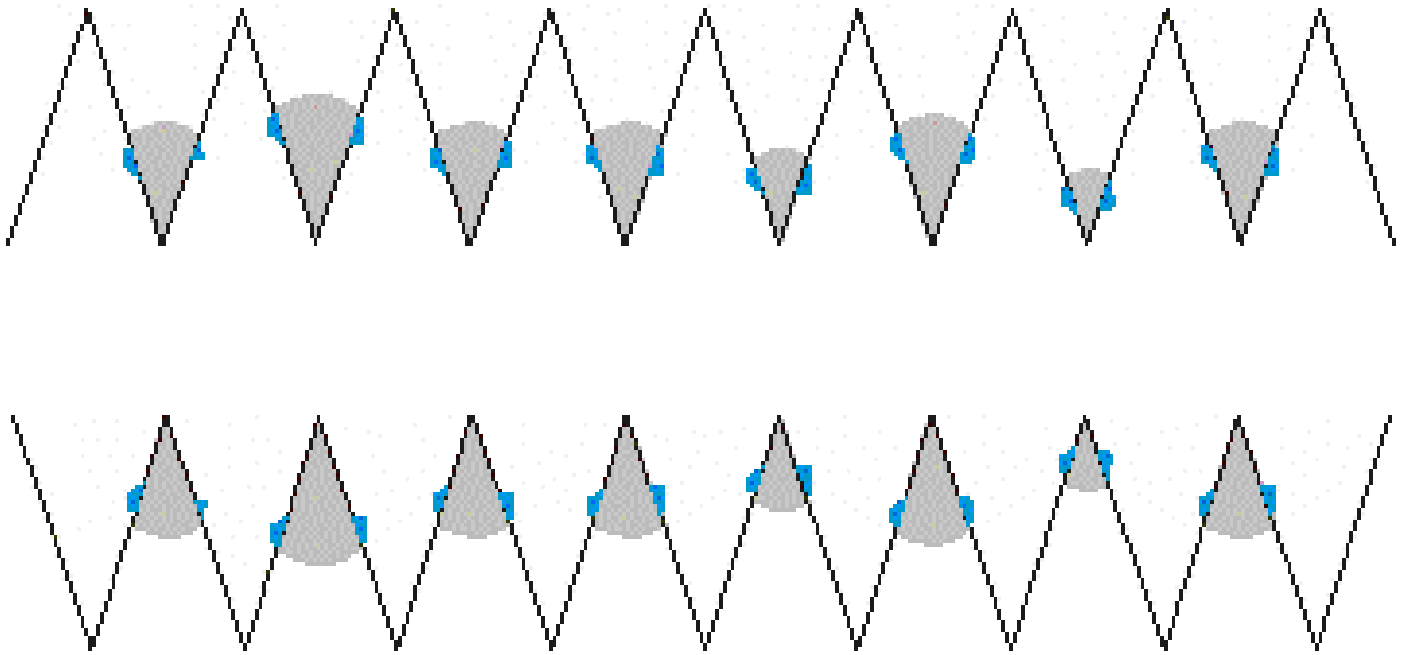


$2Zn^0 \rightarrow 2Zn^{2+} + 4e$

Elektrochemická korózia



Elektrochemická korózia



Štandardný potenciál

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

$$M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^-$$

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0$$

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

$a_{M^{n+}} = 1$

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

Štandardný potenciál

$Pt \rightarrow Pt^{2+}$	+1,6 V
$Au \rightarrow Au^{3+}$	+1,38 V
$Ag \rightarrow Ag^{+}$	+0,81 V
$Cu \rightarrow Cu^{2+}$	+0,35 V
$Pb \rightarrow Pb^{2+}$	-0,13 V
$Ni \rightarrow Ni^{2+}$	-0,25 V
$Fe \rightarrow Fe^{2+}$	-0,44 V
$Cr \rightarrow Cr^{3+}$	-0,51 V
$Zn \rightarrow Zn^{2+}$	-0,76 V
$Zr \rightarrow Zr^{4+}$	-1,53 V
$Ti \rightarrow Ti^{2+}$	-1,63 V
$Al \rightarrow Al^{3+}$	-1,69 V
$Mg \rightarrow Mg^{2+}$	-2,37 V

Štandardný potenciál

$2Cl^- = Cl_2 + 2e$	+1,36 V
$2H_20 = O_2 + 4H^+ + 4e$	+1,23 V
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	+0,77 V
$4OH^- = O_2 + 2H_20 + 4e$	+0,40 V
$H_2 = 2H^+ + 2e$	0,00 V
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	-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 diagramy – Mg/H_2O

- 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).

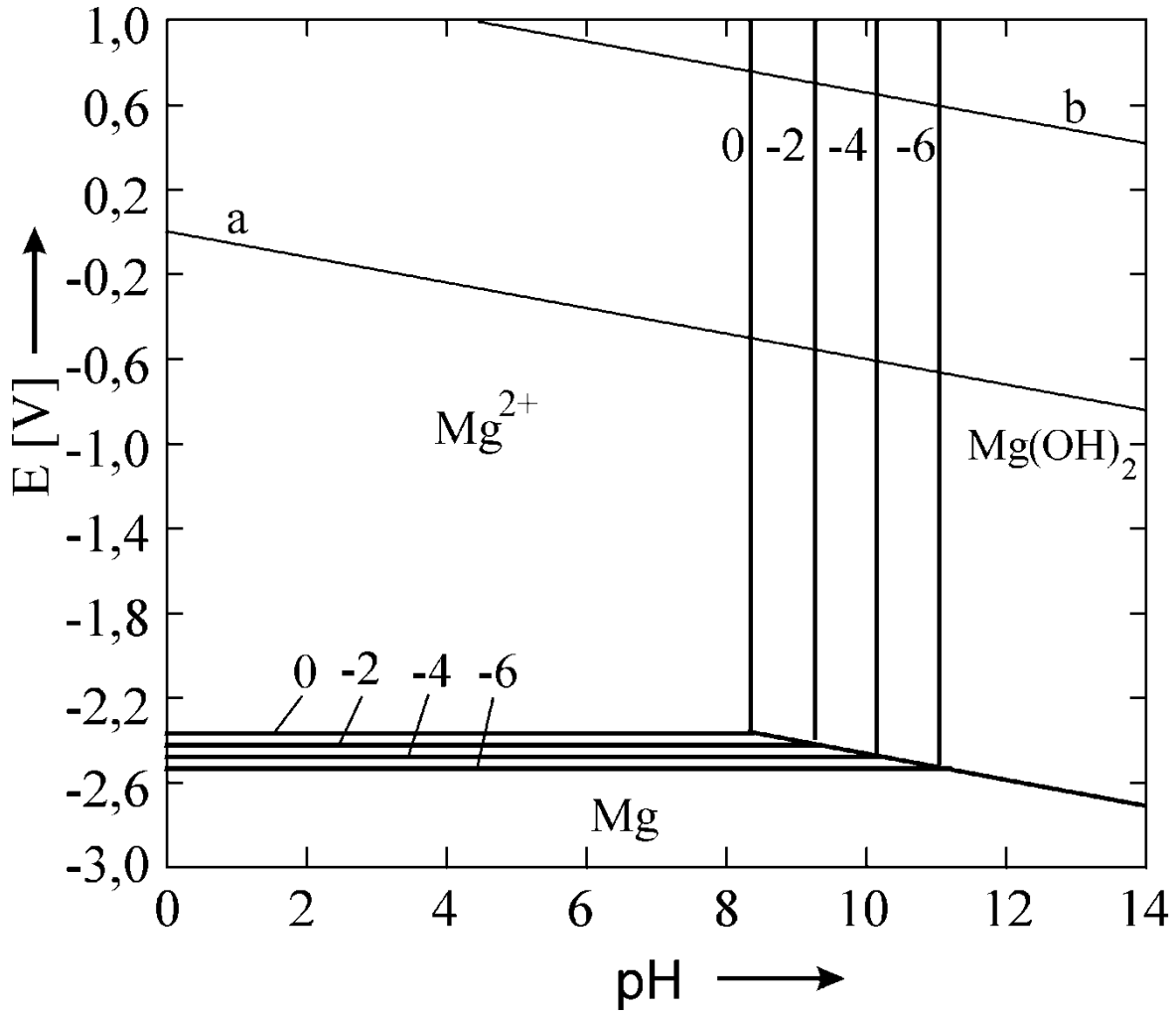
- Pre horčík pri 25°C a 101,3 kPa v čistej vode sú typické formy: Mg, $Mg(OH)_2$, Mg^{2+}

$$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$$

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Mg + 2H_2O$$

$$Mg^{2+} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+$$

E – pH diagramy – Mg/H_2O



E – pH diagramy – Al/H_2O

- Pre hliník pri 25°C a 101,3 kPa v čistej vode sú typické formy: Al, $Al_2O_3.H_2O$, AlO_2^- , Al^{3+} a možné reakcie:

$$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$$

$$Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e \rightarrow Al + 3H_2O$$

$$Al_2O_3.H_2O + 6H^+ + 6e \rightarrow 2Al + 4H_2O$$

$$AlO_2^- + 4H^+ + 3e \rightarrow Al + 2H_2O$$

$$Al(OH)^{2+} + H^+ + 3e \rightarrow Al + H_2O$$

$$Al(OH)_2^+ + 2H^+ + 3e \rightarrow Al + 2H_2O$$

$$Al(OH)_3 + H^+ \rightarrow Al(OH)_2^+ + H_2O$$

$$Al_2O_3.H_2O + 2H^+ \rightarrow 2Al(OH)_2^+$$

$$Al(OH)_3 + 2H^+ \rightarrow Al(OH)^{2+} + 2H_2O$$

$$Al_2O_3.H_2O + 4H^+ \rightarrow 2Al(OH)_2^+ + 2H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

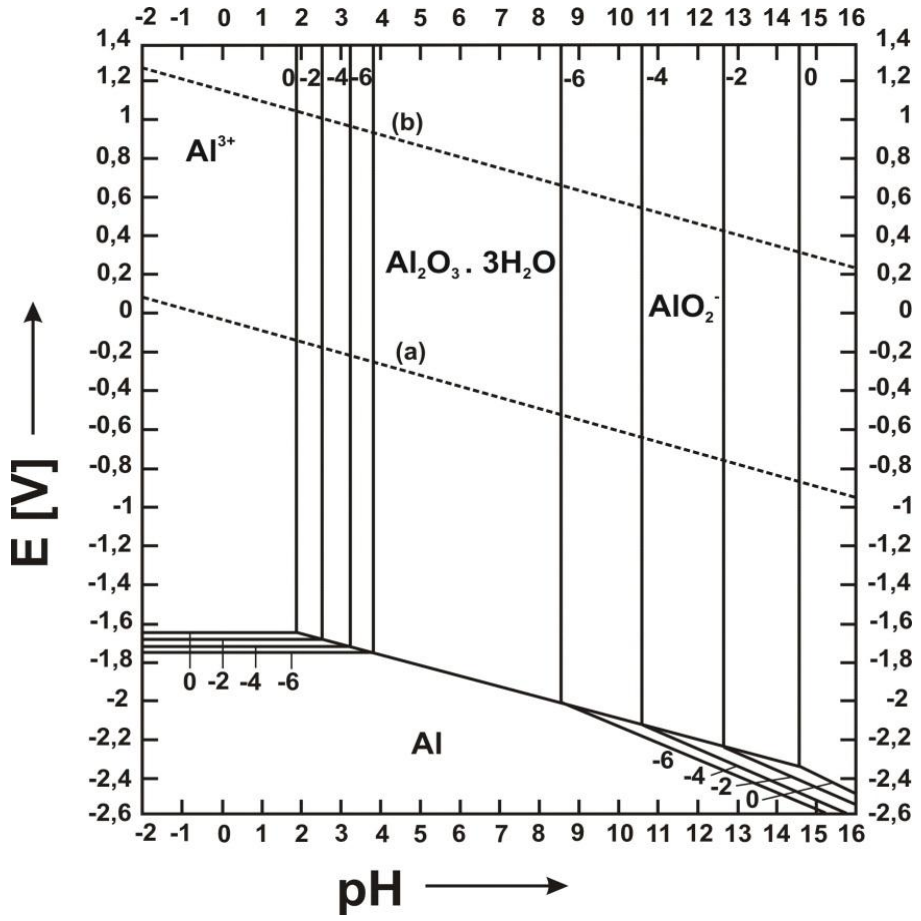
$$Al_2O_3.H_2O + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 4H_2O$$

