

# Podstawy elektrochemii procesów korozyjnych

---

## Spis rzeczy

<b>1. Podwójna warstwa elektryczna</b>	<b>3</b>
<b>2. Potencjał elektrochemiczny</b>	<b>3</b>
2.1. Powierzchniowy potencjał elektryczny $\chi$ . . . . .	3
2.2. Zewnętrzny potencjał elektryczny – potencjał Volty $\psi$ . . . . .	3
2.3. Wewnętrzny potencjał elektryczny – potencjał Galvaniego $\phi$ . . . . .	5
2.4. Napięcie Galvaniego $\Delta\phi$ . . . . .	6
2.5. Napięcie Volty $\Delta\psi$ . . . . .	6
2.6. Potencjał równowagowy półogniwa $E$ . . . . .	6
<b>3. Kinetyka heterogenicznych procesów elektrodowych</b>	<b>7</b>
3.1. Podstawowe równanie kinetyki procesu elektrodowego . . . . .	7
3.2. Równanie kinetyki uwzględniające ograniczenia dyfuzyjne . . . . .	12
<b>4. Nadnapięcie (nadpotencjał)</b>	<b>17</b>
4.1. Nadnapięcie aktywacyjne $\eta_A$ . . . . .	18
4.2. Nadnapięcie dyfuzyjne $\eta_D$ . . . . .	18
4.3. Nadnapięcie omowe $\eta_\Omega$ . . . . .	19
<b>5. Podstawowe procesy korozyjne</b>	<b>19</b>
5.1. Procesy anodowe . . . . .	19
5.2. Procesy katodowe . . . . .	19

## Spis rysunków

1. Podwójna warstwa elektryczna . . . . .	4
2. Prądy cząstkowe reakcji kontrolowanej aktywacyjnie . . . . .	11
3. Wykresy polaryzacji żelaza w środowisku kwaśnym . . . . .	11
4. Zależność aktywności substancji od odległości . . . . .	12
5. Zależność kształtu krzywej opisującej cząstkową reakcję anodową od parametrów procesu elektrochemicznego. . . . .	15
6. Zależność kształtu krzywej opisującej cząstkową reakcję anodową od parametrów procesu elektrochemicznego. Wykres półlogarytmiczny. . . . .	16
7. Wykresy polaryzacji prostego układu elektrochemicznego . . . . .	19

## Symbole

$\delta$  – efektywna grubość warstwy dyfuzyjnej  
 $\eta_A$  – nad napięcie aktywacyjne  
 $\eta_C$  – nad napięcie stężeniowe  
 $\eta_D$  – nad napięcie dyfuzyjne  
 $\eta_K$  – nad napięcie krystalizacji  
 $\eta_R$  – nad napięcie reakcji  
 $\eta_\Omega$  – nad napięcie omowe  
 $\eta_{\Omega'}$  – nad napięcie pseudoomowe  
 $a$  – aktywność  
 $b_a$  – anodowy współczynnik Tafela  
 $b_c$  – katodowy współczynnik Tafela  
 $h$  – stała Plancka  
 $i_0$  – prąd wymiany  
 $j_i$  – gęstość prądu polaryzacji  
 $j_{kor}$  – gęstość prądu korozyjnego  
 $j_g$  – gęstość granicznego prądu dyfuzyjnego  
 $j_0$  – gęstość prądu wymiany  
 $k$  – stała szybkości procesu  
 $k$  – stała Boltzmanna  
 $n$  – liczba przenoszonych ładunków elementarnych  
 $t_+$  – liczba przenoszenia kationów  
 $v$  – szybkość procesu  
 $\alpha$  – współczynnik symetrii procesu elektrodowego  
 $\beta$  – współczynnik symetrii procesu elektrodowego  
 $D$  – współczynnik dyfuzji jonów  
 $E$  – potencjał  
 $E_i$  – potencjał polaryzacji  
 $E_{kor}$  – potencjał korozyjny  
 $E_0$  – potencjał równowagowy procesu elektrodowego  
 $F$  – stała Faradaya  
 $I$  – prąd  
 $K$  – temperatura w skali Kelvina  
 $M$  – masa molowa  
 $R$  – rezystancja  
 $R_p$  – rezystancja polaryzacyjna  
 $R$  – uniwersalna stała gazowa  
 $S$  – powierzchnia

