

# Elektrochemie - koroze kovů

# Základní pojmy - elektrochemie

- Elektrochemie se zabývá chováním iontů v elektrolytu a na fázovém rozhraní elektrod.
- Elektrodou může být každá pevná nebo kapalná fáze, která je alespoň částečně elektronově vodivá.
- Elektrolytem může být každá kapalná nebo pevná fáze, která je iontově vodivá. Při průchodu proudu elektrolytem dochází ke změnám jeho složení jak u elektrod, tak v jeho objemu a to při zachování podmínky elektroneutality.
- Transport částic v elektrolytu je zprostředkován:
  - Difúzí (pohyb vyvolaný gradientem koncentrace)
  - Migrací (pohyb vyvolaný gradientem potenciálu)
  - Konvekcí (pohyb vyvolaný prouděním v elektrolytu)

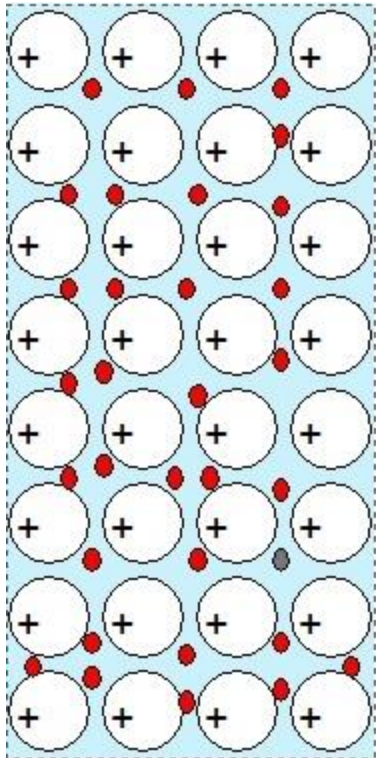
# Základní pojmy - elektrochemie

- Elektroda - oblast v elektricky vodivém materiálu, na kterém probíhá elektrodová reakce (přenos náboje do elektrolytu)
  - Anoda - elektroda na které probíhá oxidace
  - Katoda - elektroda na které probíhá redukce
- Elektrolyt - iontově vodivé prostředí. (většinou vodné roztoky obsahující disociované ionty)
- Elektrochemická reakce – chemická reakce, která využívá jako reaktant (nebo produkt) elektron. Transport elektronu je realizován za pomoci oxidačně/redukčních reakcí a rychlost přesunu reaktantu je úměrná velikosti procházejícího elektrického proudu.
- Koroze – elektrochemická reakce na kovech, které v nich vystupují v roli elektrody.

# Termodynamika elektrochemických reakcí

- Vypovídá o změnách energie v průběhu elektrochemických reakcí, tj. především o hnací síle chemických procesů a směru samovolných reakcí. Určuje podmínky, za kterých korozní reakce na kovech mohou probíhat.

Krystal kovu

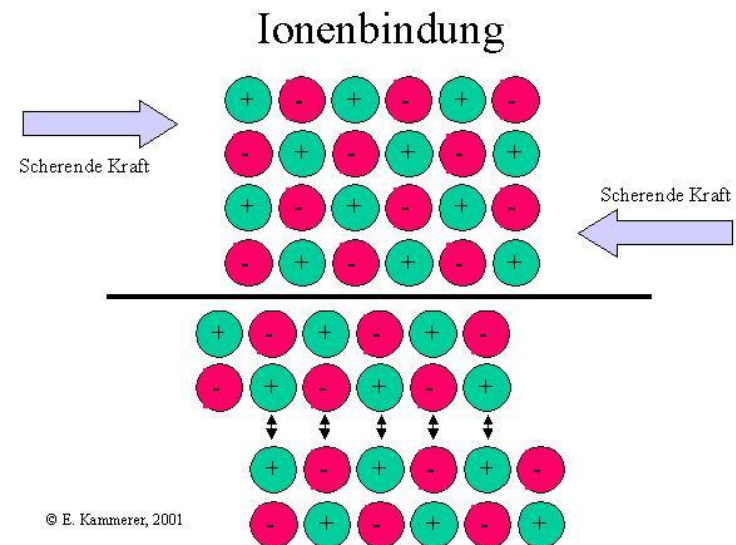
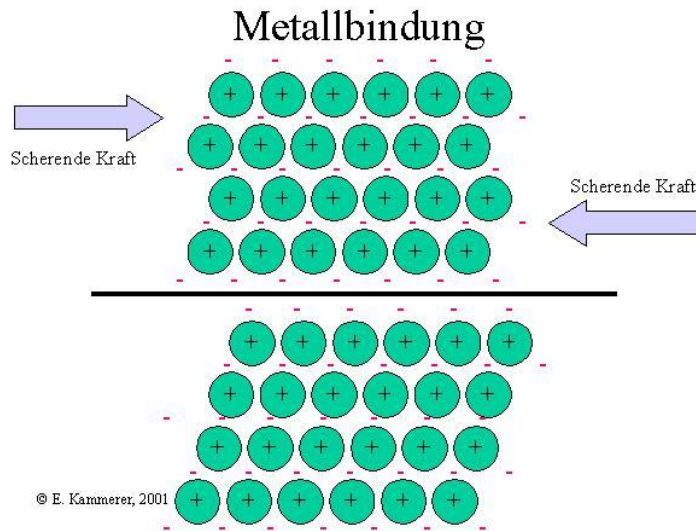


**Kovová vazba** - podle současných představ o kovové vazbě je krystal kovu tvořen kationty kovu (atomy), která jsou těsně uspořádány v krystalové mřížce. Naproti tomu jejich valenční elektrony se mohou volně pohybovat skrze atomovou mřížku. Tímto lze vysvětlit řadu fyzikálních vlastností kovů jako jejich dobrou elektrickou a tepelnou vodivost, neprůhlednost a kovový lesk.

Poznámka: Díky delokalizaci vazebných elektronů se mohou atomy kovů snadno přemísťovat nebo po sobě volně posouvat jednotlivé vrstvy krystalické mřížky, tím se vysvětluje dobrá tvarovatelnost nebo kujnost u kovů.

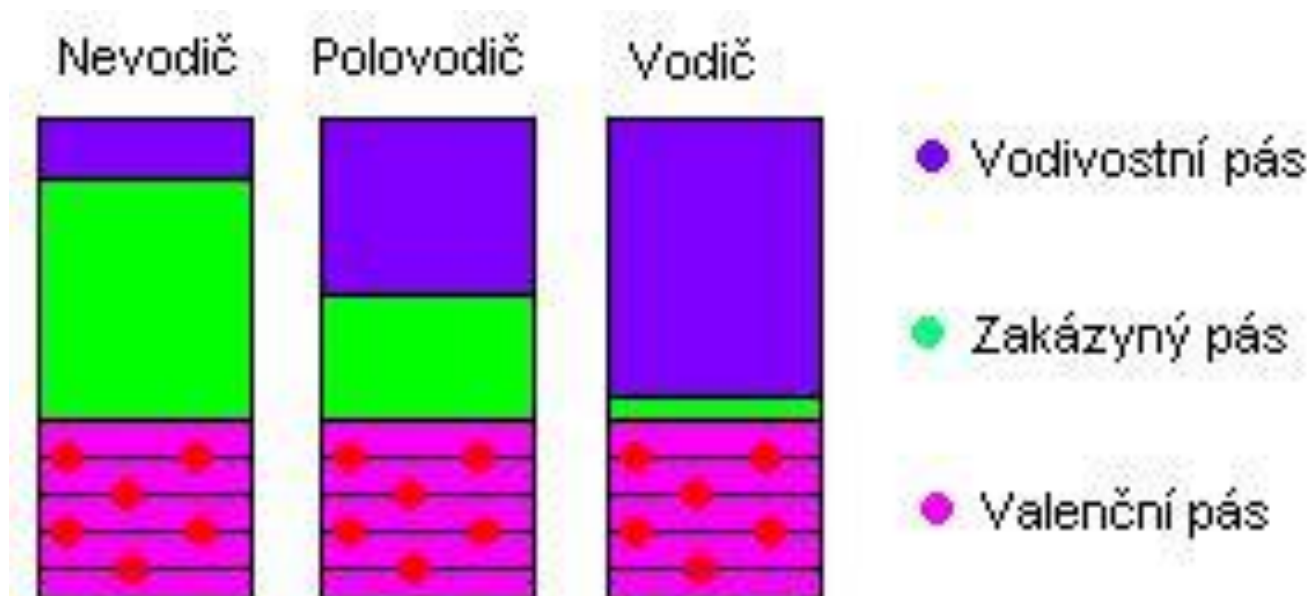
# Fyzikální vlastnosti kovů – kujnost a tažnost

- Kujnost = možnost deformování plastickou deformací
- Tažnost = schopnost prodlužovat se při tahu (dráty)
- Při plastické deformaci se posouvají vrstvy atomů vůči sobě, aniž by se měnilo jejich okolí