$$Al(OH)_3 \rightarrow AlO_2^- + H^+ + H_2O$$

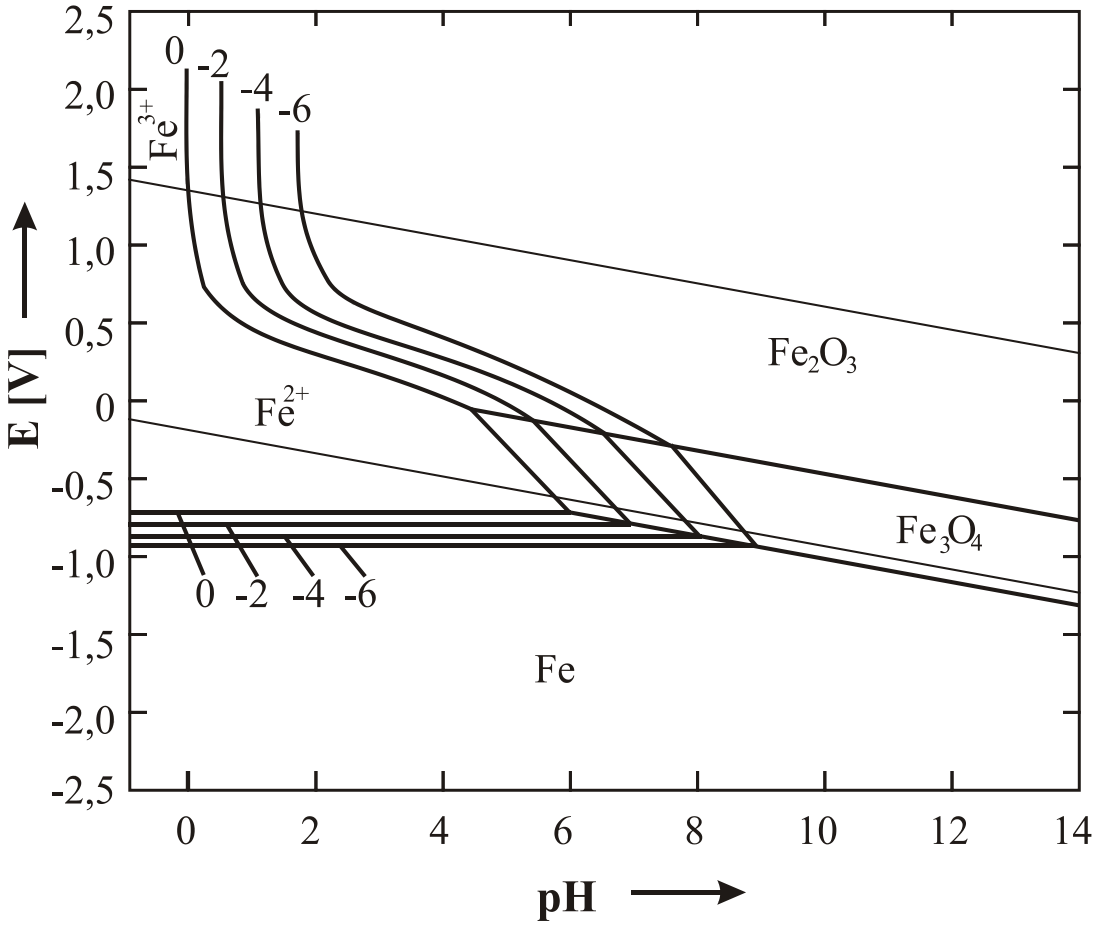
$$Al_2O_3.H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 2H^+$$