## Stałe fizykochemiczne:

$h$  – stała Plancka (elementarny kwant działania) =  $6.625 \cdot 10^{-34} \left[ \frac{J}{s} \right]$   
 $k$  – stała Boltzmanna  $1.380622 \cdot 10^{-23} \left[ \frac{J}{K} \right]$   
 $F$  – stała Faradaya  $96487 \left[ \frac{A \cdot s}{mol} \right] = \left[ \frac{C}{mol} \right]$   
 $K$  – temperatura w skali Kelvina,  $0^\circ C = 273.17 K$   
 $N$  – liczba Avogadra:  $N = 6.023 \cdot 10^{23} \left[ \frac{1}{mol} \right]$   
 $R$  – uniwersalna stała gazowa:  $R = 8.31431 \left[ \frac{J}{K \cdot mol} \right]$

# 1. Podwójna warstwa elektryczna

Na granicy faz zazwyczaj występuje nierównomierny rozkład ładunku. Skutkuje to powstaniem gradientu potencjału. Wyróżnia się trzy zasadnicze powody występowania tego zjawiska:

- Jony (lub elektrony) przenikające przez granicę faz wywołują asymetrię ładunku. Odpowiedzią układu jest wytworzenie pola elektrycznego. Miarą nieskompensowanego ładunku jest potencjał Volty (rozdział 2.2).  
Taki mechanizm odgrywa decydującą rolę przy powstawaniu warstwy podwójnej na powierzchni elektrod metalowych w roztworach elektrolitów.
- Na granicy faz często zachodzi specyficzna (wybiórcza) adsorpcja jonów jednego znaku. Skompensowanie tego ładunku wymaga skoncentrowania w pobliżu granicy faz cząstek o ładunku przeciwnym.
- Adsorpcja cząsteczek polarnych (roztwarzalnika lub substancji rozpuszczonej) na granicy faz powoduje zmiany natężenia pola elektrycznego.

Podwójna warstwa elektryczna składa się z trzech warstw:

**Warstwa Helmholtza** jest zbudowana z występujących na powierzchni metalu zdehydratowanych jonów. Cząstki te znajdują się w tej fazie bezpośrednio przed przejściem do roztworu lub przed wbudowaniem w strukturę krystaliczną.

**Warstwa Sterna** jest zbudowana z cząstek przeciwnego znaku względem fazy stałej. Jony te są zaadsorbowane na powierzchni lub są przy niej unieruchomione za pomocą panujących tam sił elektrostatycznych. Dzięki takiej budowie warstwa Sterna jest często nazywana warstwą sztywną. Warstwa Sterna ma grubość od jednej do kilku średnic jonów.

**Warstwa Gouya** (warstwa rozmyta) stanowi układ przejściowy pomiędzy warstwą Sterna i wnętrzem roztworu. W miarę oddalania od powierzchni metalu, w wyniku działania ruchów cieplnych, ilościowy stosunek cząstek przeciwnego względem metalu znaku do cząstek o znaku zgodnym ze znakiem fazy stałej dąży do równowagi. Warstwa Gouya rozciąga się na odległość od  $10^{-8}$  (w roztworach stężonych) do  $10^{-4}$  mm (w roztworach rozcieńczonych).

Schemat budowy podwójnej warstwy elektrycznej przedstawiono na rysunku 1. Na rysunku przedstawiono również przykładową zależność wartości potencjału od odległości od powierzchni metalu.

## 2. Potencjał elektrochemiczny

Pojęcie potencjału elektrochemicznego wprowadzone przez Guggenheim'a zawiera w sobie całokształt oddziaływań chemicznych i elektrostatycznych podczas przenoszenia naładowanej cząstki przez granicę faz [1].

### 2.1. Powierzchniowy potencjał elektryczny $\chi$

Powierzchniowy potencjał elektryczny jest związany z występowaniem warstwy dipolowej na powierzchni fazy metalowej. Warstwa dipolowa powstaje z różnych przyczyn. Jednym z powodów jest gromadzenie się nadmiaru elektronów przy powierzchni metalu. Jakkolwiek elektrony te – w wyniku oddziaływania zrębów atomowych – nie mogą opuścić powierzchni metalu, powodują jednak deformację atmosfer jonowych cząstek znajdujących się przy powierzchni fazy. Wywołuje to jednokierunkowe zorientowanie cząsteczek rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonych.

