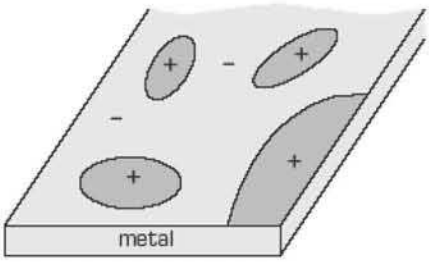
19. Korozja elektrochemiczna

Procesy korozji najczęściej mają charakter elektrochemiczny. Powierzchnię każdego metalu lub stopu można bowiem traktować jako zbiór elektrod dodatnich i ujemnych, krótko zwartych przez sam metal (rys. **41**). Między tymi elektrodami, którymi są elementy struktury metali lub stopów, występuje różnica potencjałów. Gdy na metal działa elektrolit, którym może być woda lub roztwory wodne soli, kwasów i zasad, tworzą się lokalne mikroogniwa i następuje lokalny przepływ prądu elektrycznego. Towarzyszą temu reakcje chemiczne redukcji i utleniania.



Rysunek 41. *Schemat rozmieszczenia lokalnych ogniw korozyjnych na powierzchni metalu*

Reakcja chemiczna **redukcji** (reakcja katodowa) zachodzi na elektrodzie zwanej katodą i jest związana z przepływem umownego prądu dodatniego z roztworu elektrolitu do elektrody (czyli w rzeczywistości przepływem elektronów w kierunku przeciwnym), np.:

$$Cu^{2+} \rightarrow Cu - 2e^{-}. \qquad (8)$$

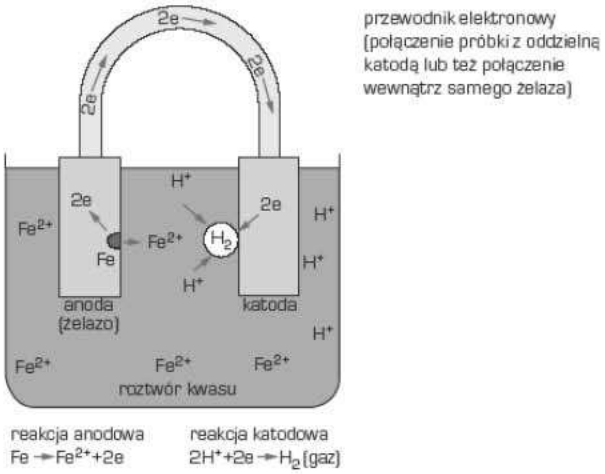
Na elektrodzie zwanej anodą przebiega reakcja chemiczna **utleniania** (reakcja anodowa) związana z przepływem dodatnich ładunków elektrycznych z elektrody do elektrolitu, np.:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}. \qquad (9)$$

W czasie przepływu prądu elektrycznego następuje więc przepływ jonów, przy czym kationy, np. H^{+}, Fe^{2+}, dążą do katody, natomiast aniony, np. Cl^{-}, OH^{-}, SO_4^{2-}, dążą do anody.

W wyniku procesów elektrochemicznych zachodzących w mikroogniwach na powierzchni metalu poddanego działaniu elektrolitu przebiega proces korozji. Korozja następuje tylko na anodach mikroogniw, gdzie zwykle tworzą się sole lub wodorotlenki metali, osadzające się na elektrodzie lub przechodzące do roztworu (rys. **42**). W miarę trwania korozji

dodatnie i ujemne powierzchnie elektrod zmieniają w sposób ciągły swoje położenie. Zatem korozja elektrochemiczna może być również równomierna.



Rysunek 42. *Schemat procesów zachodzących na dwu elektrodach w czasie korozji żelaza w roztworze kwasu (według A.G. Guya)*

Ogniwa występujące na powierzchni metali lub stopów i decydujące o przebiegu korozji elektrochemicznej mogą być trojakiego rodzaju; najczęściej stanowią połączenie ogniw dwóch lub trzech rodzajów.

Ogniwa o różnych elektrodach tworzą stykające się ze sobą elementy z dwóch różnych metali i stopów lub połączone elementy z tego samego metalu, z których jeden jest zgnieciony, a drugi – wyżarzony. Mikroogniwa tworzą się także w stopach wielofazowych oraz metalach polikrystalicznych. Mikroogniwa mogą bowiem stanowić np. zanieczyszczenia, wtrącenia, różne fazy stopowe, a nawet ziarna tej samej fazy o różnej orientacji krystalograficznej.