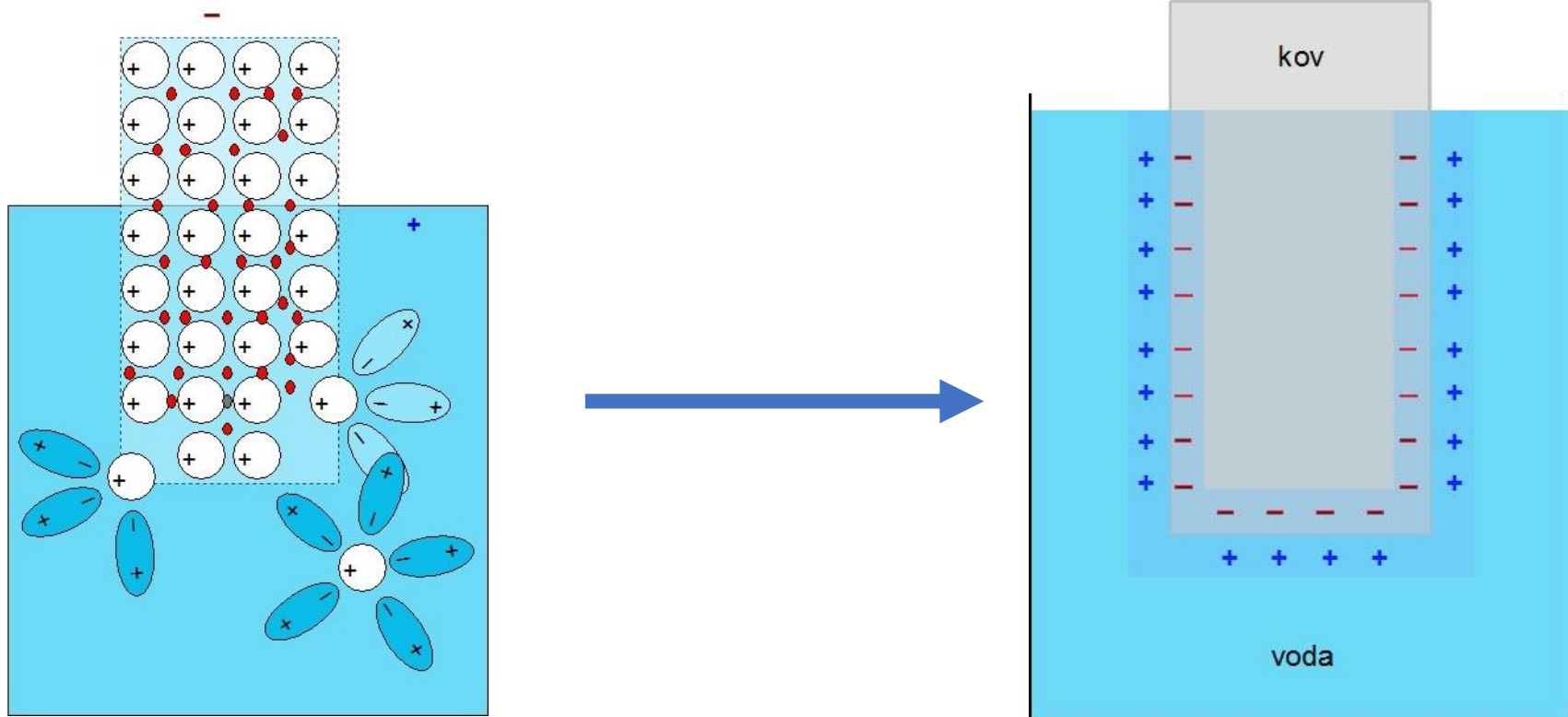


# Fyzikální vlastnosti kovů – vodivost

- Valenční elektrony tvoří tzv. „elektronový plyn“ – oblak snadno pohyblivých elektronů
- Přiložení vnějšího napětí má za následek usměrněný tok elektronů – elektrická vodivost
- Zahřátí na konci kovu má za následek zvýšení srážek mezi elektrony navzájem – rázy se přenáší energie postupně přes celou délku kovu – tepelná vodivost



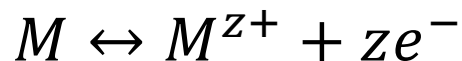
# Termodynamika - Poločlánky



Při ponoření kovu do destilované vody dochází k uvolňování kovových kationtů do vody (jsou vytrhávány polárními molekulami vody z krystalové mřížky a postupně hydratovány). Elektrony ale zůstávají v mřížce kovu (nemohou přejít do roztoku), tím se na kovu vytvoří záporný náboj, zatímco roztok se nabíjí kladně. Vytvořením tohoto **elektrodevého potenciálu** se prvně uvolněné kovové kationty opět začnou přitahovat zpět k záporně nabitému krystalu kovu a časem se ustálí **termodynamická rovnováha**. Na povrchu kovu se vytvoří **elektrická dvojitá vrstva**.

# Termodynamika elektrochemických reakcí

- Vypovídá o změnách energie v průběhu elektrochemických reakcí, tj. především o hnací síle chemických procesů a směru samovolných reakcí. Určuje základní podmínky, za kterých korozní reakce mohou probíhat.
- V rovnováze se na elektrodě ustanovuje rovnovážný potenciál  $E_r$ , který je závislý na koncentraci elektro-aktivních složek podle Nernstovy rovnice:



$$E_r = E_r^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{[M^{z+}]}$$

R - molární plynová konstanta ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

F – Faradayova konstanta ( $96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$[M^{z+}]$  – aktivita iontu kovů v roztoku

T – absolutní teplota

z – počet vyměněných elektronů

$E_r$  - potenciál elektrody naměřený proti referenční elektrodě

$E_r^0$  – standardní rovnovážný potenciál stanovený proti vodíkové elektrodě.

Rovnovážný potenciál elektrody je spojen s Gibbsovou energií:  $\Delta G = -zFE$ .

Tj. stanovuje uskutečnitelnost děje, ale ne rychlost elektrochemické reakce.



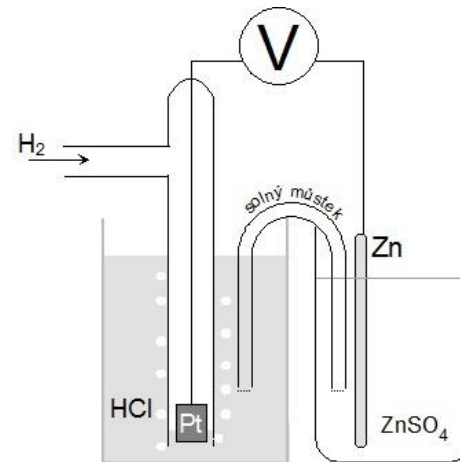
# Elektrodový potenciál

Elektrodový potenciál tedy závisí na:

- Charakteru kovu
- Teplotě
- Koncentraci kovu v elektrolytu

## Standardní elektrodový potenciál

Absolutní potenciál jednotlivých kovů nelze změřit, proto se definoval srovnávací poločlánek (vodíková elektroda), ke kterému se jednotlivé kovy svým potenciálem srovnávají. Potenciál standardní vodíkové elektrody byl stanoven jako 0 V.



	Half Reaction	Standard Potential (V)
	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87
	$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1.67
	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23
	$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.80
	$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.77
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.34
	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66
	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.36
	$Li^+ + 1e^- \rightleftharpoons Li$	-3.05

↑ stronger oxidizing agent (red arrow pointing up)

↓ stronger reducing agent (blue arrow pointing down)

# Elektrodový potenciál

s kyselinou  $\longrightarrow$  vodík + sůl

s vodní parou  $\longrightarrow$  vodík + oxid

se studenou vodou  
 $\longrightarrow$  vodík + hydroxid

K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Au
+	2+	2+	+	2+	3+	2+	2+	3+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	+	2+	+	2+	3+
K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Au

neušlechtilé

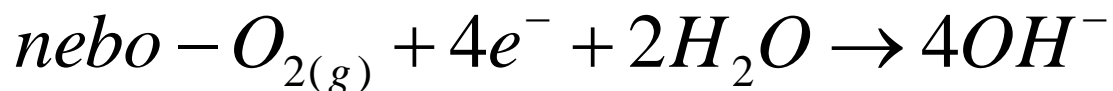
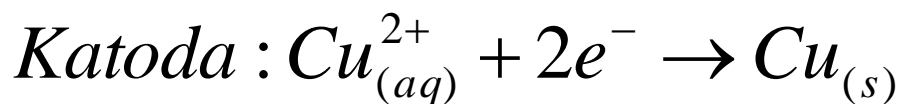
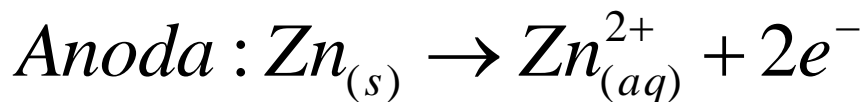
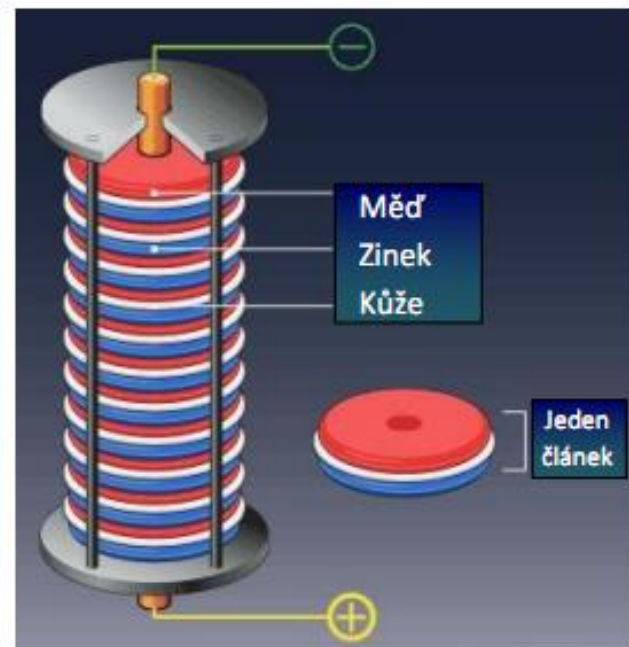
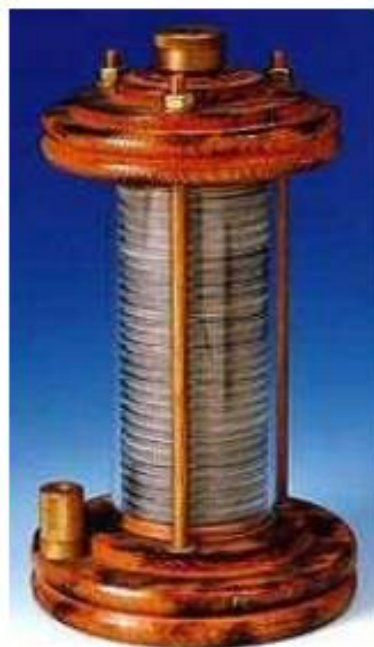
ušlechtilé