Powierzchniowy potencjał elektryczny  $\chi$  jest równy pracy  $w'$ , jaką należy wykonać dla przeniesienia ładunku  $q$  przez warstwę podwójną, do wnętrza fazy. Powierzchniowy potencjał elektryczny jest definiowany jako

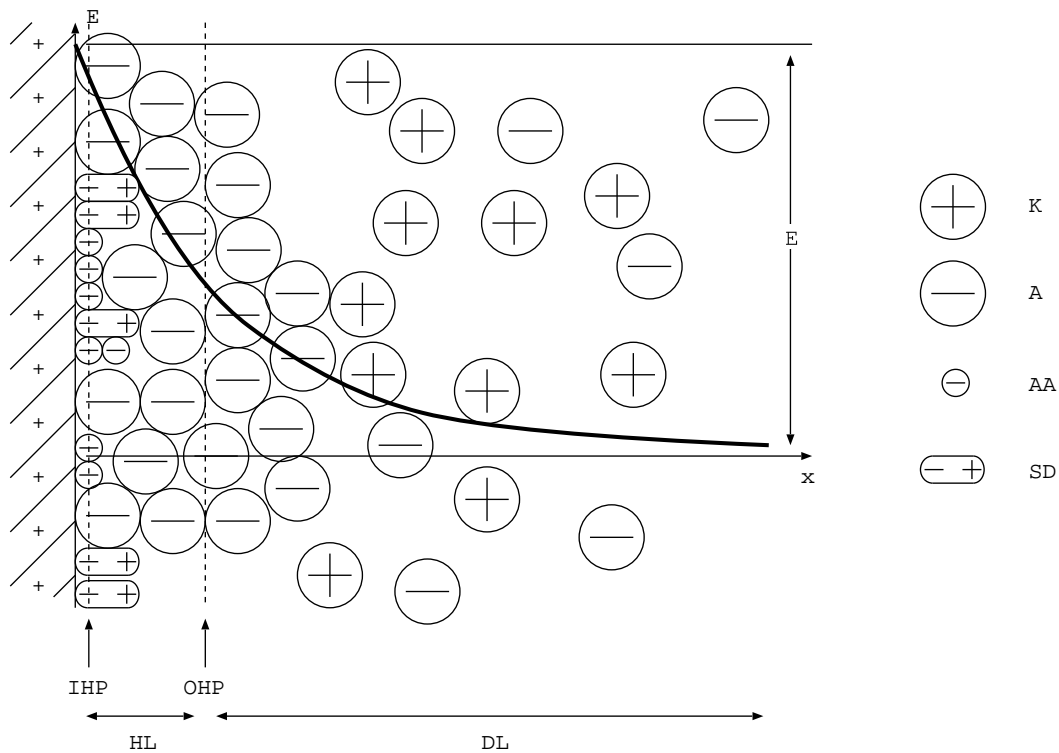
$$\chi = \left( \frac{w'}{q} \right)_{q \rightarrow 0} \quad (1)$$

### 2.2. Zewnętrzny potencjał elektryczny – potencjał Volty $\psi$

Zewnętrzny potencjał elektryczny  $\psi$  – wynikający z występowania w rozważanej fazie nadmiarowego ładunku elektrycznego, powstałego np. wskutek doprowadzenia ładunku z zewnątrz – jest zdefiniowany jako

$$\psi = \left( \frac{w}{q} \right)_{q \rightarrow 0} \quad (2)$$

i jest liczbowo równy pracy  $w$ , jaką należy wykonać w celu przeniesienia punktowego, jednostkowego ładunku elektrycznego  $q$  z nieskończoności w pobliże granicy fazy (na odległość rzędu  $10^{-6}$  cm).