Ogniwa stężeniowe są tworzone przez identyczne elektrody, zanurzone w elektrolitach różniących się stężeniem. Stężeniowe ogniwo solne tworzą dwie elektrody, np. miedziane, zanurzone w wodnym roztworze soli (np. siarczanu miedzi) o różnym stężeniu w pobliżu każdej z elektrod. W wyniku reakcji zachodzących na elektrodach występuje dążenie do wyrównania stężenia obu roztworów.

Stężeniowe ogniwo tlenowe stanowi przyczynę korozji wżerowej licznych metali i stopów odpornych na korozję w innych warunkach. Tworzą je dwie identyczne elektrody, np. żelazne, zanurzone w rozcieńczonym wodnym roztworze soli (np. chlorku sodu) o tym samym

stężeniu, lecz w różnym stopniu nasyconych tlenem. Mechanizm ten tłumaczy korozję szczelinową na granicy dwóch elementów połączonych złączką śrubową, tworzenie się wżerów pod warstwą produktów korozji lub osadów na żelazie lub stali niskowęglowej (korozja podosadowa) lub na granicy faz woda-powietrze na produktach ze stali węglowej zanurzonych w wodzie (korozja na linii wodnej).

Różnicowe ogniwa temperaturowe są złożone z elektrod z jednakowego metalu, lecz o różnej temperaturze, zanurzonych w elektrolicie o tym samym składzie chemicznym. Ogniwa takie występują przede wszystkim w kotłach parowych, grzejnikach, wymiennikach cieplnych.

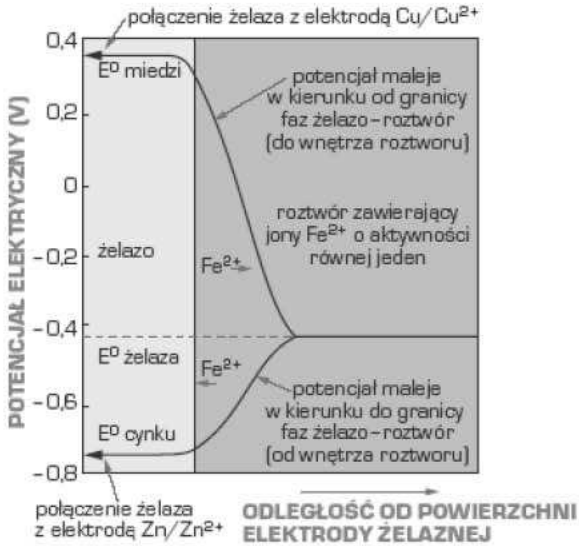
Skłonność metalu lub stopu do korozji elektrochemicznej wzrasta wraz ze zwiększeniem siły elektromotorycznej ogniw korozyjnych. Metale uporządkowano w tak zwanym **szeregu napięciowym** według malejących standardowych potencjałów elektrodowych, tj. potencjałów równowagi danego metalu z jego jonami o jednostkowej aktywności (tabl. **14**).

Tablica 14

Szereg napięciowy metali

Reakcja elektrodowa	Standardowy potencjał elektrodowy w temperaturze 25°C E^0, V	Reakcja elektrodowa	Standardowy potencjał elektrodowy w temperaturze 25°C E^0, V
$Au = Au^{3+} + 3e^-$	1,5	$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	-0,440
$Pt = Pt^{2+} + 2e^-$	1,2	$Ga = Ga^{3+} + 3e^-$	-0,53
$Pd = Pd^{2+} + 2e^-$	0,987	$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	-0,74
$Hg = Hg^{2+} + 2e^-$	0,854	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	-0,763
$Ag = Ag^{+} + e^-$	0,800	$Nb = Nb^{3+} + 3e^-$	-1,10
$Hg = Hg^{+} + e^-$	0,789	$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	-1,18
$Cu = Cu^{+} + e^-$	0,521	$Zr = Zr^{4+} + 4e^-$	-1,53
$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	0,337	$Ti = Ti^{2+} + 2e^-$	-1,63
$H_2 = 2H^{+} + 2e^-$	0	$Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1,66
$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	-0,126	$Hf = Hf^{4+} + 4e^-$	-1,70
$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	-0,136	$U = U^{3+} + 3e^-$	-1,80
$Mo = Mo^{3+} + 3e^-$	-0,2	$Be = Be^{2+} + 2e^-$	-1,85
$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	-0,250	$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	-2,37
$Co = Co^{2+} + 2e^-$	-0,277	$Na = Na^{+} + e^-$	-2,71
$Tl = Tl^{+} + e^-$	-0,336	$Ca = Ca^{2+} + 2e^-$	-2,87
$In = In^{3+} + 3e^-$	-0,342	$K = K^{+} + e^-$	-2,93
$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$	-0,403	$Li = Li^{+} + e^-$	-3,05