$$AlO_2^- + 4H^+ \rightarrow Al^{3+} + 2H_2O$$

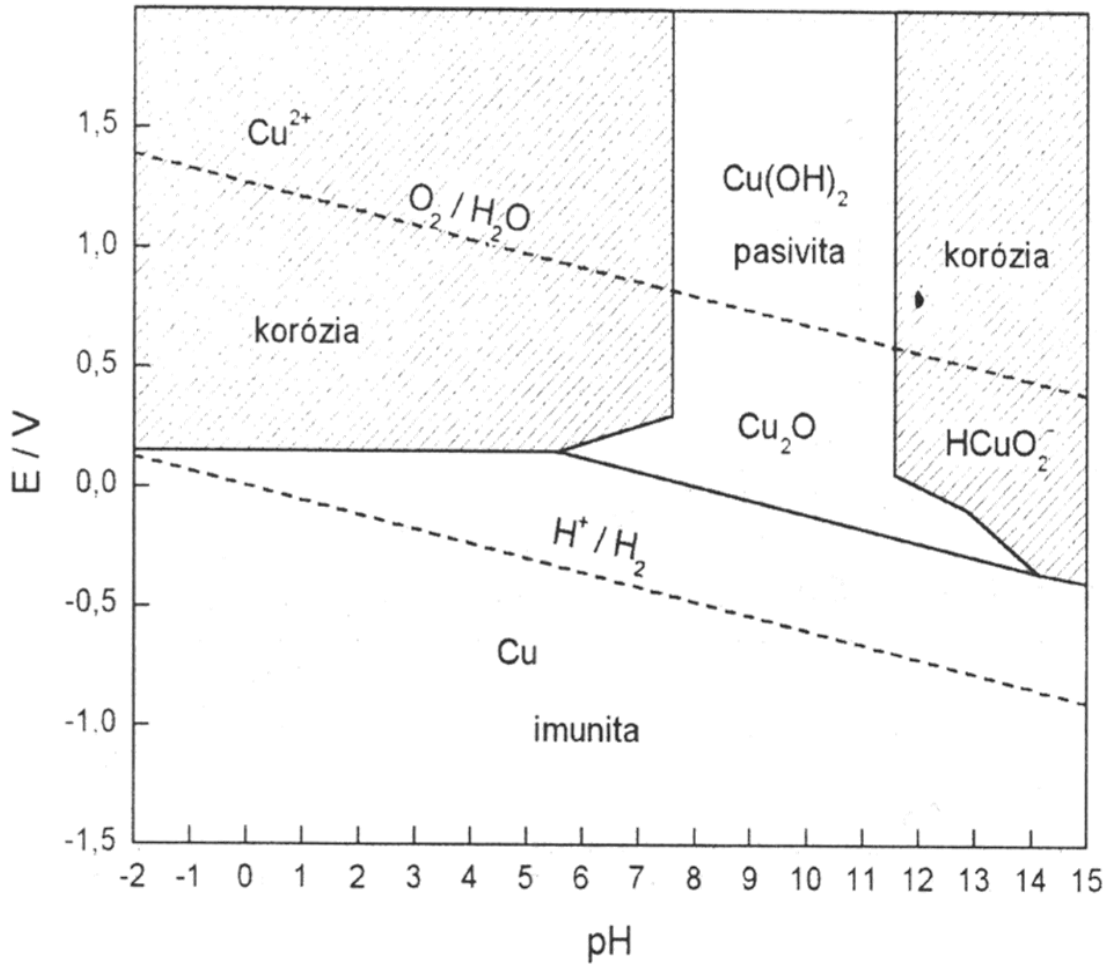
E – pH diagramy – Al/H_2O



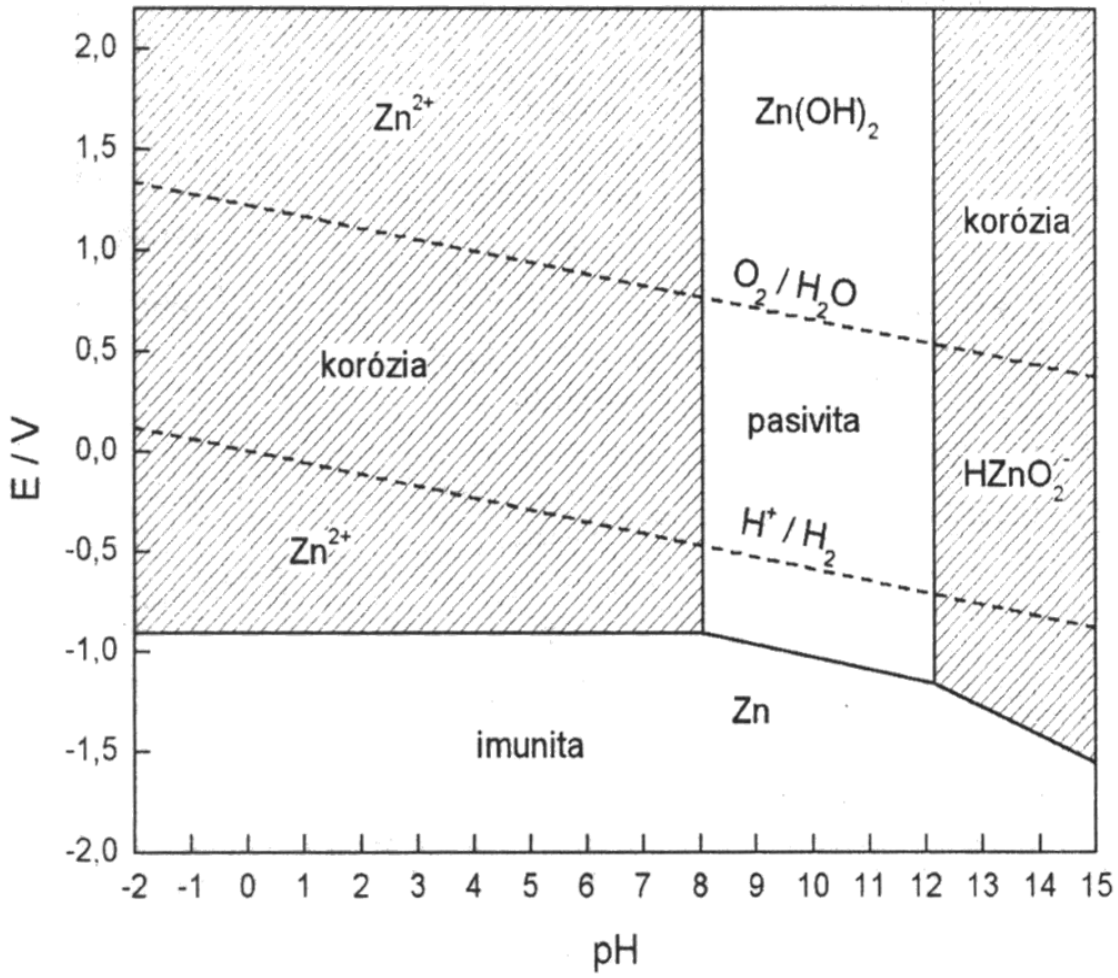
E – pH diagramy – Fe/H_2O



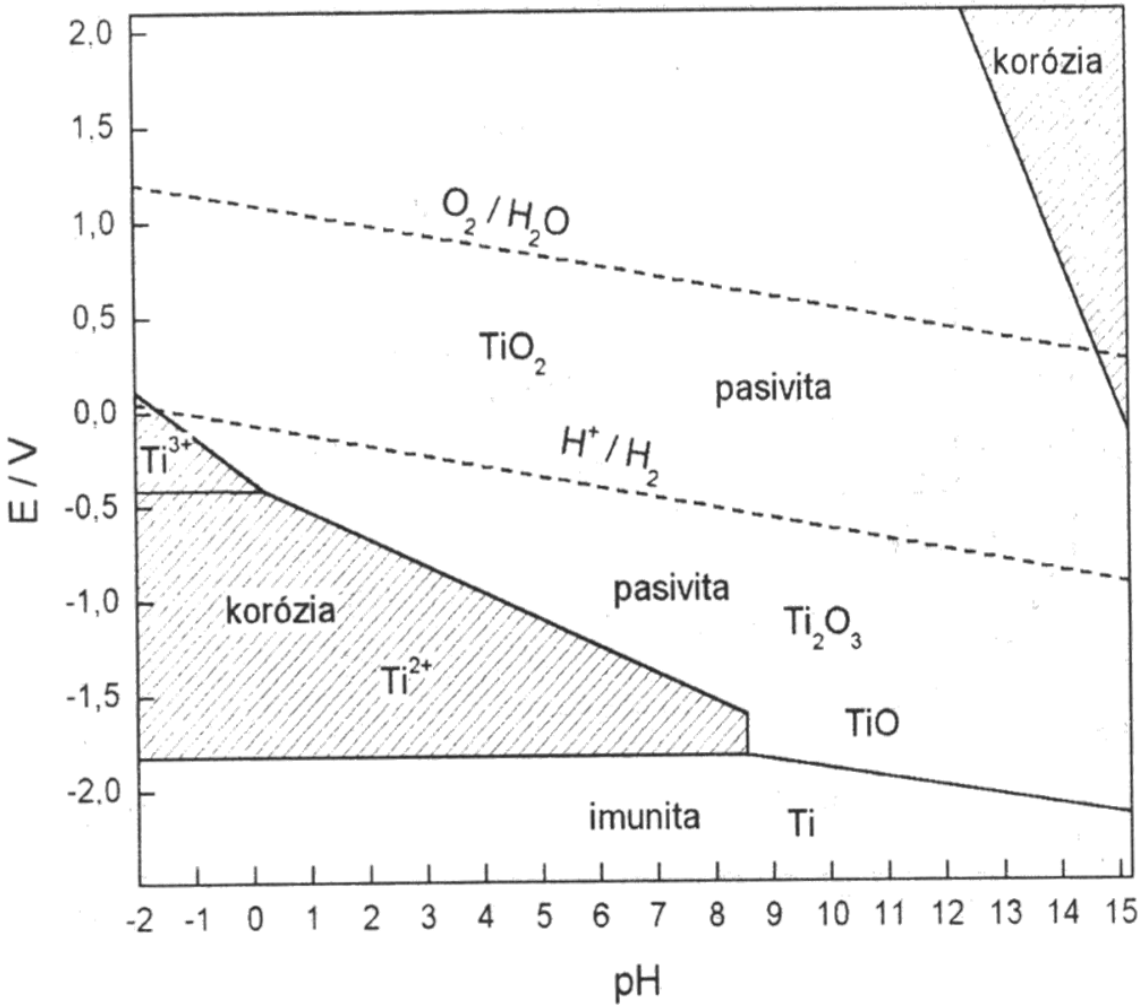
E – pH diagramy – Cu/H_2O



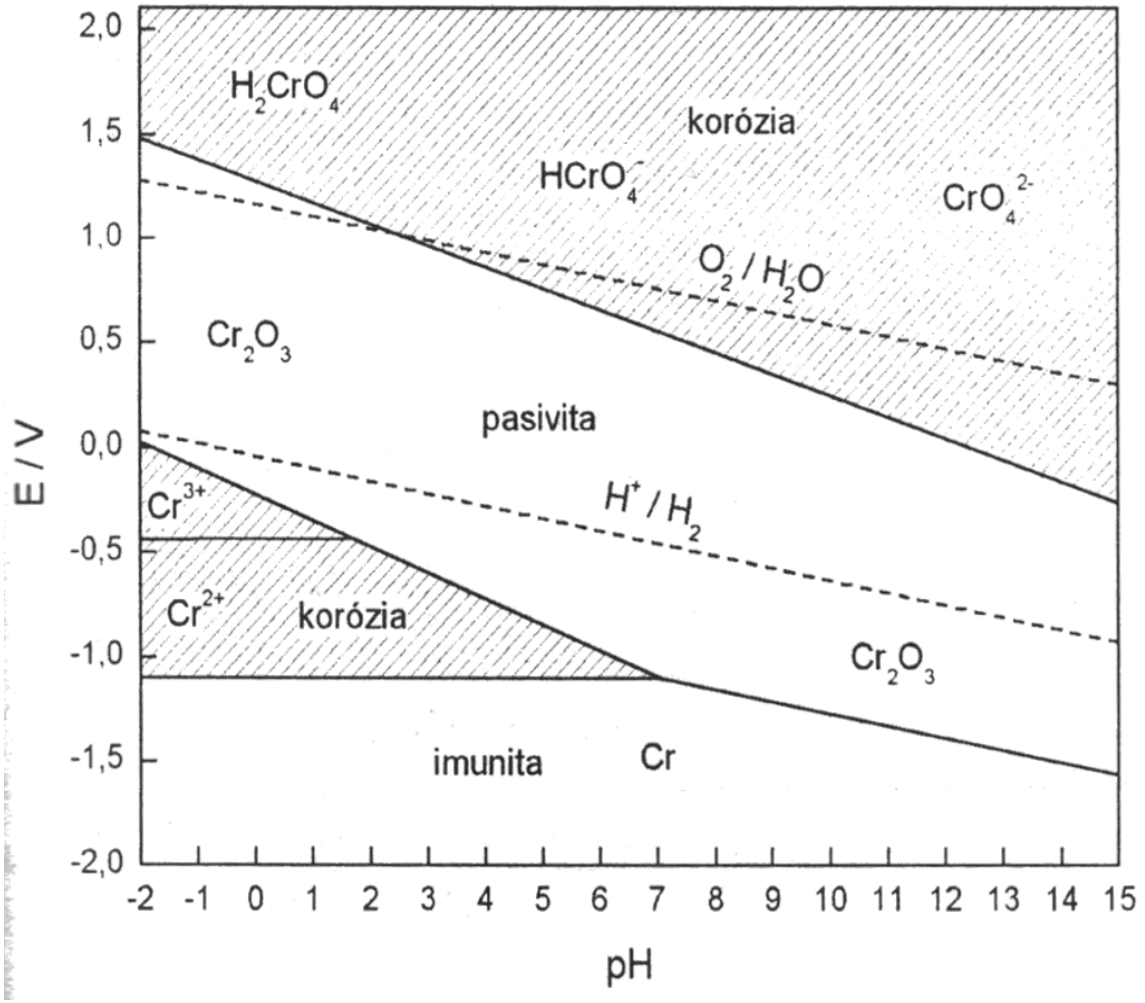
E – pH diagramy – Zn/H_2O



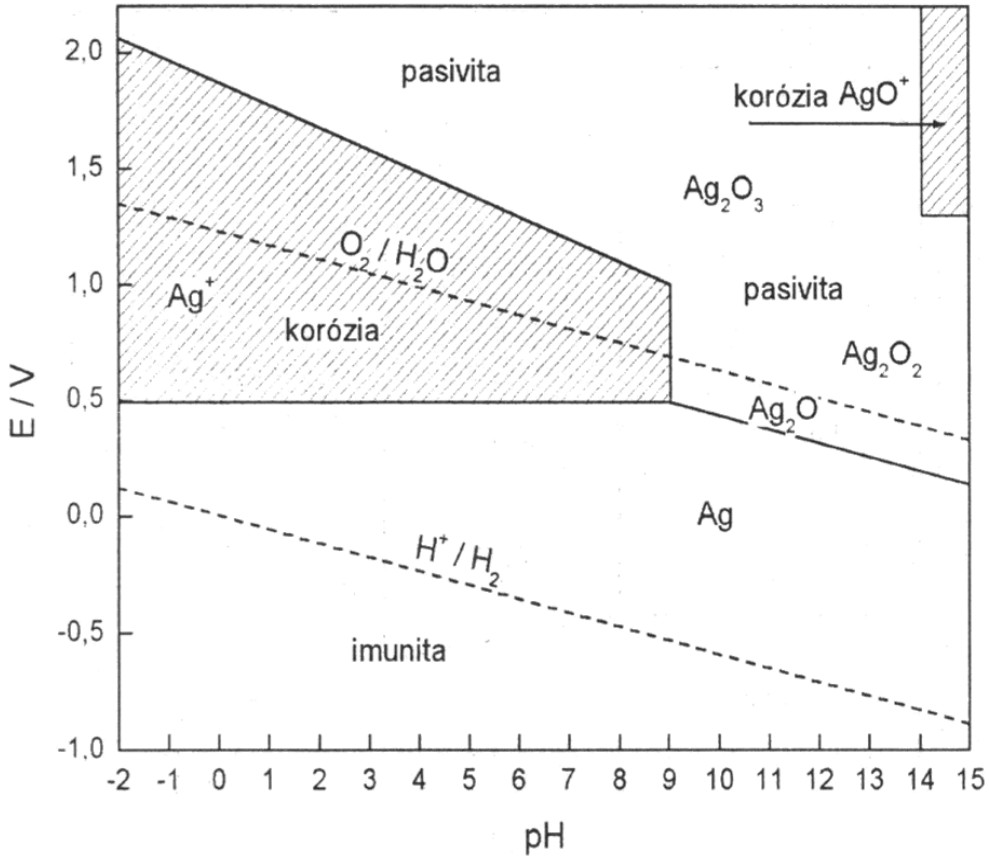
E – pH diagramy – Ti/H_2O



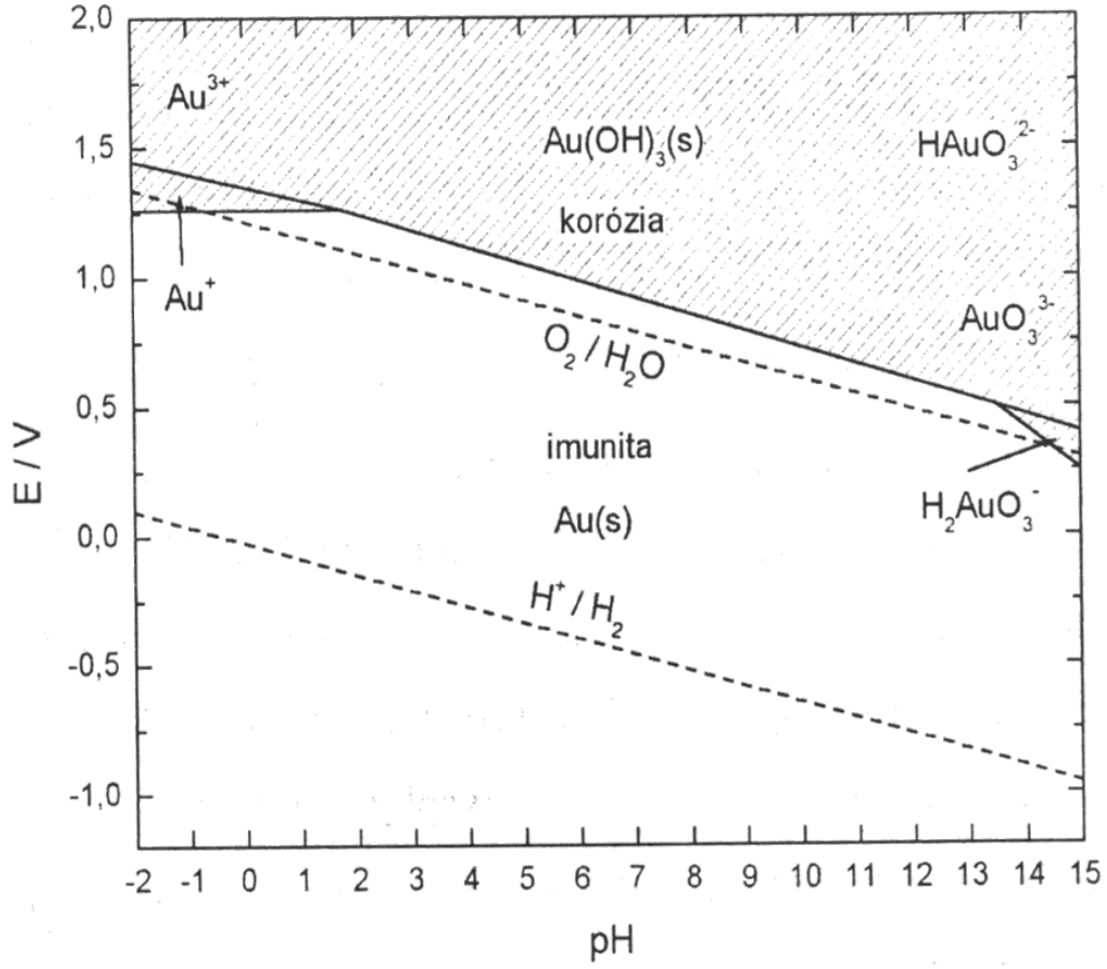
E – pH diagramy – Cr/H_2O



E – pH diagramy – Ag/H_2O



E – pH diagramy – Au/H_2O



Kinetika koróznych 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 koróznych reakcií