Rysunek 1: Podwójna warstwa elektryczna

Oznaczenia:

- $IHP$  – wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza
- $OHP$  – zewnętrzna płaszczyzna Helmholtza
- $HL$  – warstwa sztywne
- $DL$  – warstwa dyfuzyjna
- $K$  – kation
- $A$  – anion
- $AA$  – anion zaadsorbowany specyficznie (pozbawiony otoczki solwatacyjnej)
- $SD$  – dipol rozpuszczalnika

### 2.3. Wewnętrzny potencjał elektryczny – potencjał Galwaniego $\phi$

Suma potencjałów elektrycznych: zewnętrznego  $\psi$  oraz powierzchniowego  $\chi$  stanowi tzw. **wewnętrzny potencjał elektryczny**  $\varphi$  zwany **potencjałem Galwaniego**

$$\varphi = \psi + \chi \quad (3)$$

W oparciu o powyższe zależności wprowadzono również pojęcie **potencjału rzeczywistego**, które dla jonu określa równanie

$$\alpha_i = \mu_i + n_i e \chi \quad (4)$$

zaś dla jednego mola jonów

$$\alpha_i = \mu_i + n_i F \chi \quad (5)$$

Znaczenie symboli użytych w powyższym równaniu przedstawiono w dalszej części pracy.

Praca jonu w polu wewnętrznego potencjału  $\varphi$  jest określona równaniem

$$w = n_i \cdot e \cdot \varphi \quad (6)$$

gdzie:

- $n$  – ładunek jonu

Praca jednego mola jonów w polu potencjału wewnętrznego  $\varphi$  jest określona równaniem

$$w = n_i \cdot F \cdot \varphi \quad (7)$$

gdzie:

- $F$  – stała Faradaya

Iloczyn  $n_i \cdot F \cdot \varphi$  jest wartością energii potencjalnej jednego mola cząstek w polu o potencjale wewnętrznym  $\varphi$ .

Potencjał chemiczny składnika  $i$  w roztworze niedoskonałym jest równy

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i, \quad \left[ \frac{J}{mol} \right] \quad (8)$$

gdzie:

- $a_i$  – aktywność składnika  $i$  zdefiniowana zależnością:  $a_i = x_i f_i$
- $x_i$  – ułamek molowy
- $\mu_{i0}$  – standardowy potencjał chemiczny (molowa entalpia swobodna czystego składnika:  $G_{298}^0$ ),  $\left[ \frac{J}{mol} \right]$
- $f_i$  – współczynnik aktywności zdefiniowany jako  $\lim_{x_i \rightarrow 0} f_i = 1$ , i jest wyznaczany doświadczalnie

Potencjał elektrochemiczny  $\mu_i^*$  cząstki jest sumą jej potencjału chemicznego i elektrycznego

$$\mu_i^* = \mu_i + n_i \cdot F \cdot \varphi, \quad [V] \quad (9)$$

co można również wyrazić równaniem

$$\mu_i^* = \mu_i + n_i \cdot F \cdot \psi + n_i \cdot F \cdot \chi \quad (10)$$

lub – korzystając z pojęcia potencjału rzeczywistego

$$\mu_i^* = \alpha_i + n_i F \psi \quad (11)$$

Ustalający się stan równowagi pomiędzy atomami metalu umieszczonego w roztworze i występującymi w tym roztworze jego jonami wymaga osiągnięcia równości wartości potencjałów elektrochemicznych w obydwu fazach

$$\mu_i^m + n_i \cdot F \cdot \varphi^m = \mu_i^r + n_i \cdot F \cdot \varphi^r \quad (12)$$

gdzie górne indeksy  $m$  i  $r$  określają wartości odnoszące się odpowiednio do metalu i do roztworu.