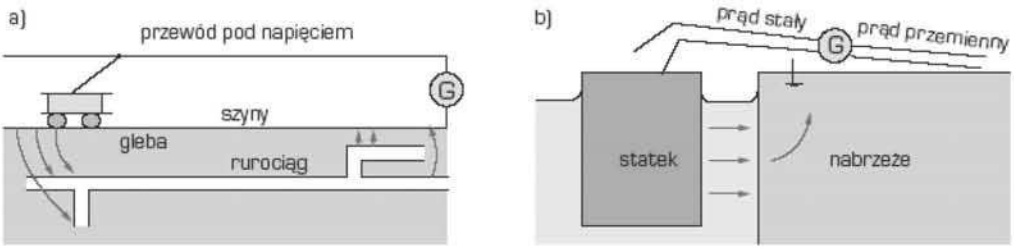
Spośród metali tworzących ogniwo korozyjne anodę stanowi metal o niższym standardowym potencjale elektrodowym, wykazując większą aktywność, a zatem większą podatność na korozję. Przykładowo – żelazo w roztworze wodnym jonów Fe^{2+} o aktywności równej jedności pozostaje w równowadze przy potencjale -0,440 V. W przypadku połączenia przewodnikiem elektrycznym żelaza z miedzią występuje tendencja do zwiększania się potencjału żelaza. Zachodzący wówczas proces elektrochemiczny polega na ruchu jonów Fe^{2+} w kierunku elektrody o większym potencjale, co jest równoznaczne z korozją żelaza (rys. **43**). Natomiast gdy żelazo jest elektrycznie połączone z cynkiem, jony Fe^{2+} z roztworu dążą do redukcji na żelazie (rys. 43).



Rysunek 43. *Zmiany potencjału utleniającego w ogniwach żelazo-miedź i żelazo-cynk*

Rzeczywista aktywność jonów w równowadze z danym metalem, poza standardowym potencjałem elektrodowym, w sposób istotny zależy od rodzaju środowiska. Pewne środowiska, np. silne zasady oraz cyjanki, wpływają na obniżenie aktywności jonów w równowadze z metalem, powodując przesunięcie potencjału elektrodowego do wyższych, a nawet dodatnich wartości. Przyczyną zwiększenia potencjału elektrodowego może być również tworzenie się powierzchniowych warstw pasywnych. Z tego względu w literaturze specjalistycznej są publikowane szeregi napięciowe metali i stopów w określonych środowiskach, np. w wodzie morskiej, uwzględniające metale i ich techniczne stopy w stanie aktywnym i pasywnym, a także lutowia i stopiwa stosowane do ich łączenia.

O przebiegu korozji elektrochemicznej decyduje również środowisko korozyjne. Mechanizm korozji elektrochemicznej może występować nie tylko w przypadku oddziaływania elektrolitów, którymi są środowiska wodne lub wodne roztwory kwasów, soli i zasad. Korozji elektrochemicznej ulegają również metale i stopy zakopane w glebie, nierzadko podlegające działaniu prądów błądzących. Źródłami prądów błądzących mogą być elektryczne linie kolejowe lub tramwajowe, elektryczne urządzenia spawalnicze, galwanizernie, a także uziemione linie wysokiego napięcia prądu przemiennego (rys. **44**).



Rysunek 44. *Korozja w wyniku prądów błądzących a) rurociągu zakopanego w ziemi, b) statku (według H.H. Uhliga) G – generator prądu*

Różnica potencjałów między dwiema elektrodami zanurzonymi w elektrolicie sumuje się algebraicznie z **potencjalem dyfuzyjnym** (zwanym także cieczowym), tj. z różnicą potencjałów utworzoną między roztworami o różnym stężeniu lub składzie chemicznym, w których jest zanurzona każda z elektrod. Wartość potencjału dyfuzyjnego jest zależna od względnej ruchliwości jonów i różnicy ich stężeń na granicy roztworów.