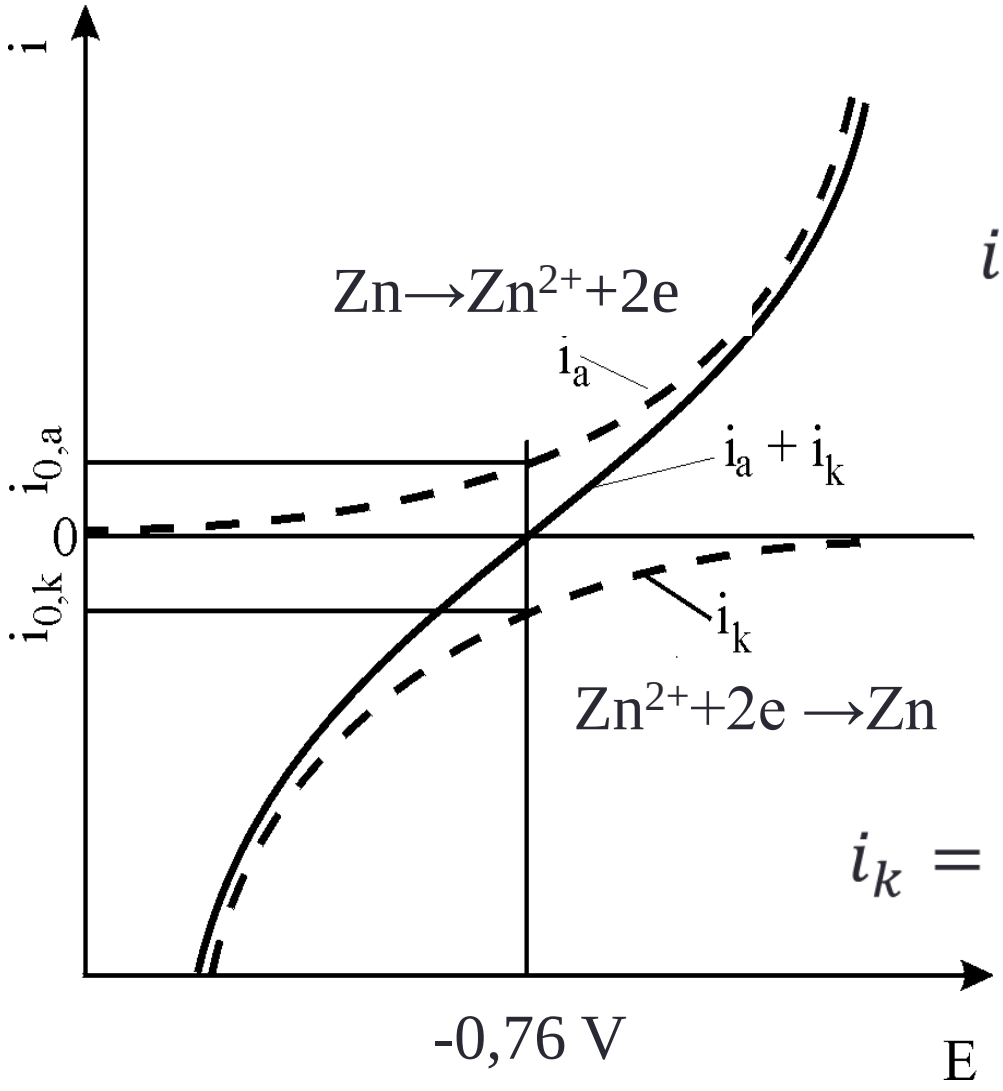
- Množstvo premenenej látky:

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

- Rýchlosť korózie:

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

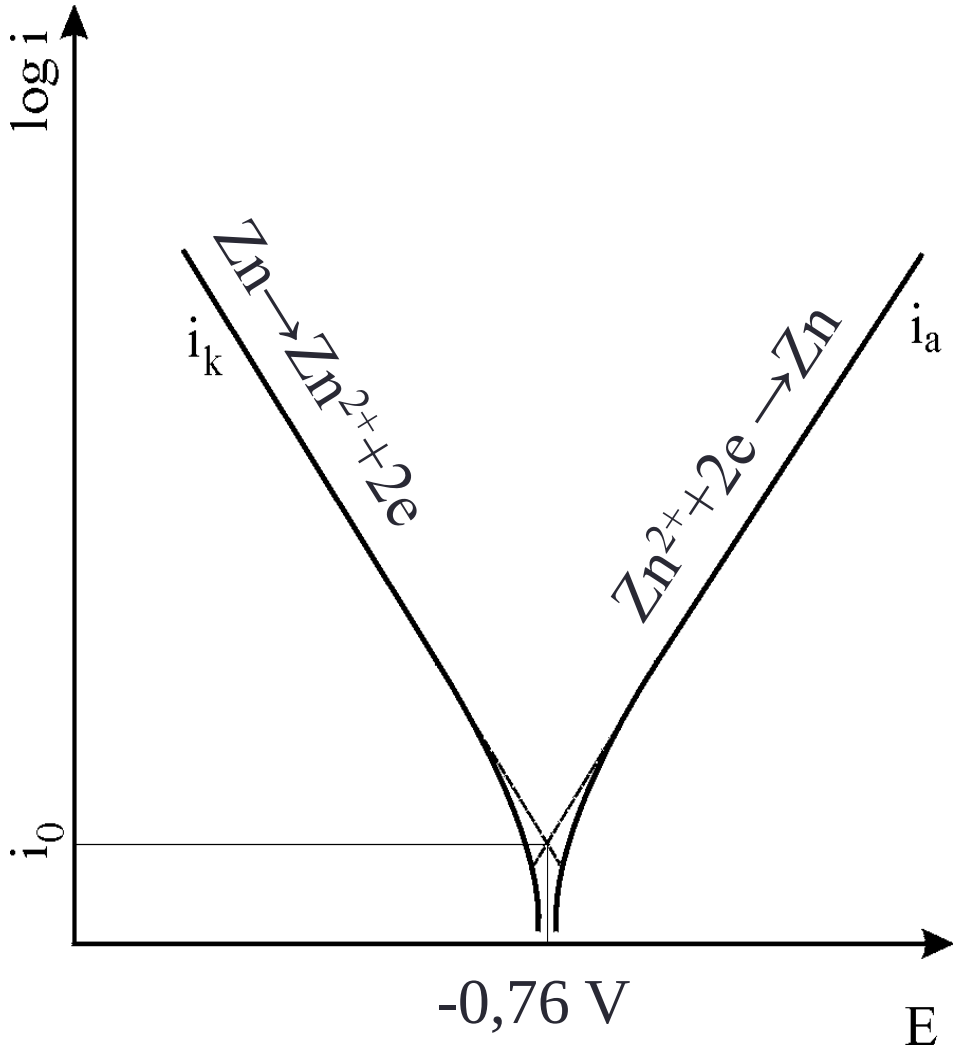
Kinetika koróznych reakcií



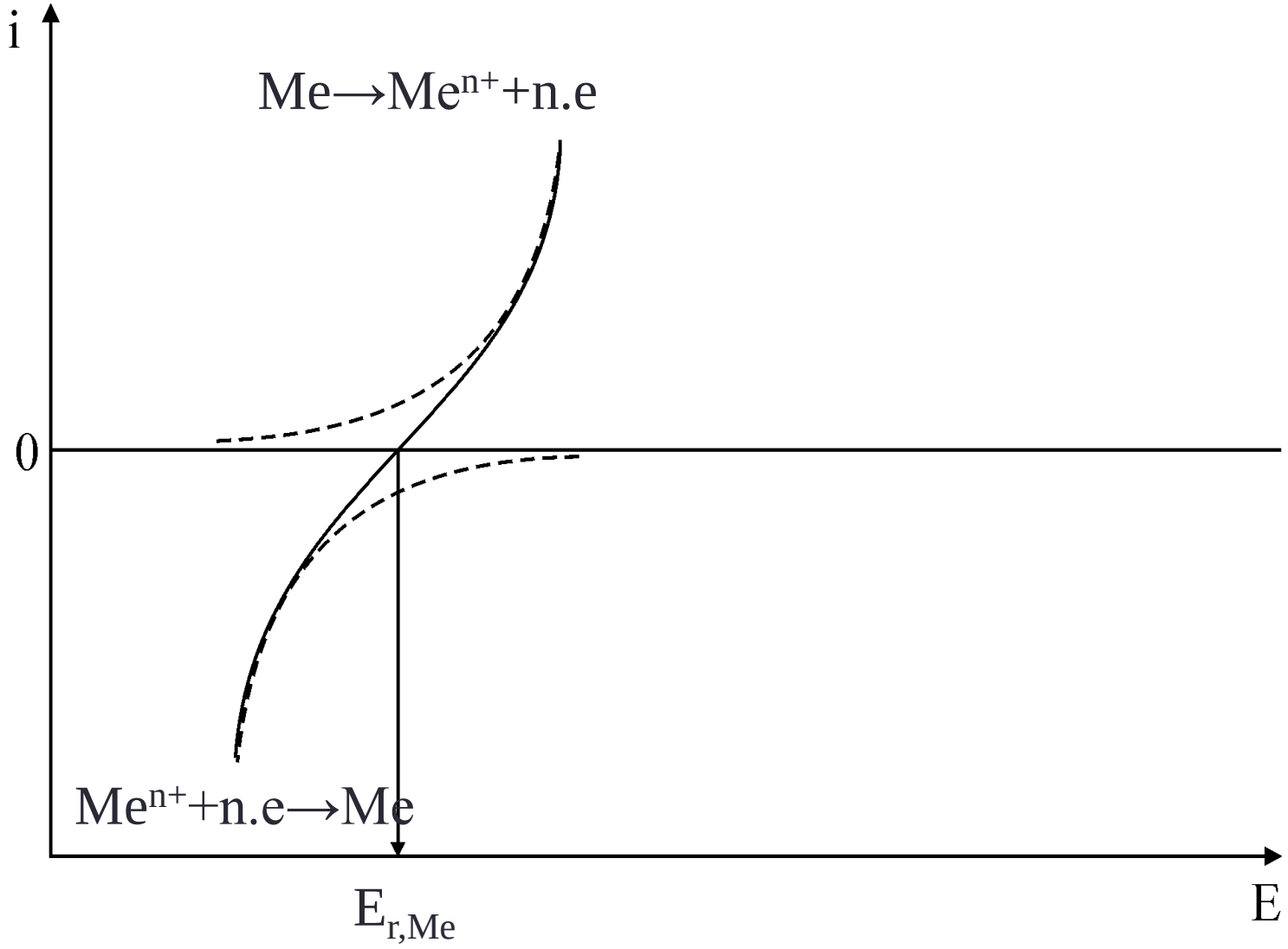
$$i_a = i_0 e^{\frac{\alpha.n.F}{R.T}\eta}$$