redukční účinky

- daný kov je schopen vytěsnit (vyredukovat) z roztoku všechny kovy umístěné v řadě vpravo od něj
- kov může být z roztoku své soli vytěsňen kterýmkoliv kovem umístěným v řadě více vlevo

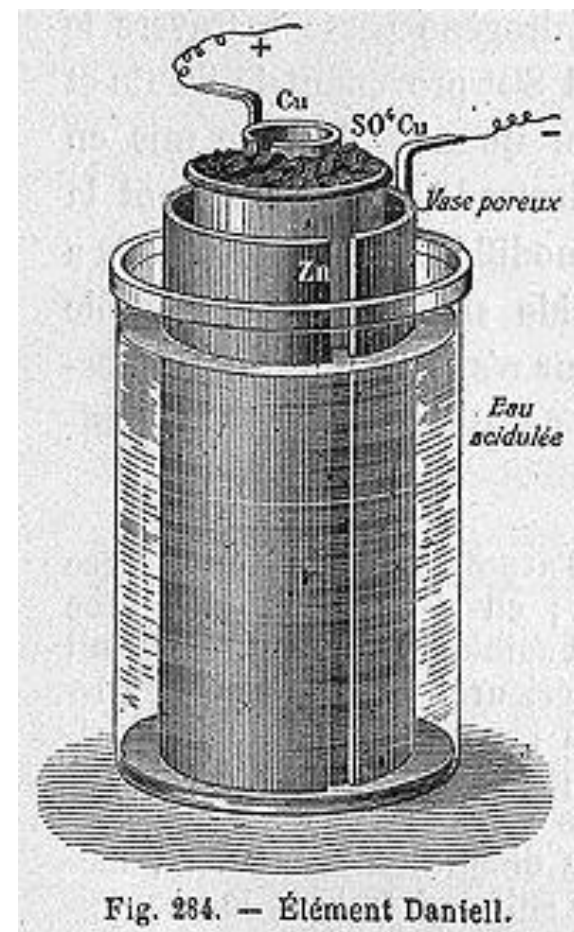
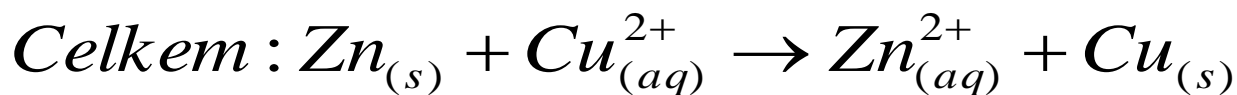
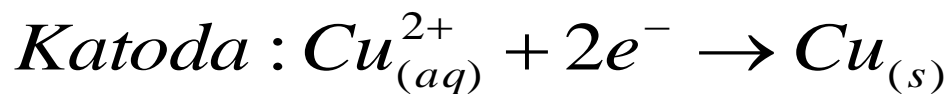
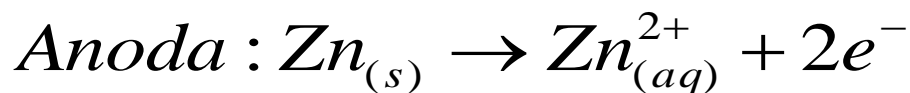
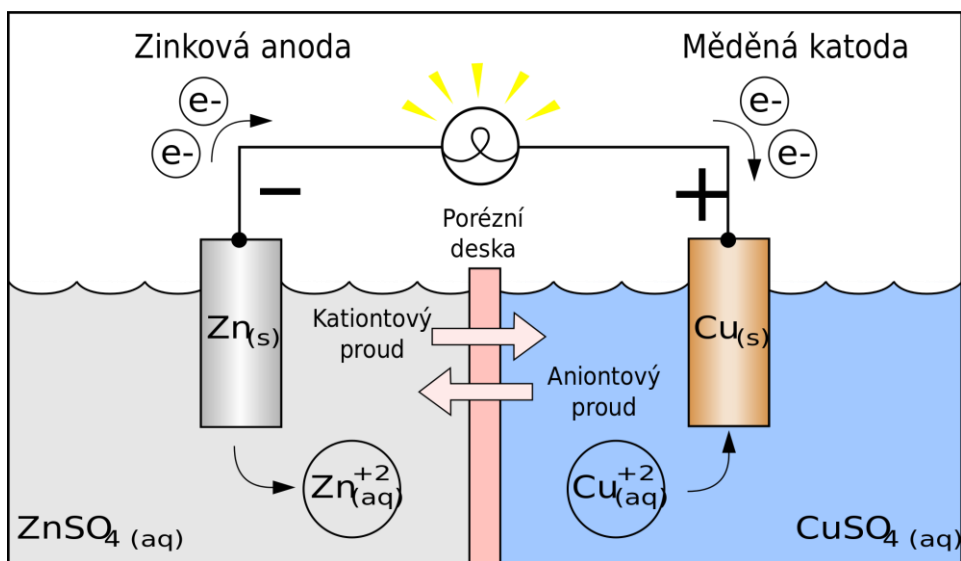
## Voltův sloup - článek

- Pokud se dva rozdílné kovy vodivě spojí, generuje se elektrické napětí
- Alessandro Volta – 1799/1800 – Voltův sloup
- Měděné a zinkové destičky proložené papírem nasáklým elektrolytem (vodivou kapalinou)

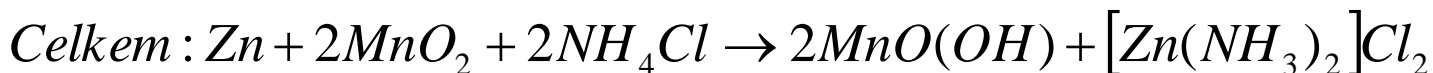
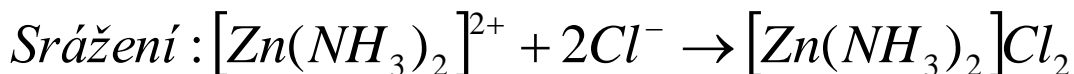
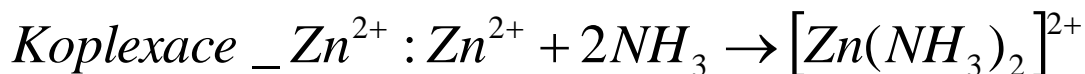
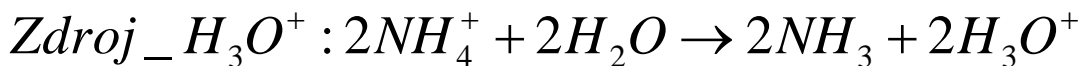
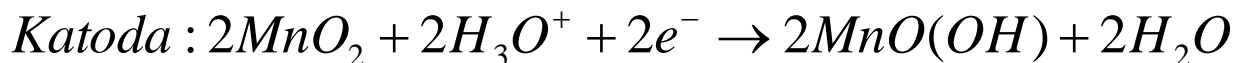
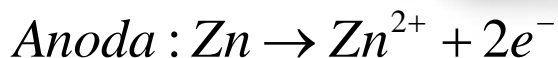


# Danielův článek

- John Frederic Daniell – 1836
- Zinková a měděná tyčinka ponořené do svých iontových roztoků ( $\text{ZnSO}_4$ ;  $\text{CuSO}_4$ ), spojené solným můstkem, který nedovolí průchod iontů