Przyjmując, że w fazie stałej (w metalu) potencjał chemiczny jonu jest równy

$$\mu_{M^{n+}}^M = \mu_{M^{n+}}^{\ominus M} \quad (13)$$

zaś w roztworze

$$\mu_{M^{n+}}^M = \mu_{M^{n+}}^{\oplus M} + RT \ln a_{M^{n+}} \quad (14)$$

Po wprowadzeniu prawostronnych części równań (13) i (14) do równania (12) otrzymujemy

$$\mu_{M^{n+}}^{\ominus M} + n_+ F \varphi^M = \mu_{M^{n+}}^{\oplus M} + RT \ln a_{M^{n+}} + n_+ F \varphi^R \quad (15)$$

skąd po przekształceniach otrzymujemy

$$\Delta\varphi = \varphi^M - \varphi^R = \frac{\mu_{M^{n+}}^{\oplus M} - \mu_{M^{n+}}^{\ominus M}}{n_+ F} + \frac{RT}{n_+ F} \ln a_{M^{n+}} \quad (16)$$

czyli

$$\Delta\varphi = \varphi^M - \varphi^R = \text{const} + \frac{RT}{n_+ F} \ln a_{M^{n+}} \quad (17)$$

Po oznaczeniu

$$E^0 = \frac{\mu_{M^{n+}}^{\oplus M} - \mu_{M^{n+}}^{\ominus M}}{n_+ F} \quad (18)$$

i

$$E = \Delta\varphi \quad (19)$$

otrzymujemy równanie Nernsta – Petersa

$$E = E^0 + \frac{RT}{n_+ F} \ln a_{M^{n+}} \quad (20)$$

gdzie:

- $E$  – potencjał równowagowy procesu elektrodowego
- $E^0$  – potencjał normalny
- $a_{M^{n+}}$  – aktywność jonów metalu w roztworze

## 2.4. Napięcie Galwaniego $\Delta\phi$

Różnica wewnętrznych potencjałów elektrycznych  $\Delta\varphi$  (potencjałów Galwaniego) jest nazywana **napięciem Galwaniego**.

## 2.5. Napięcie Volty $\Delta\psi$

Różnicę zewnętrznych potencjałów elektrycznych  $\Delta\psi$  (potencjałów Volty) nazwano **napięciem Volty**.

## 2.6. Potencjał równowagowy półogniwa $E$

Równanie (12) pozwala na określenie różnicy potencjałów Galwaniego występującej na granicy faz metal – elektrolit. W praktyce równanie to stanowi dość dobre przybliżenie przy następujących założeniach:

- przeważający wpływ na wartość potencjału ma pojedyncza reakcja potencjałotwórcza
- stężenie jonów potencjałotwórczych w roztworze jest znaczne
- duża jest wartość gęstości prądu wymiany

Doświadczalne, bezpośrednie zmierzenie różnicy potencjałów Galwaniego półogniwa nie jest możliwe. W praktyce wyznacza się wartość zbliżoną: potencjał równowagowy półogniwa.

**Potencjał półogniwa**  $\pi$  jest określany jako wartość siły elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z półogniwa badanego i standardowego półogniwa wodorowego, którego potencjał – jak przyjęto – we wszystkich temperaturach jest równy zeru. Zgodnie z konwencją sztokholmską przyjęto, że standardowe półogniwo wodorowe będzie zapisywane po stronie lewej, zaś wartość potencjału półogniwa badanego będzie określona przez odjęcie od wartości potencjału półogniwa prawego wartości potencjału półogniwa lewego

$$E = \pi_{pr} - \pi_l \quad (21)$$

Do pomiaru potencjału elektrod stosuje się często inne półogniwa zwane półogniwami (lub elektrodami) odniesienia.

Układ utworzony podczas pomiaru potencjału żelaza względem nasyconego półogniwa siarczano – miedziowego może być zapisany w postaci



Wartości otrzymane z pomiarów dokonanych innymi niż półogniwo wodorowe półogniwami odniesienia można przeliczyć na wartości względem innej elektrody stosując równanie ([2] – str.167)

$$E_x = E_y - [E_{x,SEW} - E_{y,SEW}] \quad (23)$$

gdzie:

- $E_x$  – potencjał zmierzony względem elektrody  $x$
- $E_y$  – potencjał zmierzony względem elektrody  $y$
- $E_{x,SEW}$  – potencjał elektrody odniesienia  $x$  względem Standardowej Elektrody Wodorowej
- $E_{y,SEW}$  – potencjał elektrody odniesienia  $y$  względem Standardowej Elektrody Wodorowej

Zmierzona wartość SEM jest nazywana **potencjałem równowagowym** półogniwa (lub potencjałem elektrodowym) i zawiera w sobie co najmniej trzy wartości napięć Galwaniego oraz – w wielu przypadkach – wartość potencjału dyfuzyjnego występującego na styku dwóch elektrolitów.