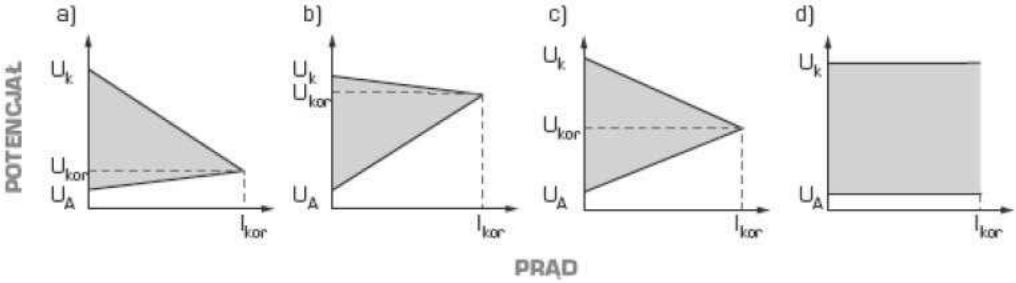
W warunkach korozji elektrochemicznej potencjały elektrod tworzących ogniwa korozyjne często ulegają zmianie w wyniku przepływu prądu wypadkowego do lub od elektrody, powodującego zmniejszenie różnicy potencjałów między elektrodami ogniwa. Wartość zmiany potencjału jest nazywana **polaryzacją.**

Przyczynami polaryzacji w wyniku działania ogniwa korozyjnego mogą być:

- polaryzacja stężeniowa, wywoływana zmianą powierzchniowego stężenia aktywnych jonów na elektrodzie wskutek przepływu zewnętrznego prądu korozyjnego,
- polaryzacja aktywacyjna, powodowana powolnym przebiegiem reakcji na elektrodzie ogniwa korozyjnego, wymagającej pewnej energii aktywacji, np. nadnapięcia wydzielania wodoru w obszarach katodowych na powierzchni metalu,

- spadek potencjału w wyniku zwiększenia rezystancji elektrolitu zmieniającego swój skład chemiczny w pobliżu elektrody lub zwiększenia rezystancji warstwy powierzchniowej elektrody na skutek osadzania się na niej produktów korozji.

W przypadku gdy polaryzacja następuje głównie na katodzie, jest kontrolowana katodowo (rys. 45a), gdy na anodzie – anodowo (rys. 45b), gdy zaś równomiernie na obu elektrodach – kontrola polaryzacji jest mieszana (rys. 45c). Jeżeli opór elektrolitu jest bardzo duży, tak że nie występuje polaryzacja elektrod, kontrola jest oporowa (rys. 45d). Polaryzacja powoduje ograniczenie szybkości korozji.



Rysunek 45. *Schemat kontroli polaryzacji podczas korozji elektrochemicznej a) katodowej, b) anodowej, c) mieszanej, d) oporowej; U_K, U_A – potencjały, odpowiednio katody i anody, U_{kor} i I_{kor} – odpowiednio potencjał i prąd korozyjny*

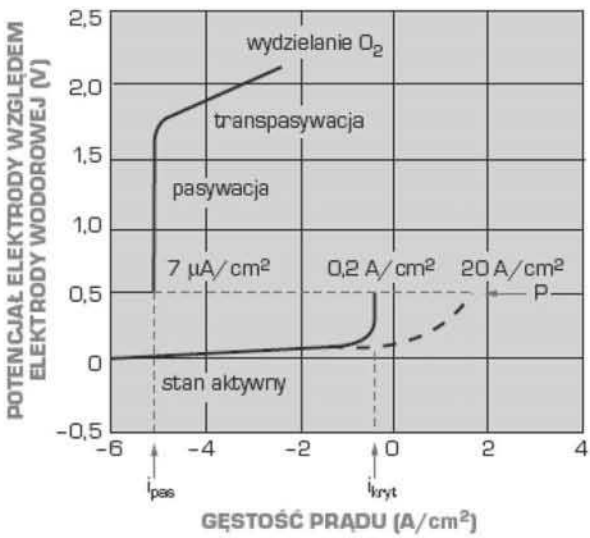
Własności elektrochemiczne metalu cechującego się ujemnym potencjałem elektrodowym o dużej aktywności w szeregu napięciowym lub stopu złożonego z takich metali niekiedy odpowiadają analogicznym własnościom metali szlachetnych lub mniej aktywnych. Stan taki jest nazywany pasywnym. Metale lub stopy pasywne ulegają w bardzo małym stopniu korozji elektrochemicznej. Do metali tych należą np. chrom, nikiel, molibden, a stopami pasywnymi są np. stale stopowe odporne na korozję i monel (70% Ni i 30% Cu).

Teoria warstwy tlenkowej zakłada, że o pasywności metali decyduje szczelna warstwa tlenków lub innych związków, tworząca się na powierzchni metalu i oddzielająca go od środowiska korozyjnego, uniemożliwiając dyfuzję produktów korozji w głąb metalu.