# Monočlánek

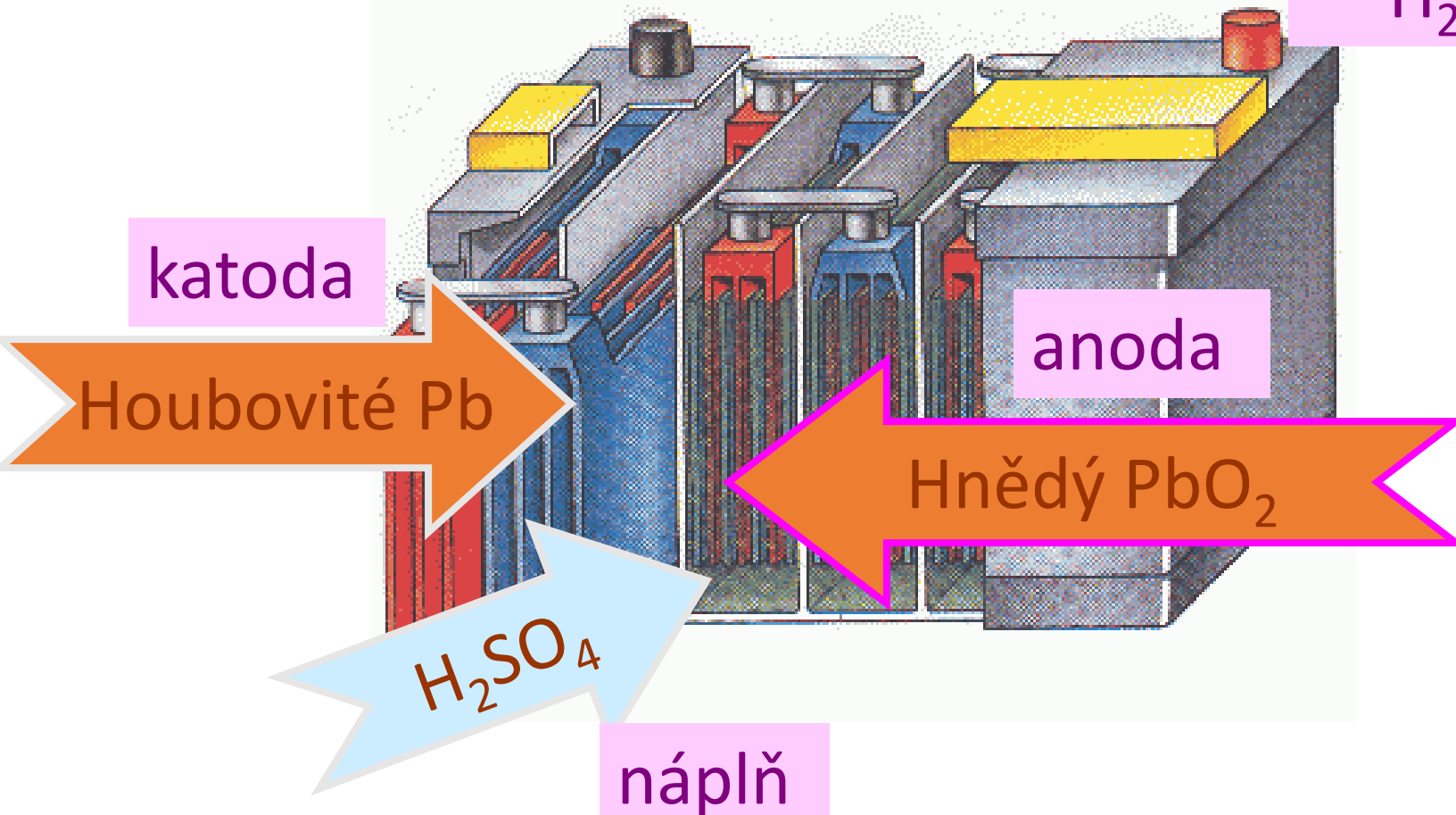


# Olověný akumulátor:

- Možno znovu nabít
- Obsahuje několik dvojic elektrod

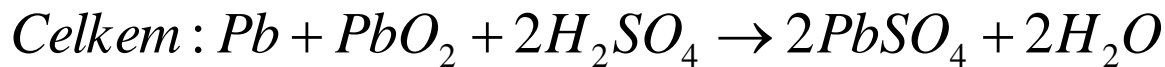
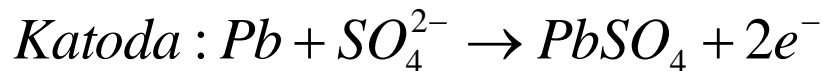
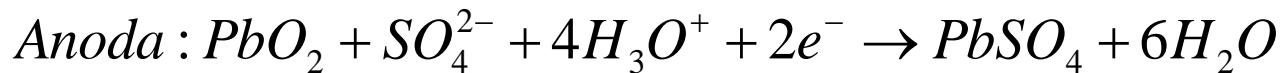
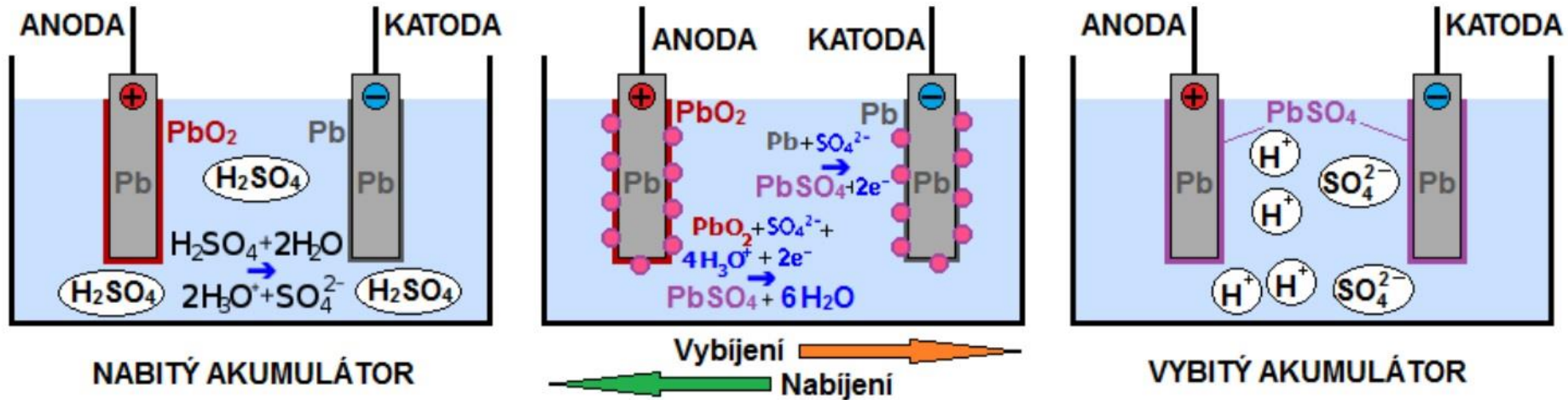
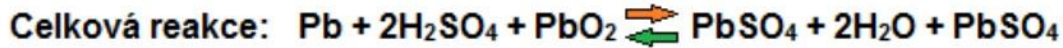
Stav nabití:

= Hustota



# Olověný akumulátor

- Možnost zpětného nabití – obrácení chemického děje dodáním energie
- Katoda: houbovitě olovo
- Anoda: vrstva oxidu olovičitého
- Elektrolyt: 38% kyselina sírová
- Nenabitý akumulátor – obě elektrody pokryty vrstvou síranu olovnatého



# Faradayovy zákony - Galvanizace

- 1. zákon: „Hmotnost látky vyloučené na elektrodě závisí přímo úměrně na elektrickém proudu, procházejícím elektrolytem, a na čase, po který elektrický proud procházel.“

$$m = A \cdot I \cdot t = A \cdot Q$$

m ... hmotnost vyloučené látky [g]  
A ... elektrochemický ekvivalent [g/C]  
I ... proud [A]  
t ... čas [s]  
Q ... náboj [C]

- 2. zákon: „Látková množství vyloučená *stejným* nábojem jsou pro všechny látky *chemicky ekvivalentní*, neboli elektrochemický ekvivalent *A* závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky.“

$$A = \frac{M}{F \cdot z}$$

M ... molární hmotnost vyloučené látky [g/mol]  
F ... Faradayova konstanta [ $9,6481 \times 10^4$  C.mol<sup>-1</sup>]  
z ... počet elektronů potřebných pro průběh redukce



Z Faradayových zákonů lze vyvodit rovnici, která popisuje vztah mezi množstvím vyloučeného kovu při průchodu elektrického proudu galvanickou lázní:

$$\tau = \frac{h * s * c}{A_e * I * r}$$

Kde je:

$\tau$  – čas pokovování [s]

$h$  – tloušťka povlaku [mm]

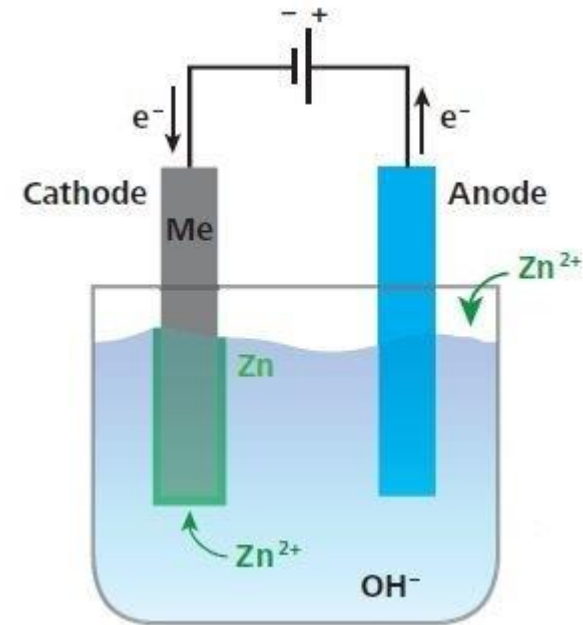
$s$  – plocha pokovovaného předmětu [mm<sup>2</sup>]

$c$  – hustota [gmm<sup>-3</sup>]

$I$  – proud [A]

$r$  – proudový výtěžek

$A_e$  – elektrochemický ekvivalent [gA<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>]



Proudový výtěžek  $r$  je skutečné množství elektrického proudu spotřebovaného na vyloučení nebo rozpouštění kovu. Zbylá část proudu se využije při vedlejších reakcích.