$$i_k = i_0 e^{-\frac{(1-\alpha).n.F}{R.T}\eta}$$

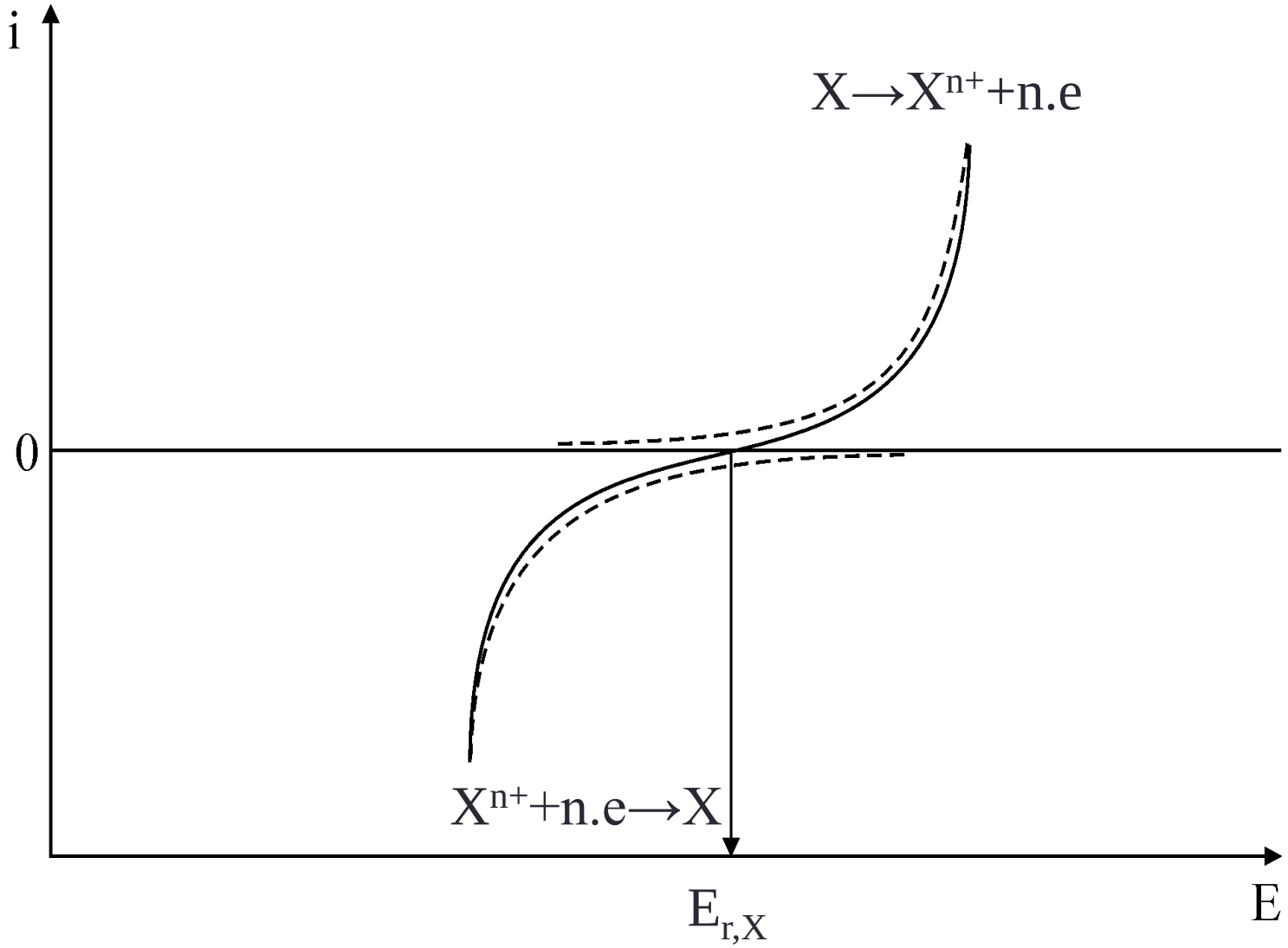
Kinetika koróznych reakcií



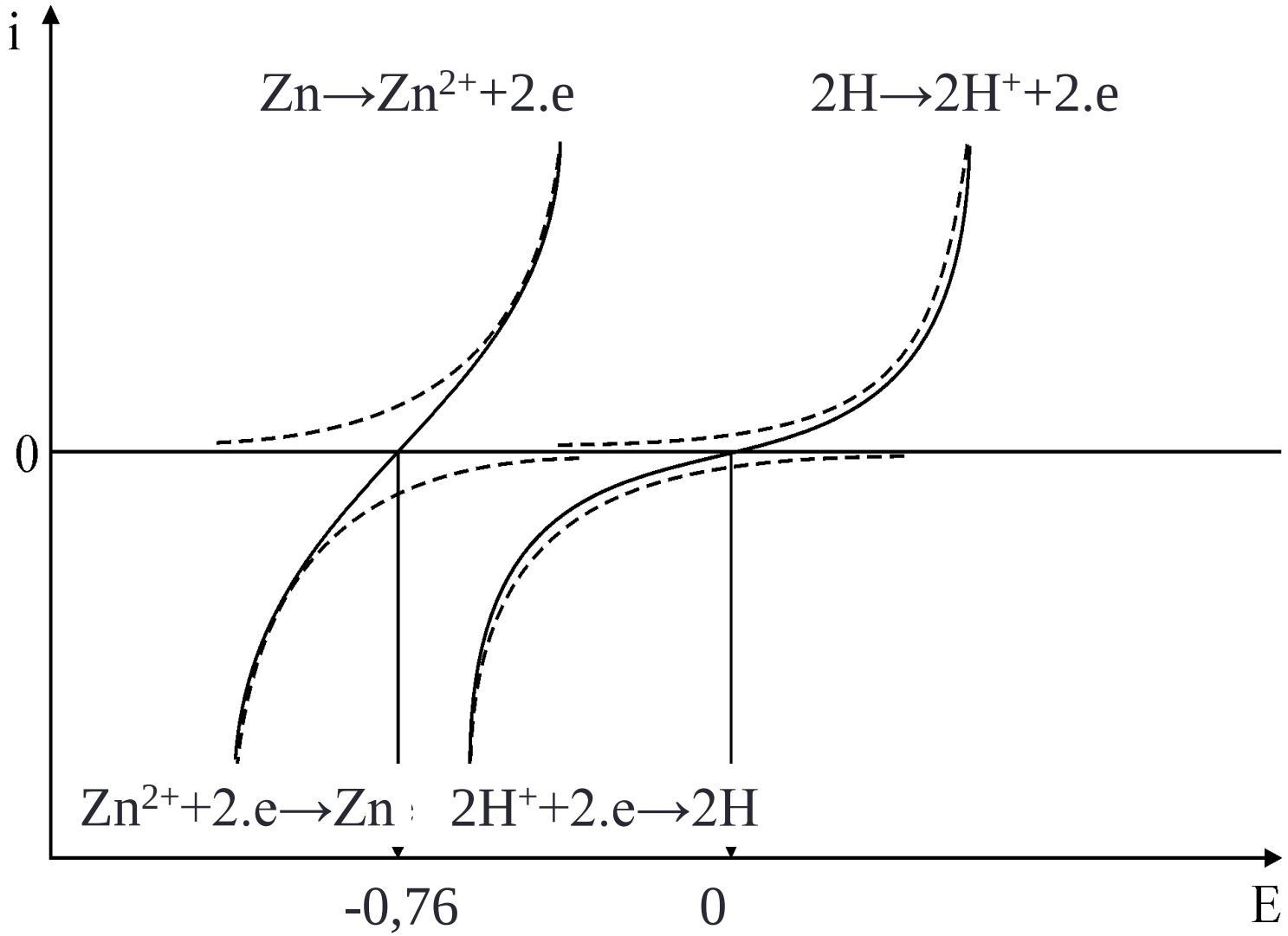
Spriahnuté reakcie



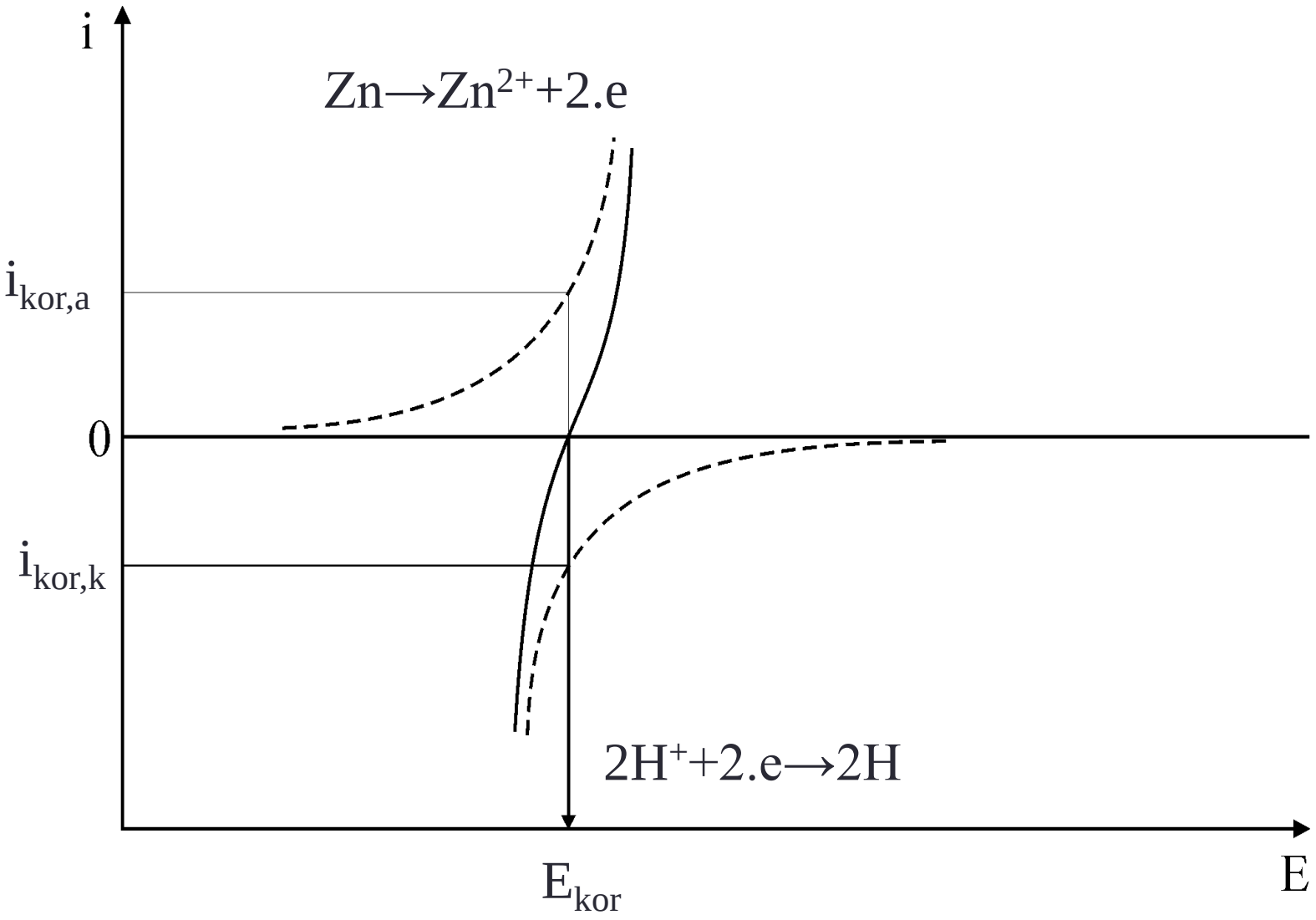
Spriahnuté reakcie



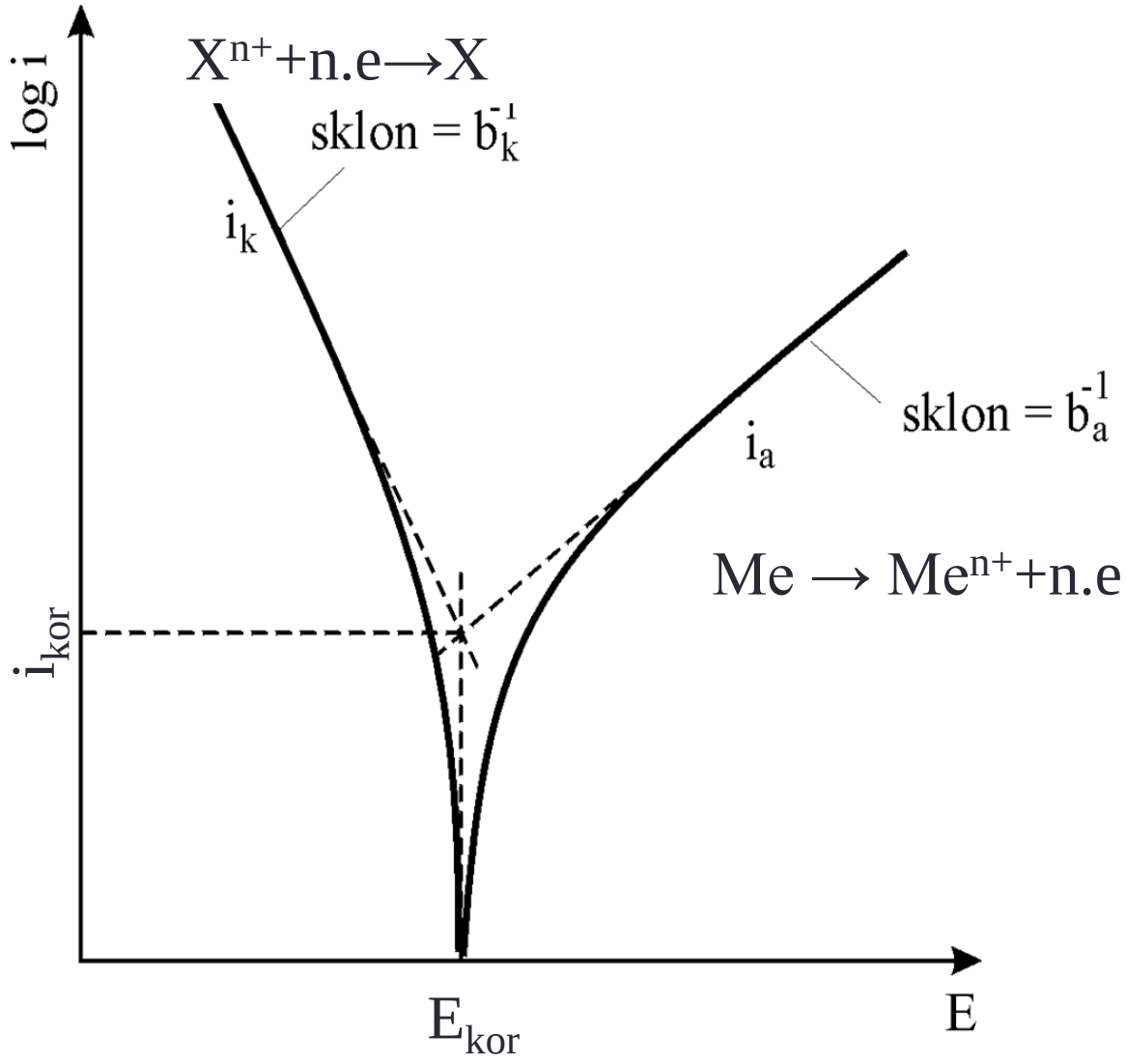
Spriahnuté reakcie



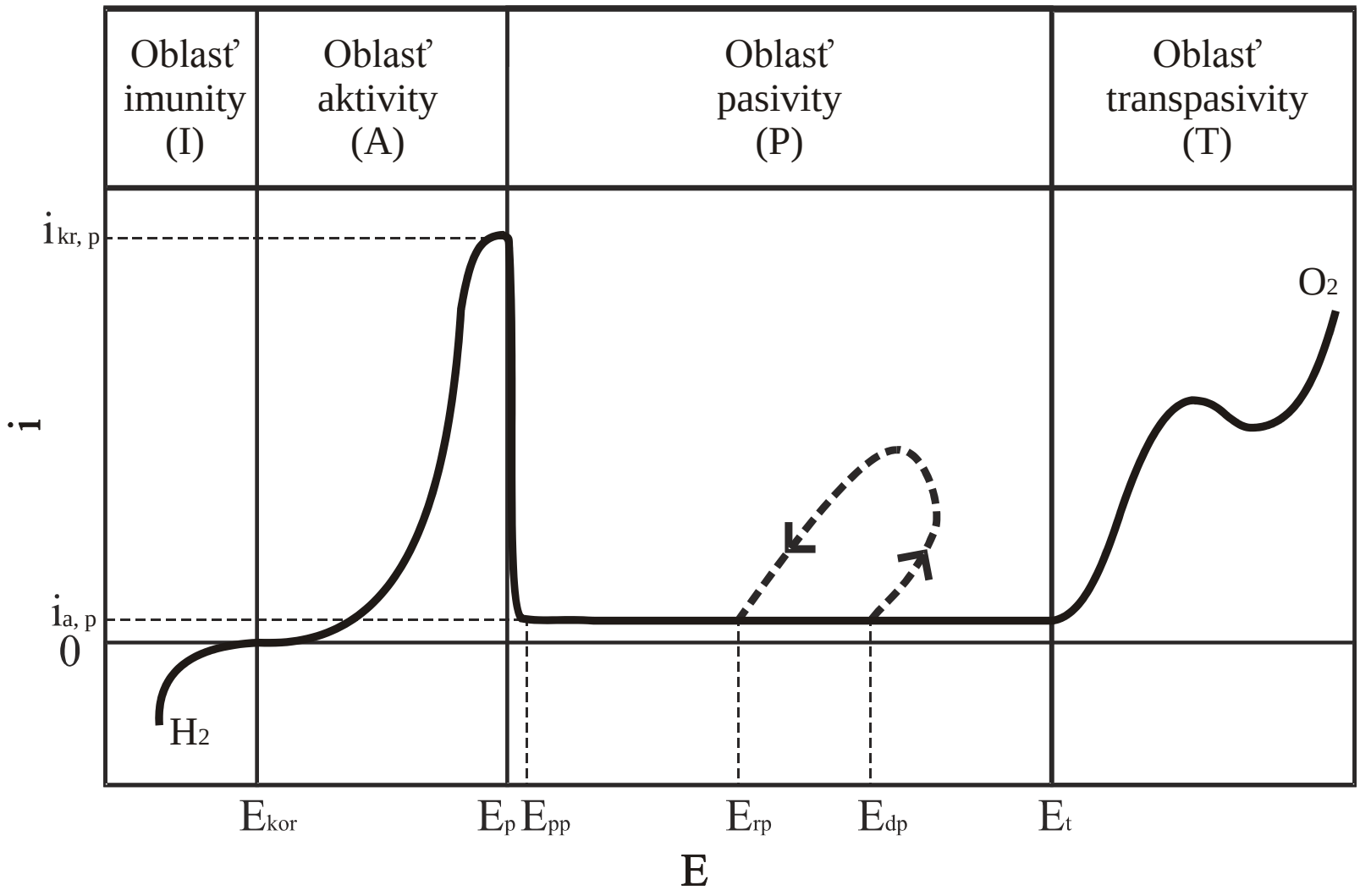
Spriahnuté reakcie