W przypadku, gdy przebiegające na elektrodzie procesy depolaryzacji nie są silnie hamowane, ich wpływ na wartość potencjału może być znaczny (dzieje się tak zazwyczaj w środowiskach kwaśnych). Elektroda nie osiąga wtedy potencjału równowagowego, występujący potencjał osiąga wartość pośrednią, będącą wypadkową potencjałów przebiegających reakcji, noszącą nazwę **potencjału mieszanego** [3], lub potencjału pośredniego.

Zgodnie z [4] – str. 358, w przypadku amalgamatów lub mechanicznych mieszanin metali wartość potencjału mieszanego jest jednoznacznie określona przez wartość potencjału metalu mniej szlachetnego. Jednak w przypadku stopów metali, procesy anodowe przebiegające na powierzchni powodują roztwarzanie fazy mniej szlachetnej. W wyniku bardzo niewielkiej szybkości dyfuzji jonów w fazie stałej, warstwa powierzchniowa ubożeje w składnik mniej szlachetny, co – zazwyczaj – nie pozwala na ustalenie stanu równowagi, a znaczący wpływ na wartość potencjału ma bardziej szlachetny składnik stopowy.

W praktyce, elektrody korodujące charakteryzują się potencjałem mieszanym, gdzie wartość potencjału wynika z bilansu prądów procesów cząstkowych dwu lub większej liczby reakcji. Wartość potencjału elektrodowego stali węglowej jest wypadkową pracy mikro- i makroelektrod, przy czym na każdej z elektrod przebiega szereg reakcji związanych z przemianami metalu w różnego rodzaju uwodnione tlenki tego metalu, lub z procesami depolaryzacji.

### 3. Kinetyka heterogenicznych procesów elektrodowych

Na powierzchni metalu zanurzonego w roztworze własnych jonów występuje równowaga dynamiczna. Oznacza to, że w jednostce czasu jednakowa liczba jonów przechodzi do roztworu oraz rozładowuje się na powierzchni metalu. Prąd przepływający w ten sposób przez granicę faz jest nazywany prądem wymiany  $i_o$ .

Wyznaczenia  $i_o$  można dokonać rejestrując zależność prądowo – potencjałową elektrody.

#### 3.1. Podstawowe równanie kinetyki procesu elektrodowego

W przypadku prostego procesu elektrodowego reakcję przejścia można opisać równaniem



gdzie:

- $Ox$  – substancja na wyższym stopniu utlenienia
- $Red$  – substancja na niższym stopniu utlenienia

- $n$  – liczba elektronów biorących udział w reakcji

Proces anodowy jest w tym przypadku opisany równaniem



zaś katodowy



Zgodnie z prawem kinetyki chemicznej szybkość reakcji jednocząsteczkowej ( $\equiv$  pierwszego rzędu)



gdzie:

- $S$  – substrat
- $P$  – produkt

opisana jest równaniem

$$v = \frac{dc_p}{dt} = k \cdot c_p \quad (28)$$

gdzie:

- $k$  – współczynnik (stała) szybkości reakcji
- $c_p$  – stężenie produktu reakcji

W przypadku reakcji opisanej równaniem (24) szybkości reakcji są następujące:

- dla procesu anodowego

$$v_a = k_a c_k \quad (29)$$

- dla procesu katodowego

$$v_k = k_k c_a \quad (30)$$

Indeksy 'a' i 'k' użyte w powyższych i następnych równaniach określają wartości dotyczące odpowiednio procesu anodowego i katodowego.