Elektrochemický ekvivalent  $A_e$  je poměr molární hmotnosti daného kovu vydělené součinem jeho mocenství a nábojem, který se spotřebuje při rozpouštění.

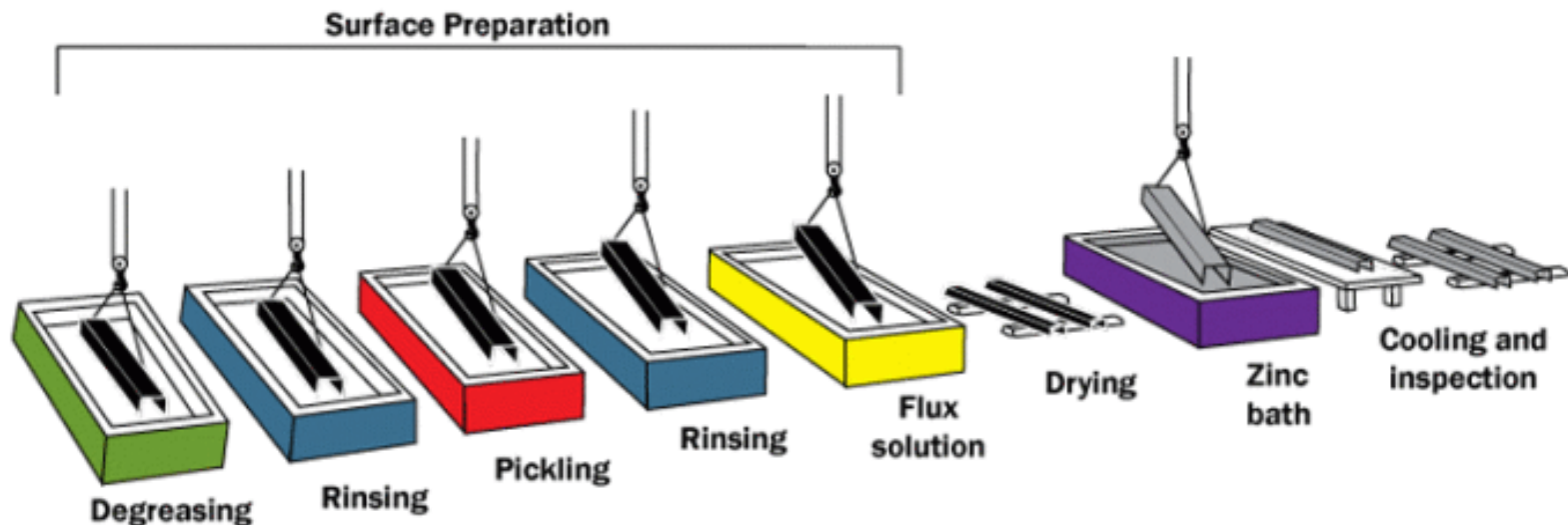
# Příklad: Výroba platinové černi

Ačkoliv je galvanický proces hodně dlouho znám, např. zajímavý recept na galvanickou lázeň uvádí Antonín Vyskočil (1921) „O galvanických člancích demonstračních“:

*„...poplatinování se provede elektrolyticky nejvýhodněji podle Lummera a Kurlbauma: 1 gram kyseliny chloroplatické a 0,01 g octanu olovnatého se rozpustí ve 34 cm<sup>3</sup> vody. Poplatinování při 4 V napětí provedeme v malé nádobce v 5-10 minutách.“*

(pozn. Proudová hustota tu je cca 30 mA/cm<sup>2</sup> na katodě), přesný mechanismus formování platinového depositu na povrchu elektrody a především vnější vlivy na jeho výsledný vzhled, strukturu, míru aktivního povrchu a reprodukovatelnost jsou zčásti ještě pořád v rovině empirického výzkumu. Např. výše zmíněný recept obsahuje příměs octanu olovnatého. Lummer empiricky zjistil, že bez soli olova nemá galvanicky nanesená platina dobrou adhezi k podkladu. Podobně fungují i roztoky mědi (v roztoku cca 1% CuSO<sub>4</sub>). Tento recept se zachoval prakticky nezměněný až do dneška, maximálně někteří autoři doporučují snížit koncentraci octanu olovnatého zhruba na pětinu. )

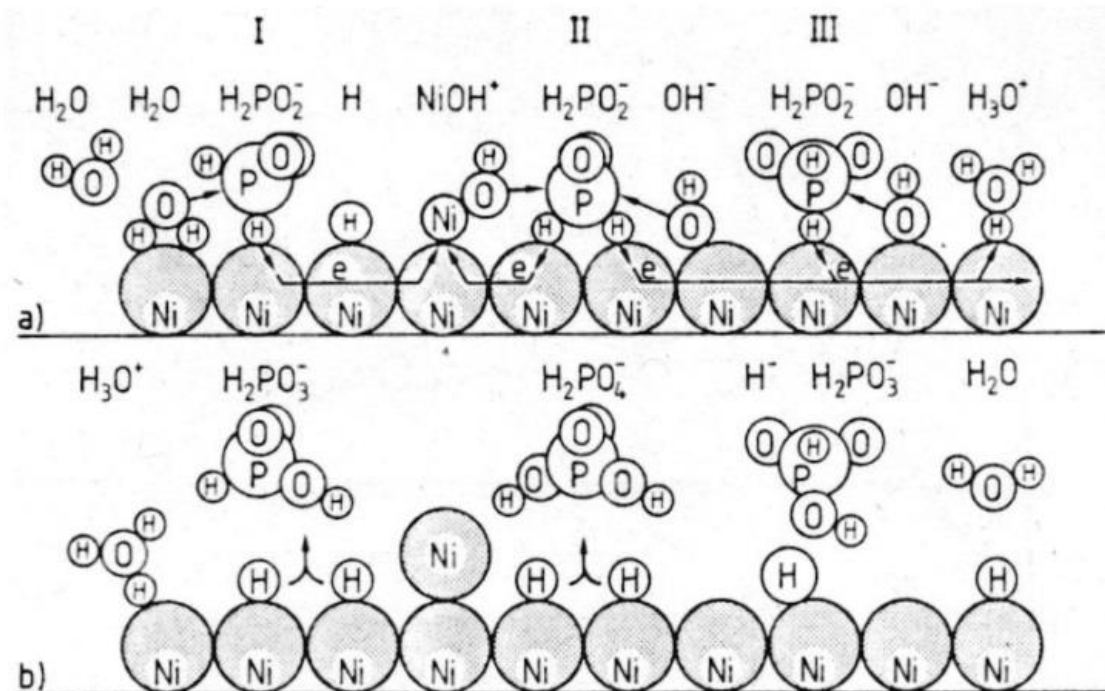
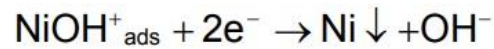
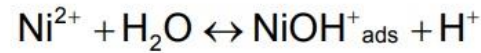
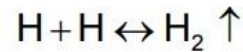
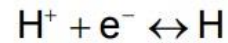
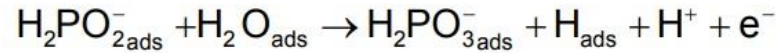
V praxi jsou galvanické procesy poměrně komplikované a vyžadují dodržovat přesně dané technologické kroky.



Ukázka pracovního postupu předúpravy povrchu ocelové elektrody:

- Aktivace povrchu (Dekapování) – ponoření substrátu do 10% HCl na dobu 10 s při laboratorní teplotě. Ihned opláchnout destilovanou vodou.
- Odmaštění elektrolytické – probíhá v alkalickém odmašťovacím prostředí PRAGOLOD 61 o koncentraci 100 g/L. V anodickém i katodickém zapojení při teplotě 70 °C, proudové hustotě 0,1 A/cm<sup>2</sup> po dobu 2 minut. Po odmaštění je nutno substrát důkladně opláchnout destilovanou vodou. Protielektrody jsou z nerez oceli AKVN.
- Galvanizační proces
- Finální úprava – po ukončení galvanizačního procesu, pokovené substráty byly důkladně omyty destilovanou vodou, pak etanolem a důkladně osušeny.