Adsorpcyjna teoria pasywacji zakłada, że metal pasywny jest pokryty zaadsorbowaną chemicznie warstwą, np. tlenu, podwyższającą nadnapięcie anodowe. Warstwa taka nie stanowi bariery uniemożliwiającej dyfuzję.

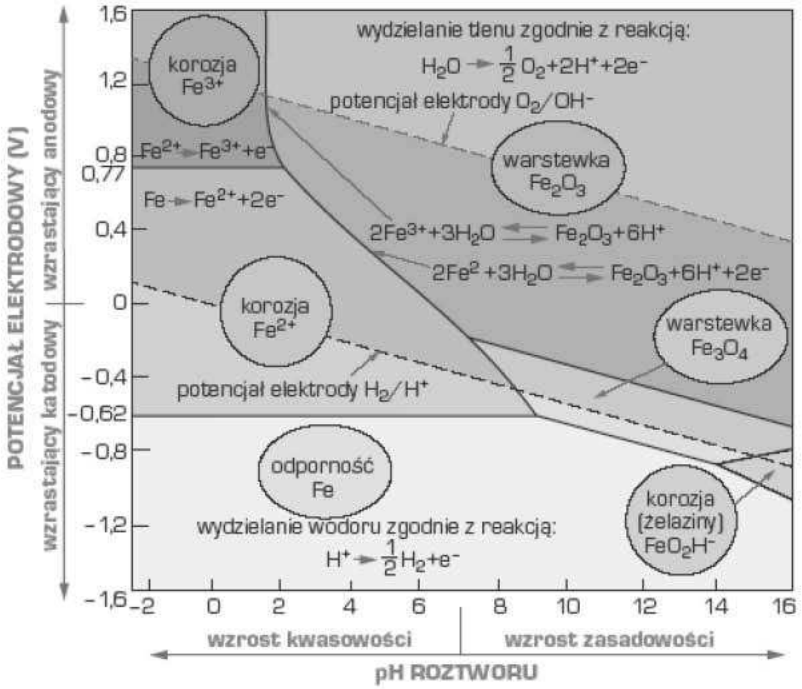
Pasywację metali i stopów charakteryzuje **potencjostatyczna krzywa polaryzacji**, uzyskiwana w potencjostacie, określająca zależność prądu polaryzacji i potencjału elektrody

z badanego metalu względem wzorcowej elektrody odniesienia. Przykładowo – potencjostatyczną krzywą polaryzacji anodowej żelaza w jednonormalnym wodnym roztworze kwasu siarkowego przedstawiono na rysunku **46**. Przy potencjale niższym od potencjału pasywacji P żelazo Fe jest aktywne, korodując anodowo do Fe^{3+}. Zwiększenie potencjału do wartości P, której odpowiada krytyczna gęstość prądu i_{kryt}, powoduje skokowe zmniejszenie gęstości prądu do wartości odpowiadającej gęstości prądu pasywacji i_{pas}. Dalsza zmiana potencjału do wartości równowagowej, ok. 1,7 V, nie powoduje zmiany gęstości prądu, a produktem korozji są jony Fe^{3+} w związkach w postaci cieniutkiej warstewki pasywnej. Znaczne zwiększenie potencjału elektrody ponad wartość równowagową, o tzw. nadnapięcie wydzielania tlenu, powoduje zwiększenie wydzielania tlenu, co jest związane z szybkością korozji znacznie większą niż przy mniejszym potencjale elektrody. Zjawisko takie jest nazywane **transpasywacją**.



Rysunek 46. *Potencjostatyczna krzywa polaryzacji anodowej żelaza w jednonormalnym roztworze H_2SO_4 (według K. Bonkoeffera)*

Rodzaj związków stechiometrycznych, które mogą tworzyć się w wyniku korozji elektrochemicznej w różnych warunkach, umożliwiając m.in. pasywację metali, podają **wykresy *PKR*** zależności reakcji korozyjnych R od potencjału P i kwasowości elektrolitu K. Ponieważ wykresy te mają charakter termodynamiczny, nie informują o szybkości procesów korozyjnych, określając tylko warunki, w których mogą one zachodzić. Na rysunku **47** podano taki wykres dla żelaza. Linie na wykresie oznaczają odpowiednie reakcje.



Rysunek 47. *Wykres PKR (potencjał - kwasowość elektrolitu - reakcje korozyjne) dla żelaza (według M. Pourbaixa)*