Spriahnuté reakcie – korózny diagram

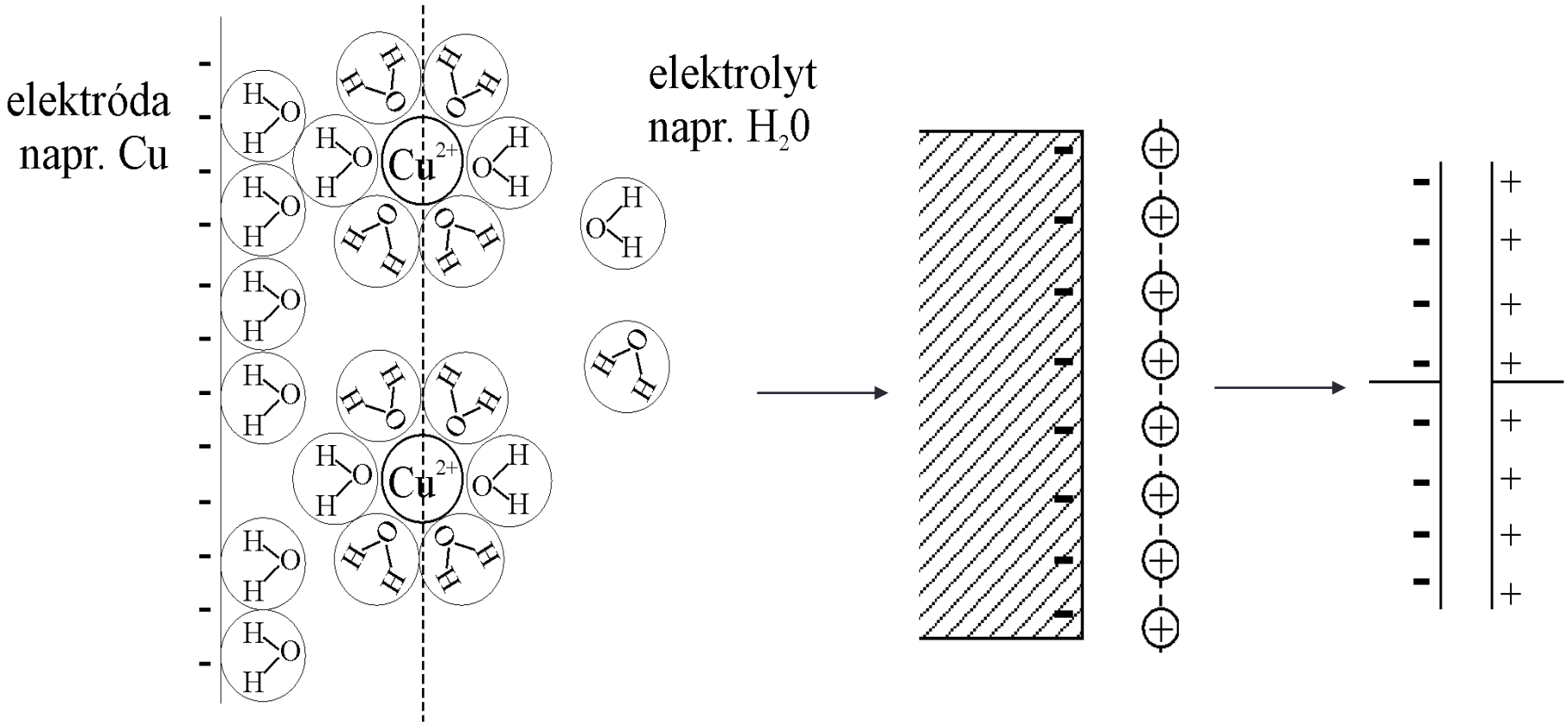


Úplný korózny diagram



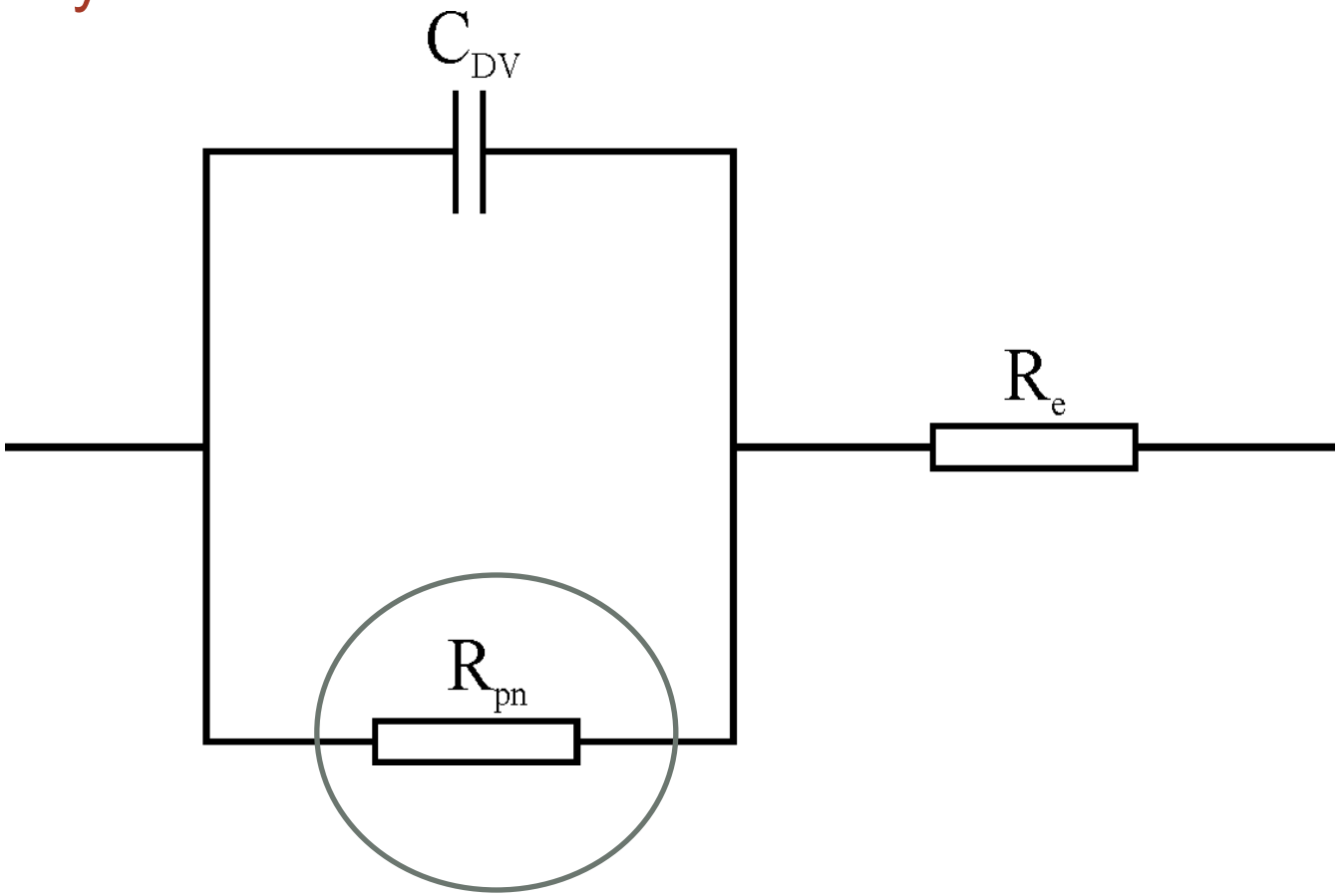
Hodnotenie elektrochemických vlastností

- Základný model

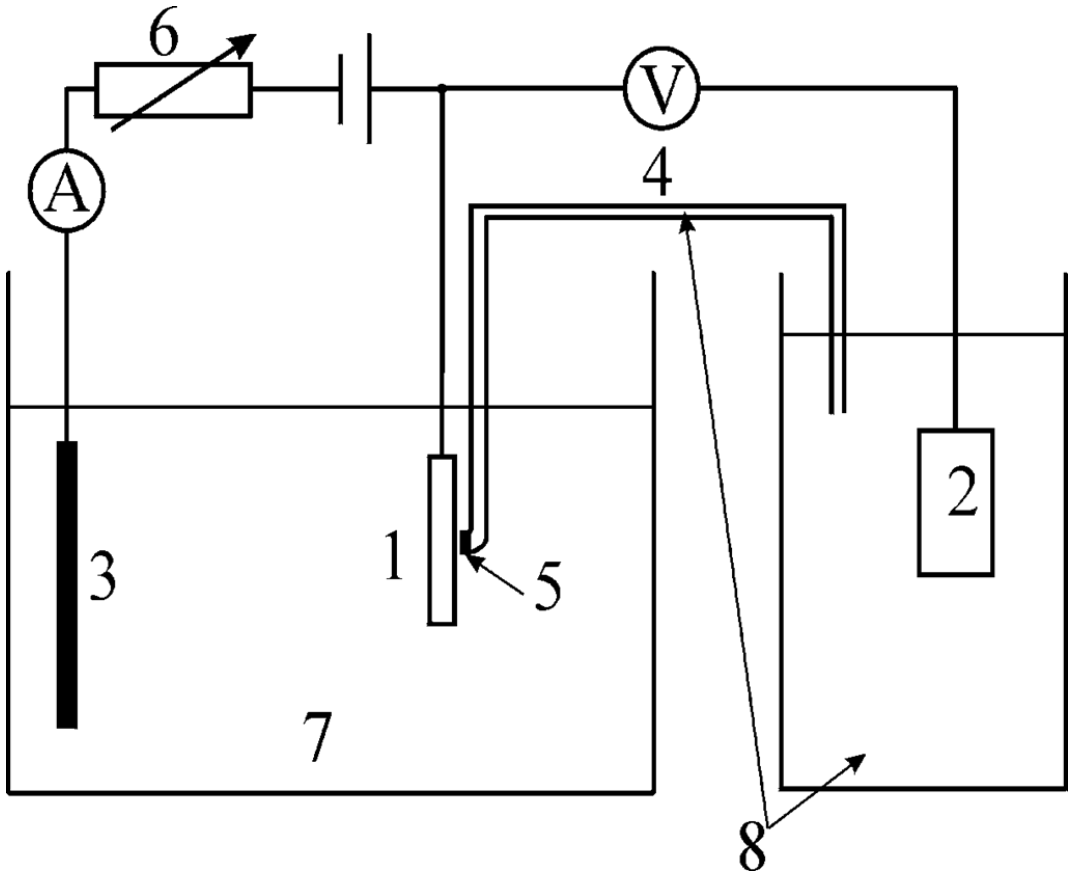


Hodnotenie elektrochemických vlastností

- Základný model



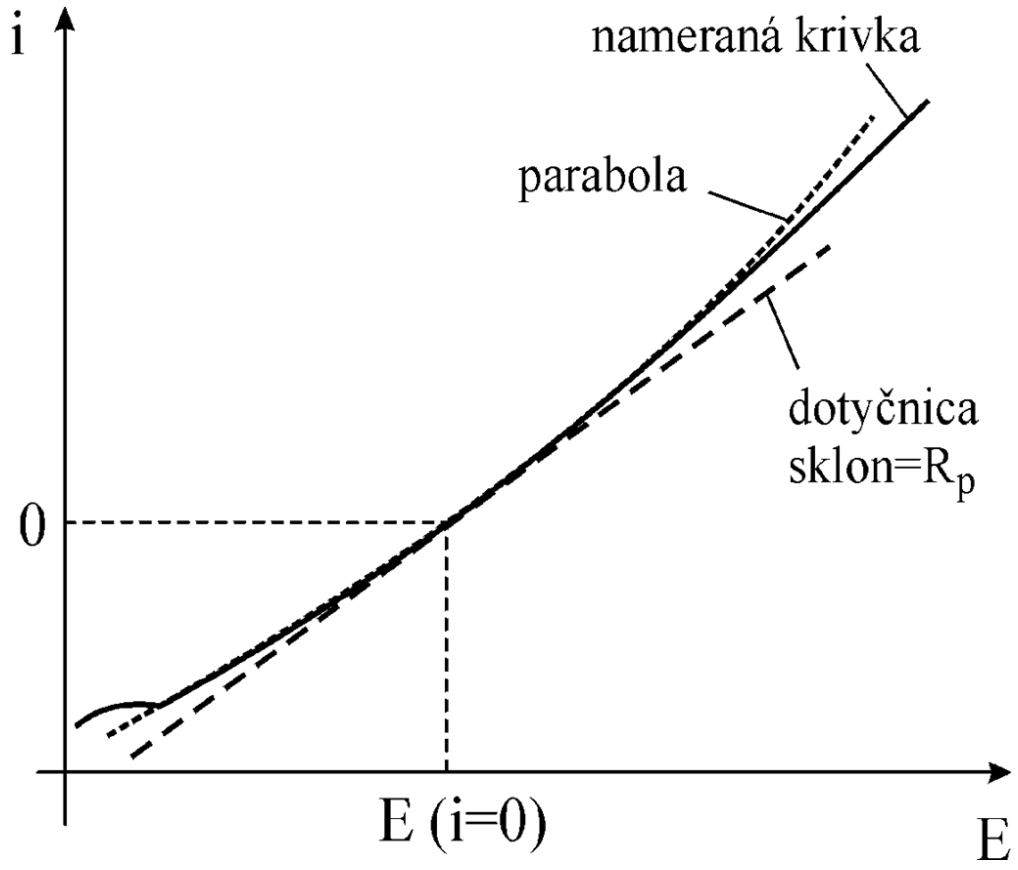
Potenciodynamická skúška