# „Bezpróudé pokovování“ – schéma bezpróudého niklování



# Koroze železa

# Koroze železa

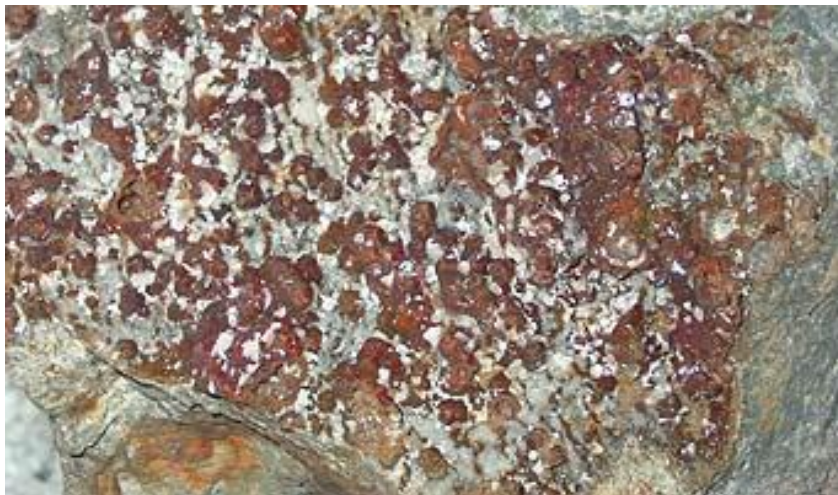
- Koroze železa je elektrochemický děj uplatňující se především při tzv. atmosférické korozi.
- Produktem koroze je rez - směs hydratovaných oxidů a oxid-hydroxidů železa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  - oxid železitý (hematit, krevet)



$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  –hydratovaná forma oxidu železitého (limonit, hnědel)



$\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$  - hydroxid-oxid železitý  
(lepidokrokit)



$\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ )  
- oxid železnato-železitý (magnetit)



$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$  – hydroxid-oxid železitý (goethit)

# Koroze železa

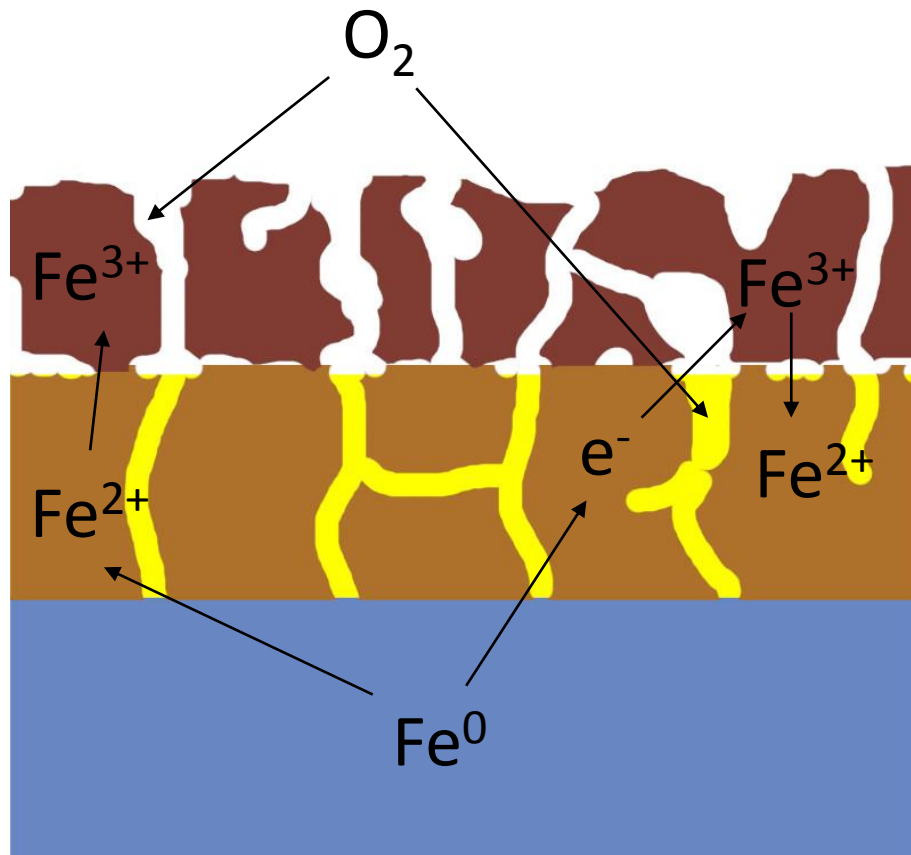
- Koroze železa je založena na principu redukce kyslíku, kdy železo vystupuje jako donor elektronů a molekula kyslíku jako jejich akceptor.
  - $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$
  - $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
  - Reakce produkuje hydroxidový anion, proto je tento proces silně **urychlen** nízkou hodnotou pH. (**kyselé prostředí**)
- Následně v přítomnosti kyslíku probíhá oxidace železa do stavu (+III) a formování hlavních korozních produktů.
  - $4Fe^{2+} + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2O^{2-}$
  - $Fe^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$
  - $Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$
  - $Fe(OH)_2 \leftrightarrow FeO + H_2O$
  - $Fe(OH)_3 \leftrightarrow FeO(OH) + H_2O$
  - $2FeO(OH) \leftrightarrow Fe_2O_3 + H_2O$



# Koroze železa

- Koroze železa je také silně závislá na obsahu rozpuštěného kyslíku ve vodě.
  - Při nedostatku kyslíku se vytváří především sloučeniny typu Fe(+II) jako FeO nebo magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
  - Při dostatku kyslíku pak vznikají sloučeniny typu Fe(+III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .
- Atmosférická koroze – koroze probíhá na vzduchu při nadkritické vlhkosti vodních par (více jak 60% relativní vlhkost vzduchu při 20 °C). Rychlost koroze ovlivňuje i přítomnost dalších látek. Mezi nejvýznamnější stimulanty koroze patří oxid siřičitý a chloridy.
- Produktem koroze je rez - směs hydratovaných oxidů a oxid-hydroxidů železa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