Współczynnik szybkości reakcji  $k$  jest opisany empirycznym równaniem Arrheniusa (1889 r.)

$$\ln k = C - \frac{A}{RT} \quad (31)$$

Równanie to jest często spotykane w postaci

$$k = Z z_0 \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \quad (32)$$

gdzie:

- $z_0$  – średnia liczba zderzeń w jednostce czasu i jednostce objętości przy jednostkowych stężeniach reagentów
- $Z$  – współczynnik steryczny (zwany również probabilistycznym albo przestrzennym); współczynnik steryczny jest mnożnikiem określającym ułamek zderzeń efektywnych;  $Z$  osiąga zazwyczaj wartości od  $10^{-7}$  do 1.
- $A$  – molowa energia aktywacji
- $R$  – uniwersalna stała gazowa
- $T$  – temperatura w skali Kelvina

W przypadku procesu opisanego równaniami (25) i (26) współczynniki szybkości reakcji są wyrażone w sposób następujący:

$$k_a = P_a \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}_a}{RT}\right) \quad (33)$$

$$k_k = P_k \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}_k}{RT}\right) \quad (34)$$

gdzie:



- $P_a, P_k$  – współczynniki przedwykładnicze ( $P = Zz_0$ )
- $\Delta\tilde{H}_a, \Delta\tilde{H}_k$  – entalpie aktywacji procesu zależne od wartości potencjału występującego pomiędzy metalem i roztworem:  $\Delta\varphi = \varphi_m - \varphi_r$

Jony wędrujące do, i od powierzchni elektrody po części poruszają się w wyniku działania sił dyfuzyjnych (dzięki występowaniu gradientu potencjału chemicznego) opisanych I równaniem Ficka (58), a po części migrują w występującym polu elektrycznym. Wartość entalpii aktywacji należy więc rozłożyć na części: chemiczną i elektryczną. Aby uwzględnić oddziaływania elektryczne na jony, wprowadza się tzw. współczynnik przejścia, który w sposób ilościowy ujmuje wpływ potencjału na przebieg reakcji. Współczynnik ten może przyjmować wartości  $0 < \alpha < 1$ . Interpretacja sensu fizycznego współczynnika przejścia znajduje się w pracy [5] na str. 46.

Przedstawione niżej równania rozdzielając wartość entalpii aktywacji na składowe: chemiczną i elektryczną, równocześnie opisują zależność wartości entalpii aktywacji od różnicy potencjałów galwaniego

$$\Delta\tilde{H}_a = \Delta H_a^0 - (1 - \alpha)nF\Delta\varphi \quad (35)$$

$$\Delta\tilde{H}_k = \Delta H_k^0 + \alpha nF\Delta\varphi \quad (36)$$

Gęstości prądów poszczególnych reakcji można wyrazić w sposób następujący:

$$j_a = nFv_a = nFk_a c_k \quad (37)$$

$$j_k = -nFv_k = -nFk_k c_a \quad (38)$$

Gęstość prądu sumarycznego jest określona równaniem

$$j = j_a + j_k = nF(k_a c_k - k_k c_a) \quad (39)$$

przy czym w stanie równowagi układu

$$k_a c_k = k_k c_a > 0 \quad (40)$$

Po podstawieniu do równania (39) odpowiednich wyrażeń z równań (33) i (34) otrzymujemy

$$j = nF \left( c_k P_a \exp \left( -\frac{\Delta\tilde{H}_a}{RT} \right) - c_a P_k \exp \left( -\frac{\Delta\tilde{H}_k}{RT} \right) \right) \quad (41)$$

Po wprowadzeniu w miejsce  $\Delta\tilde{H}$  wyrażeń zdefiniowanych w równaniach (35) i (36) równanie przybiera postać

$$j = nF \left( c_k P_a \exp \left( -\frac{\Delta H_a^0 - (1 - \alpha)nF\Delta\varphi}{RT} \right) - c_a P_k \exp \left( -\frac{\Delta H_k^0 + \alpha nF\Delta\varphi}{RT} \right) \right) \quad (42)$$

Po przekształceniu otrzymujemy

$$j = nF \left( c_k P_a \exp \left( -\frac{\Delta H_a^0}{RT} \right) \exp \left( \frac{(1 - \alpha)nF\Delta\varphi}{RT} \right) - c_a P_k \exp \left( -\frac{\Delta H_k^0}{RT} \right) \exp \left( \frac{-\alpha nF\Delta\varphi}{RT} \right) \right) \quad (43)$$

W związku z tym, że dla potencjału równowagowego

$$c_k P_a \exp \left( -\frac{\Delta H_a^0}{RT} \right) = c_a P_k \exp \left( -\frac{\Delta H_k^0}{RT} \right) \quad (44)$$

oznaczając

$$k_0 = P_a \exp \left( -\frac{\Delta H_a^0}{RT} \right) = P_k \exp \left( -\frac{\Delta H_k^0}{RT} \right) \quad (45)$$

otrzymujemy

$$j = nF k_0 \left( c_k \exp \left( \frac{(1 - \alpha)nF\Delta\varphi}{RT} \right) - c_a \exp \left( \frac{-\alpha nF\Delta\varphi}{RT} \right) \right) \quad (46)$$

gdzie: czynnik  $k_0$  jest nazwany standardową stałą reakcji przejścia.