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

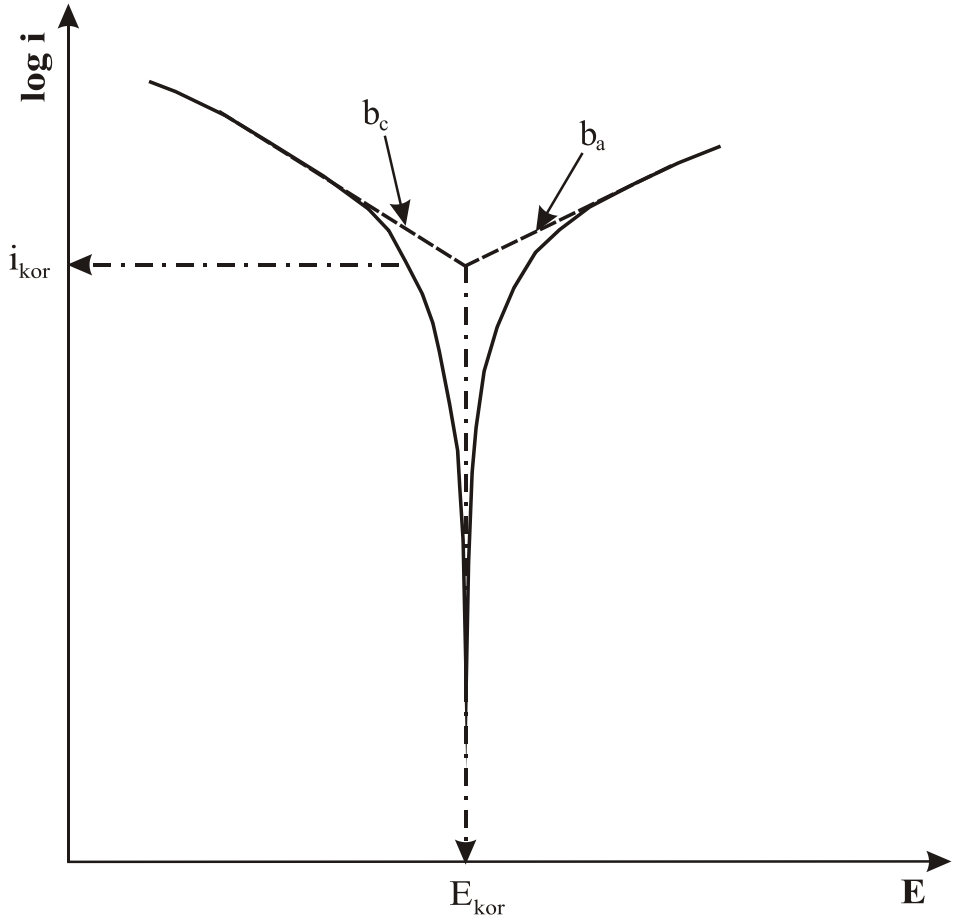
Potenciodynamická skúška

1. Sternova analýza



Potenciodynamická skúška

2. Sternova analýza = Tafelova analýza



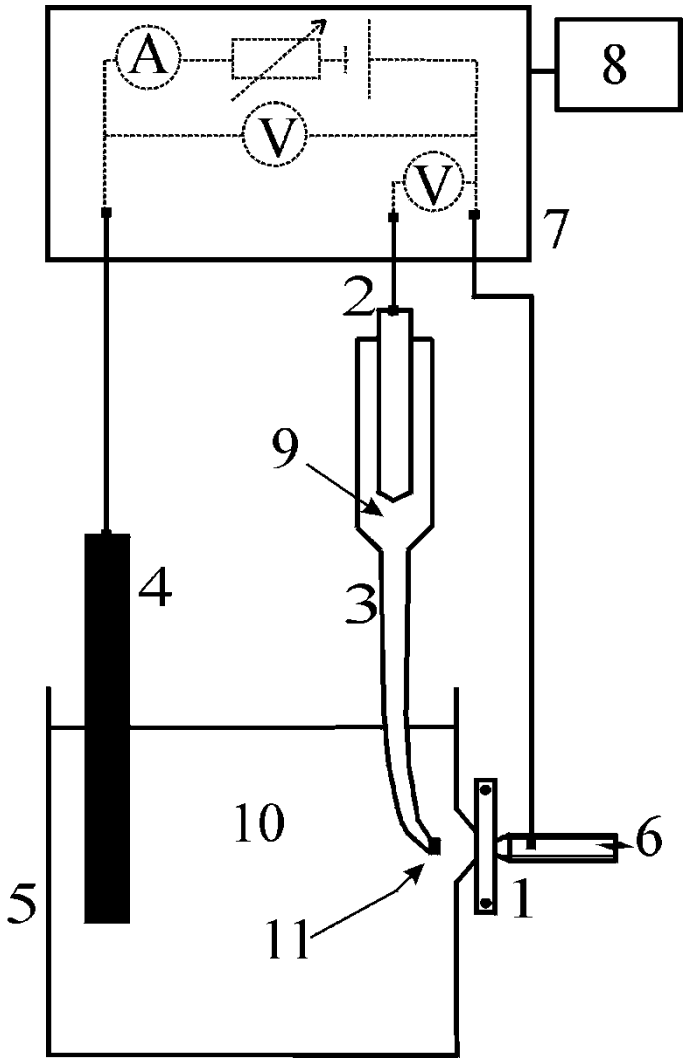
$$i_{kor} = \frac{1}{2{,}303R_p} \frac{b_a|b_c|}{b_a + |b_c|}$$

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.