# Koroze železa – reakce s oxidem siřičitým



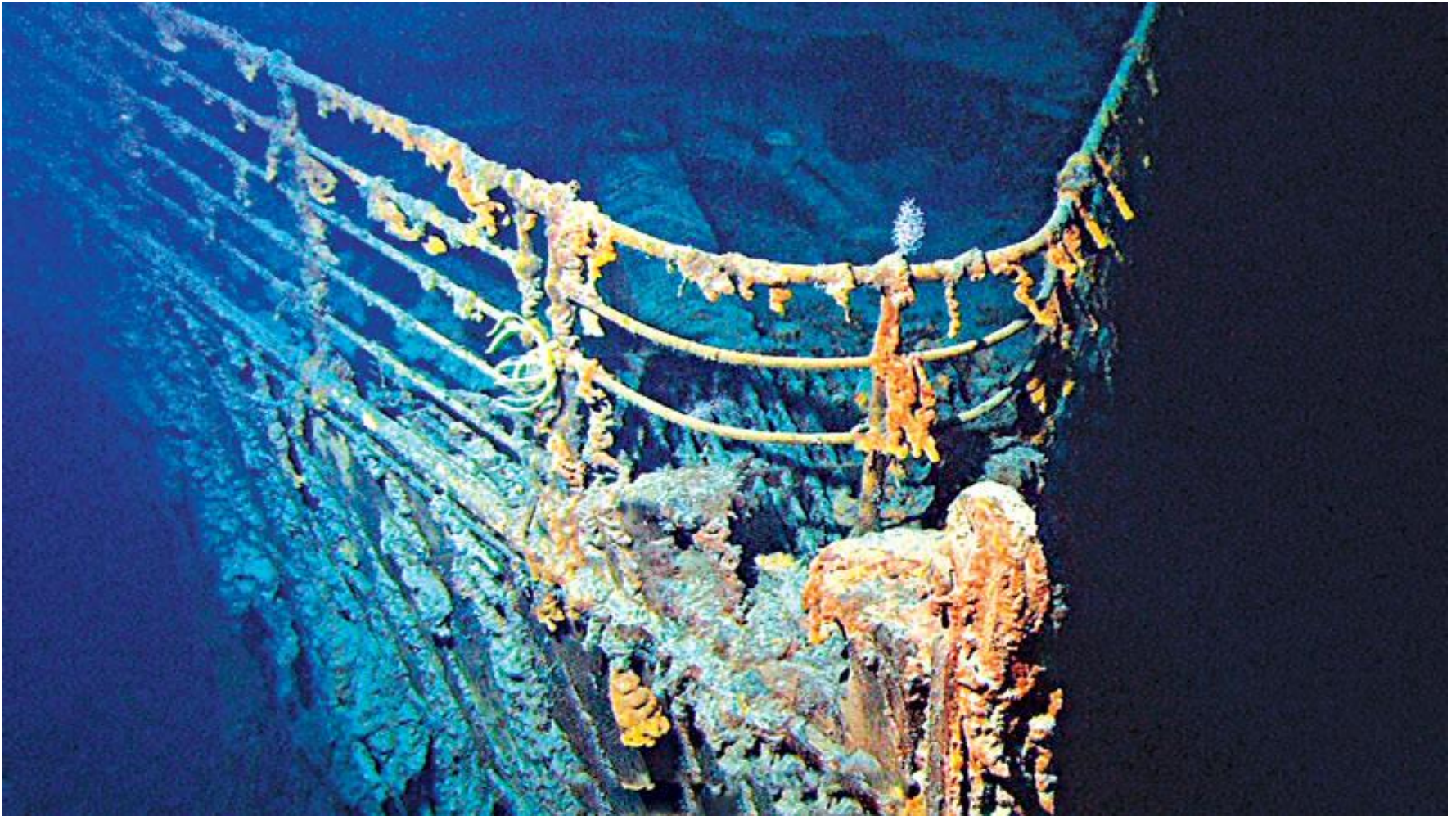
Rez FeO(OH) + FeSO<sub>4</sub>

Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>

Železo Fe

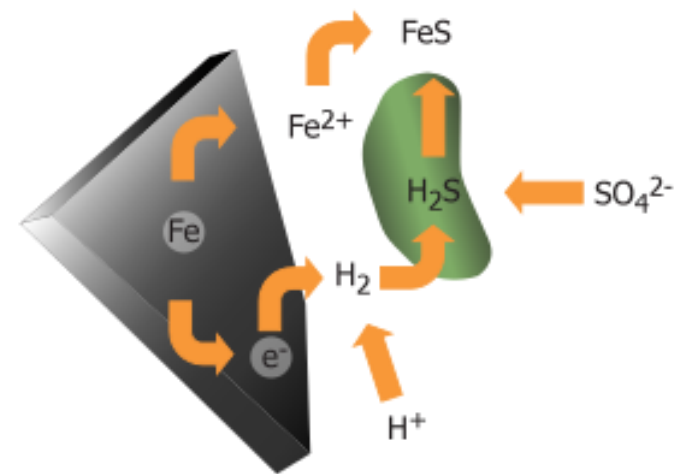
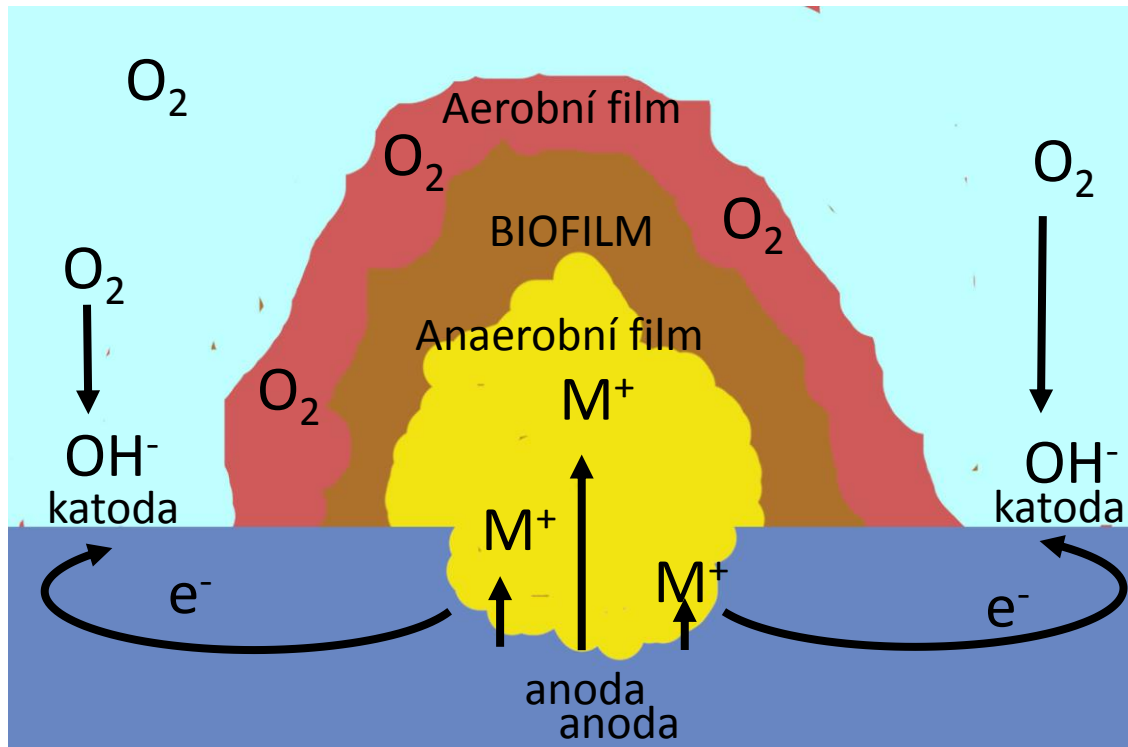


# Mikrobiologická koroze



Slipping beneath the waves on April 15, 1912, the R.M.S. Titanic famously disappeared from view until 1985.

# Mikrobiologická koroze



# Některé fámy okolo koroze železa



Der Eiserne Man – Kovový mezník umístěný v německém národním lese Naturpark Kottenforst. Legenda praví, že ačkoliv je přinejmenším 600 let soustavně vystaven povětrnostním vlivům, téměř nekoroduje a nelze na něm najít žádné významnější stopy po rzi. Dlouho se proto mělo za to, že sloup byl vyroben z neznámého kovu.

Pravda: Metalurgický výzkum v 70. letech ale zjistil, že byl odlit ze surového železa, což by odpovídalo středověkým metodám metalurgie a samozřejmě zcela přirozeně koroduje.

# Některé fámy okolo koroze železa



## Kovový pilíř u Kutubova minaretu v Dillí

Pochází z 4. až 5. století a je jednou z místních památek a metalurgickou kuriozitou, neboť dobře odolává povětrnostním vlivům, zejména korozi. Záhadou byl jednak způsob jeho vytvoření, ale především to, že není na povrchu zkorodovaný, resp. je kryt jen tenkou modročernou vrstvičkou. Podle pseudovědeckých výkladů takový sloup a v takové kvalitě materiálu nebylo možno vytvořit tehdy známými metodami a je nutné předpokládat, že jeho tvůrci museli mít nějaké tajné vědomosti. Snad i mimozemského původu.

Pravda: Nadzemní část nerezaví minimálně z několika důvodů (pod zemí uložená část sloupu je silně zrezavělá): klima v Dillí je horké a suché, sloup má vysokou tepelnou kapacitu, takže i při nočním chladu se na jeho povrchu nesráží vlhkost.