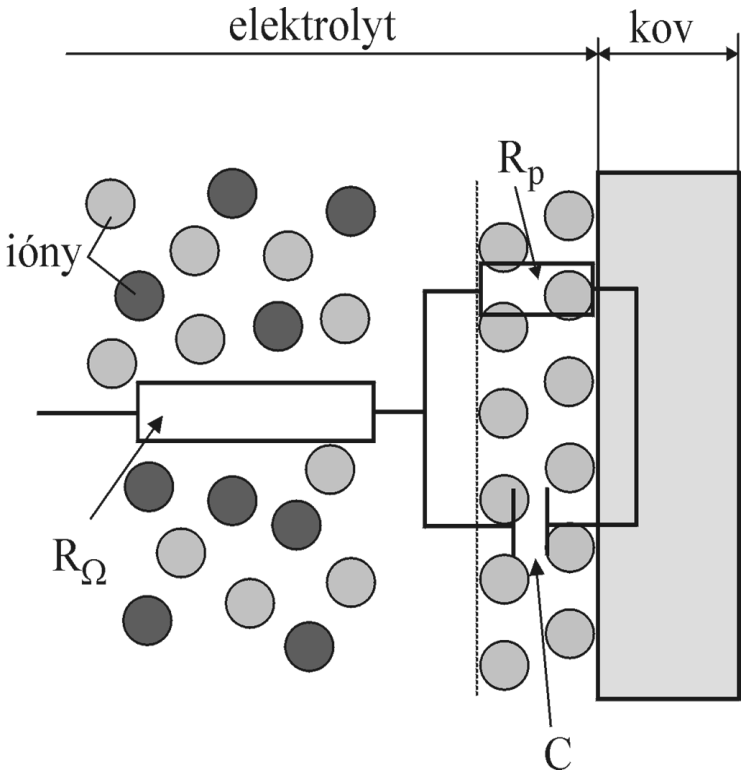
EIS – schéma zapojenia



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

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

Z_1 – odpor elektrolytu (R_Ω)

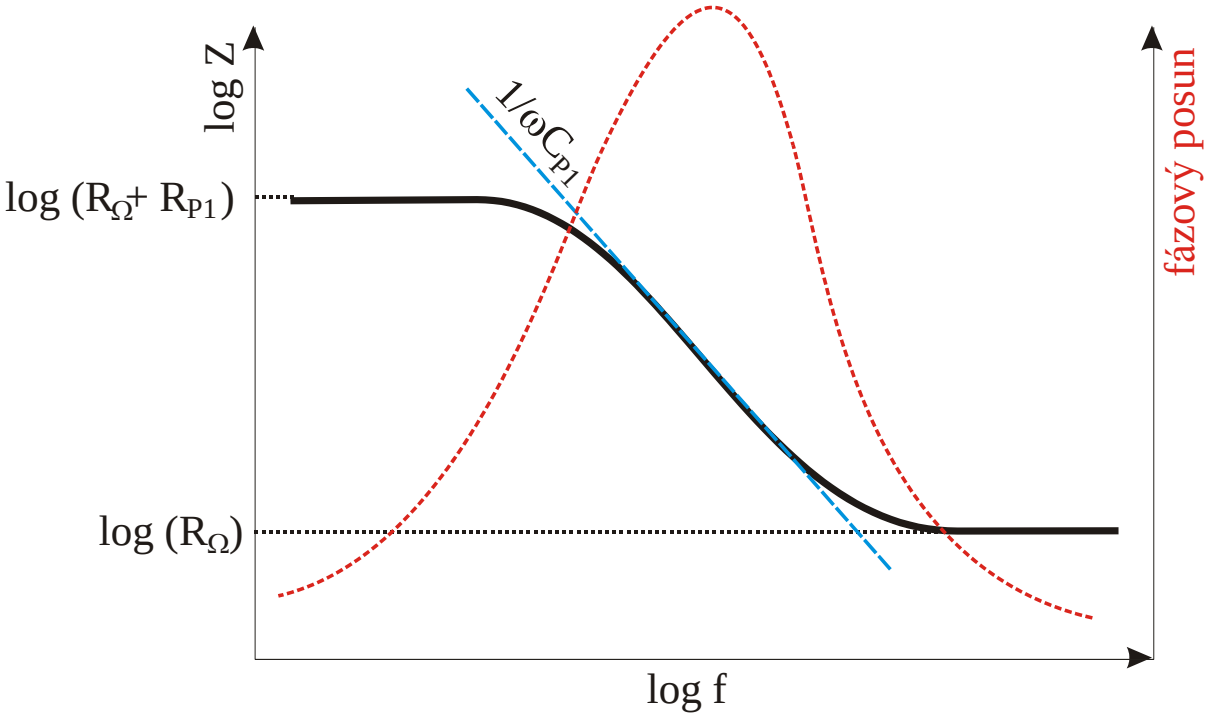
Z_2 – polarizačný odpor (R_p)

Z_3 – kapacitancia dvojvrstvy (C)

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

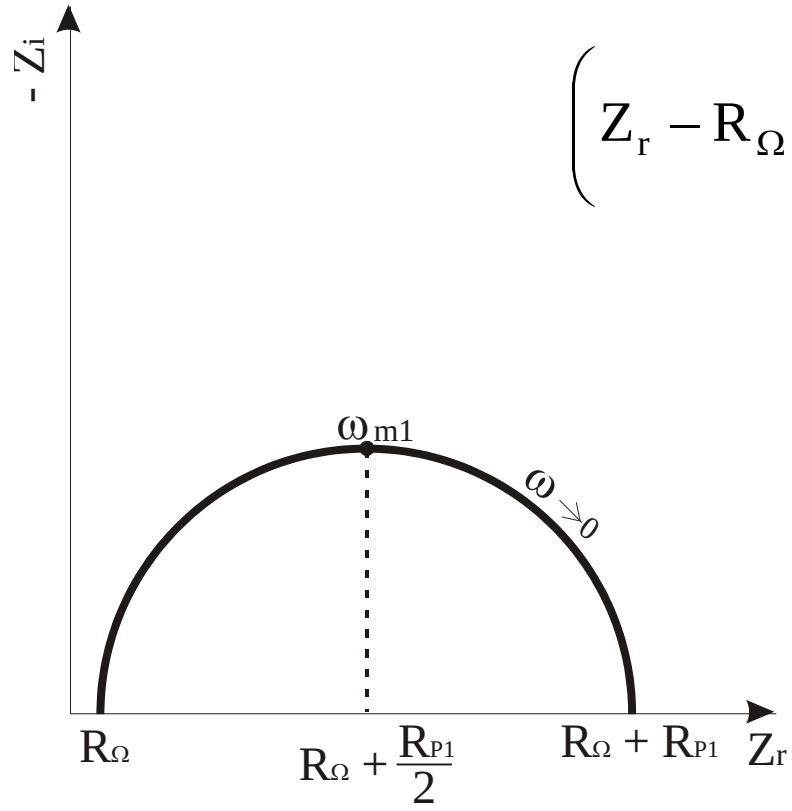
EIS – zobrazenie výsledkov meraní

- Bode(ho) diagramy



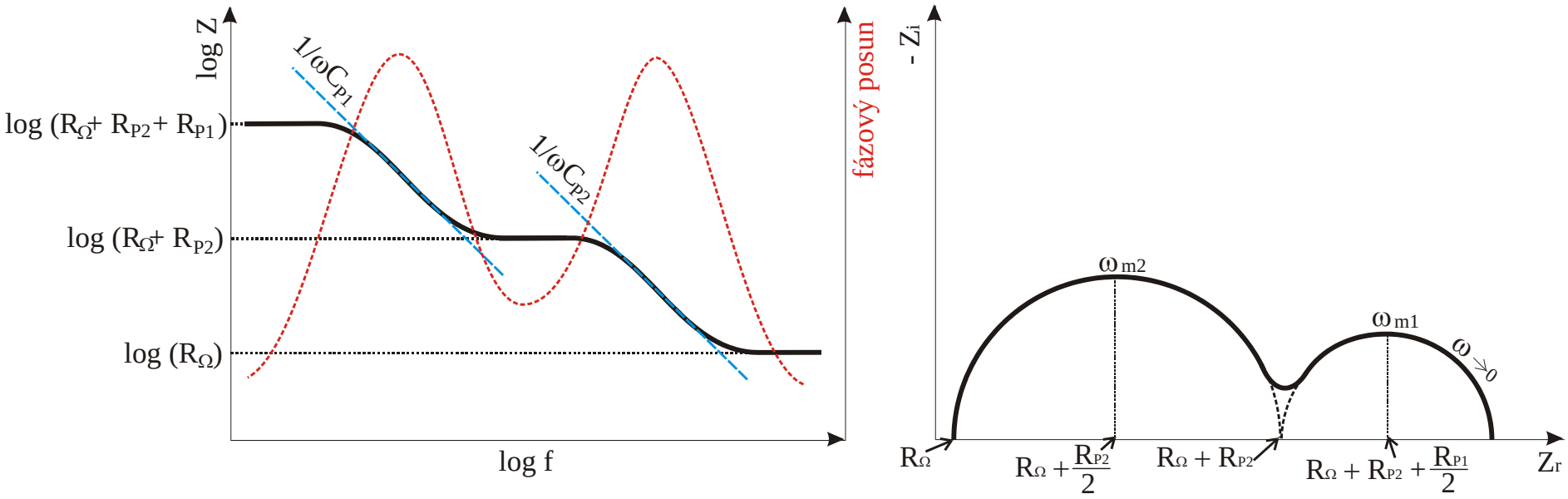
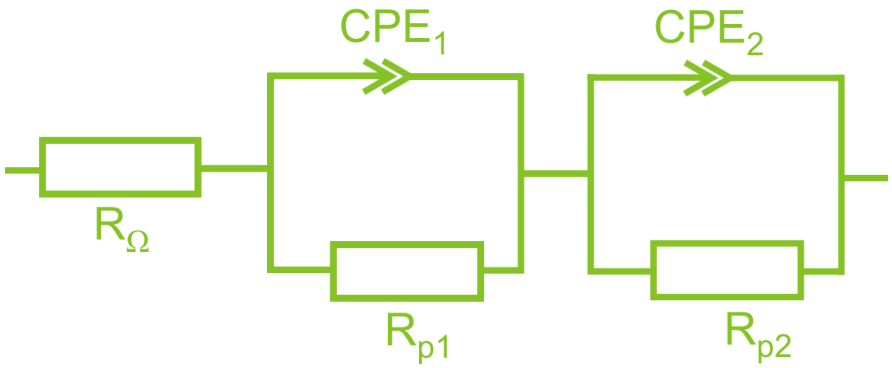
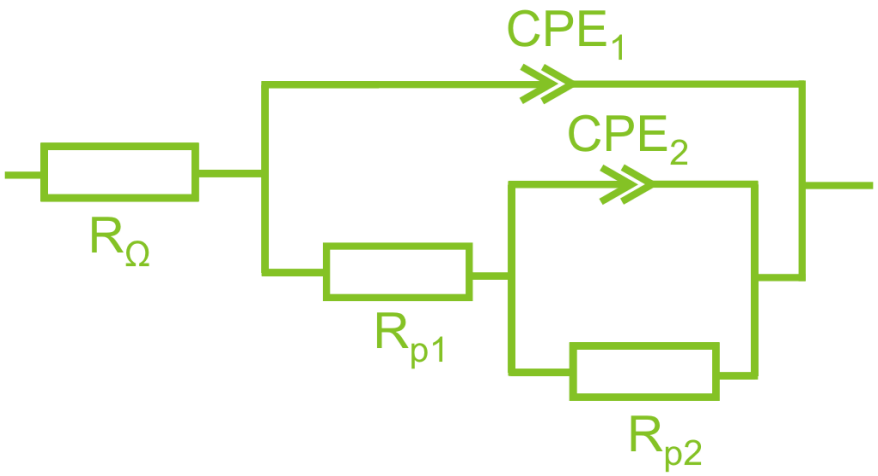
EIS – zobrazenie výsledkov meraní

- Nyquistove diagramy



$$\left(Z_r - R_\Omega - \frac{R_p}{2}\right)^2 + (Z_i)^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2$$

EIS – zobrazenie výsledkov meraní



EIS – ekvivalentné obvody