# Koroze mědi

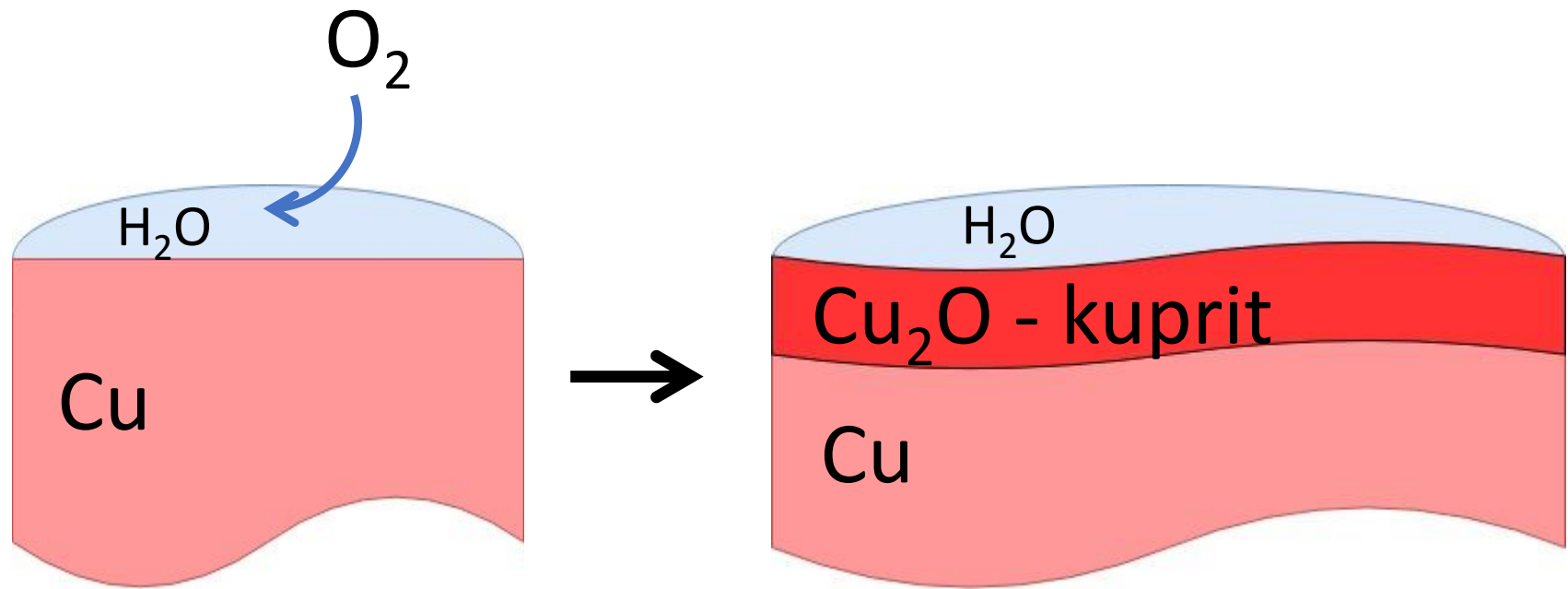
# Koroze mědi - měděnka



Château Frontenac v Kanadě, s měděnkou na střeše

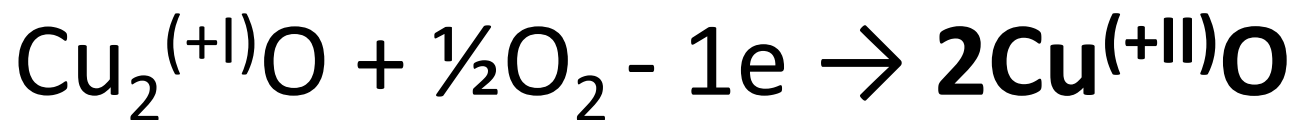
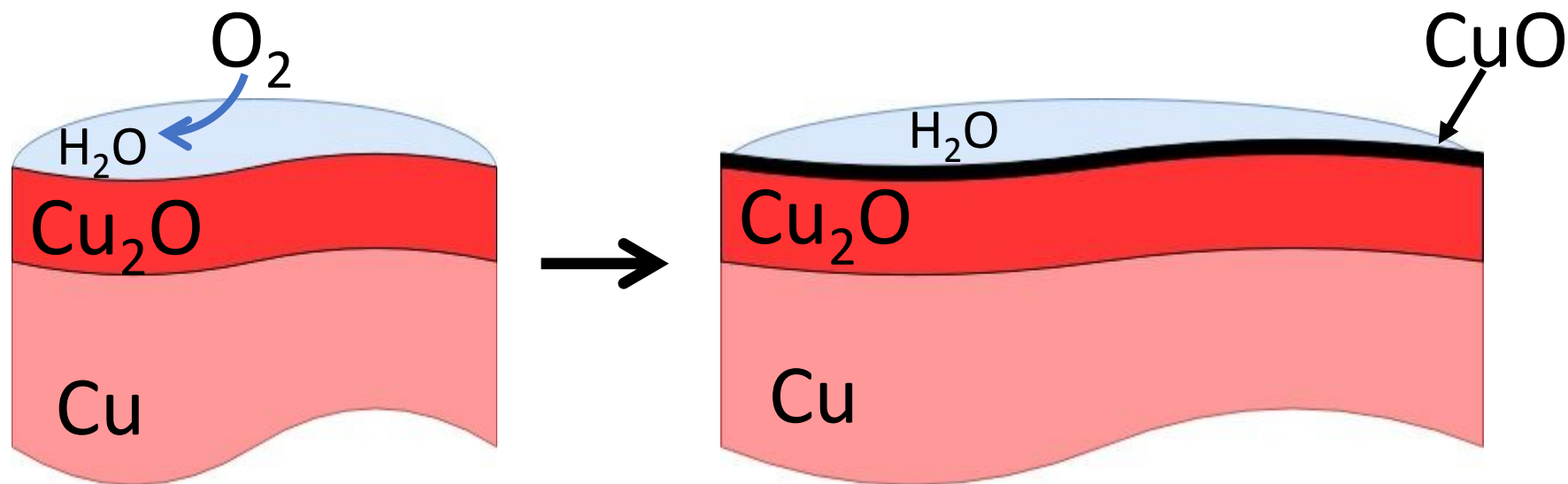


# Koroze mědi – I.krok



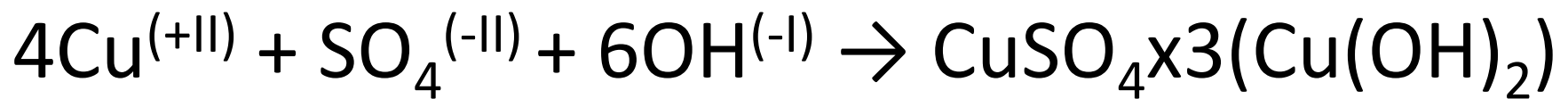
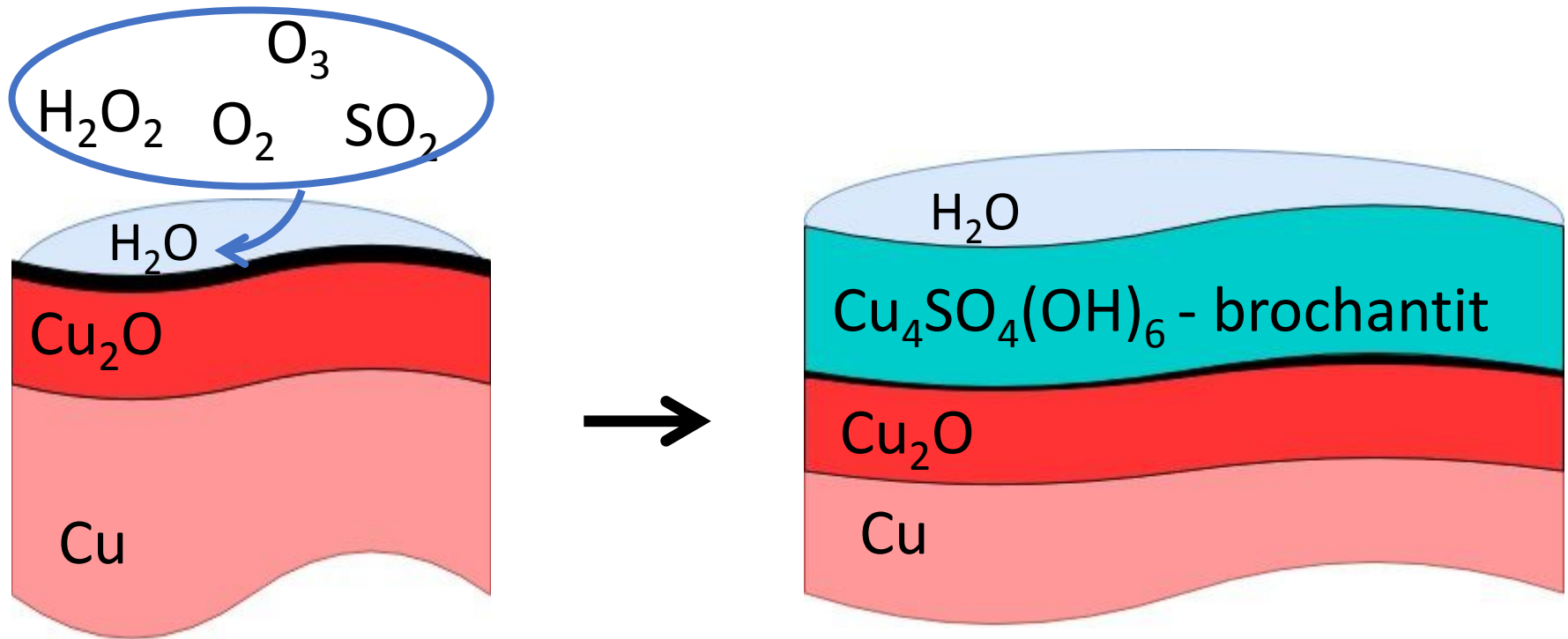
V prvním kroku probíhá koroze mědi za přítomnosti kyslíku rozpuštěného ve filmu vodného elektrolytu. Vytvoří se hnědá, cca 15 μm silná vrstvička kupritu (ox. stav mědi - Cu<sup>+I</sup>).

# Koroze mědi – II.krok



V druhém kroku dochází k oxidaci mědi (ox. č. –  $\text{Cu}^{+II}$ ) a vytvoření černé vrstvičky oxidu měďnatého  $\text{CuO}$  – „tenorit“.

# Koroze mědi – III.krok



V třetím kroku dochází na povrchu k vytvoření cca 50 μm silné vrstvy zelené patiny (bronchatitu). Účastní se ho oxid sírový (vzniká katalytickou oxidací oxidu siřičitého na Fe, Mn částicích). Oxid siřičitý/sírový je ve vzduchu přítomný vlivem průmyslového znečištění.

# Patiny a korozní produkty mědi a měděných slitin

kuprit	$\text{Cu}_2\text{O}$	Základní složka patiny
tenorit	$\text{CuO}$	Základní složka patiny
brochantit	$\text{Cu}_4[(\text{OH})_6   \text{SO}_4]$	Základní složka patiny. (průmyslové oblasti)
posnjakit	$\text{Cu}_4[(\text{OH})_6   \text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Základní složka patiny. (průmyslové oblasti, plochy vystavené dešti)
antlerit	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	Základní složka patiny. (průmyslové oblasti, plochy nevystavené dešti)
atacamit	$\text{Cu}_2[(\text{OH})_3   \text{Cl}]$	Vyskytuje se v přímořských oblastech
gerhardit	$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$	
malachit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	
chalkocit	$\text{Cu}_2\text{S}$	Anaerobní koroze pomocí $\text{H}_2\text{S}$
kovelit	$\text{CuS}$	

+ další: šťavelany, mravenčnany, octany...

# Koroze bronzu



Projevuje se jako koroze mědi – v tomto případě je vidět ukázka koroze španělského bronzového kanónu. Vzhledem k blízkosti moře se jedná spíše o atacamit než brochantit.

# Bronzový mor – bronze pitting

Způsobená důlkovou zinku respektive některých jeho slitin (mosaz).



Koroze zinkové sochy

# Mosaz



Nalakovaná mosaz? – koroze na nalakované mosazi venkovní expozice

Pokračování