W stanie równowagi ([1] str 251)

$$c = c_a = c_k \quad (47)$$

Wyrażenie  $nFk_0c$  ma wymiar gęstości prądu i jest równe wartości gęstości prądu anodowego i katodowego w stanie równowagi.

Po podstawieniu

$$j_0 = nFk_0c \quad (48)$$

otrzymujemy zależność

$$j = j_0 \left( \exp \left( \frac{(1-\alpha)nF\Delta\varphi}{RT} \right) - \exp \left( \frac{-\alpha nF\Delta\varphi}{RT} \right) \right) \quad (49)$$

Wartość napięcia galvanego  $\Delta\varphi$  jest w przybliżeniu (przy pominięciu wpływu polaryzacji pseudoopporowej) równa wartości nadnapięcia aktywacyjnego  $\eta_A \equiv \Delta\varphi - \Delta\varphi_{odwr}$ , które – z pewnym przybliżeniem – jest równe różnicy potencjałów:  $E - E_0$ .

Zastępując  $\Delta\varphi$  wrażeniem  $E - E_0$  otrzymujemy:

$$j = j_0 \left( \exp \left( \frac{(1-\alpha)nF(E - E_0)}{RT} \right) - \exp \left( \frac{-\alpha nF(E - E_0)}{RT} \right) \right) \quad (50)$$

Równanie (50) jest podstawowym równaniem kinetyki elektrochemicznej.

Zależność wypadkowej gęstości prądu reakcji kontrolowanej aktywnie od gęstości prądów cząstkowych przedstawiono na rysunku 2.

Procesy elektrodowe przebiegające na powierzchni ulegającej korozji składają się z co najmniej czterech reakcji cząstkowych (rysunek 3). Suma prądów obydwu reakcji anodowych jest równa sumie prądów reakcji katodowych

$$i_{a1} + i_{a2} = |i_{k1} + i_{k2}| \quad (51)$$

Prądy cząstkowe dwóch reakcji (na rysunku: reakcji utleniania wodoru i redukcji jomów  $Fe^{2+}$ ) dla wartości potencjału mieszanego (potencjału korozyjnego) są – w porównaniu z wartością prądu korozyjnego – pomijalnie małe.

W takim przypadku, w równaniach opisujących te procesy:

$$j_1 = j_{01} \left( \exp \left( \frac{(1-\alpha)nF(E_1 - E_{01})}{RT} \right) - \exp \left( \frac{-\alpha nF(E_1 - E_{01})}{RT} \right) \right) \quad (52)$$

$$j_2 = j_{02} \left( \exp \left( \frac{(1-\beta)nF(E_2 - E_{02})}{RT} \right) - \exp \left( \frac{-\beta nF(E_2 - E_{02})}{RT} \right) \right) \quad (53)$$

można pominąć czynnik opisujący proces anodowy w równaniu (52) i proces katodowy w równaniu (53).

Po wprowadzeniu w miejsce gęstości prądu wymiany wartości prądu korozyjnego  $j_{kor}$  otrzymujemy:

$$j_i = j_{kor} \left( \exp \left( \frac{(1-\beta)nF(E_i - E_{kor})}{RT} \right) - \exp \left( \frac{-\alpha nF(E_i - E_{kor})}{RT} \right) \right) \quad (54)$$

gdzie:

- $j_i$  – gęstość prądu polaryzacji
- $E_i$  – potencjał polaryzacji
- $E_{kor}$  – potencjał korozyjny

Po podstawieniu do równania (54)

$$b_a = \frac{2.303RT}{(1-\beta)nF} \quad (55)$$

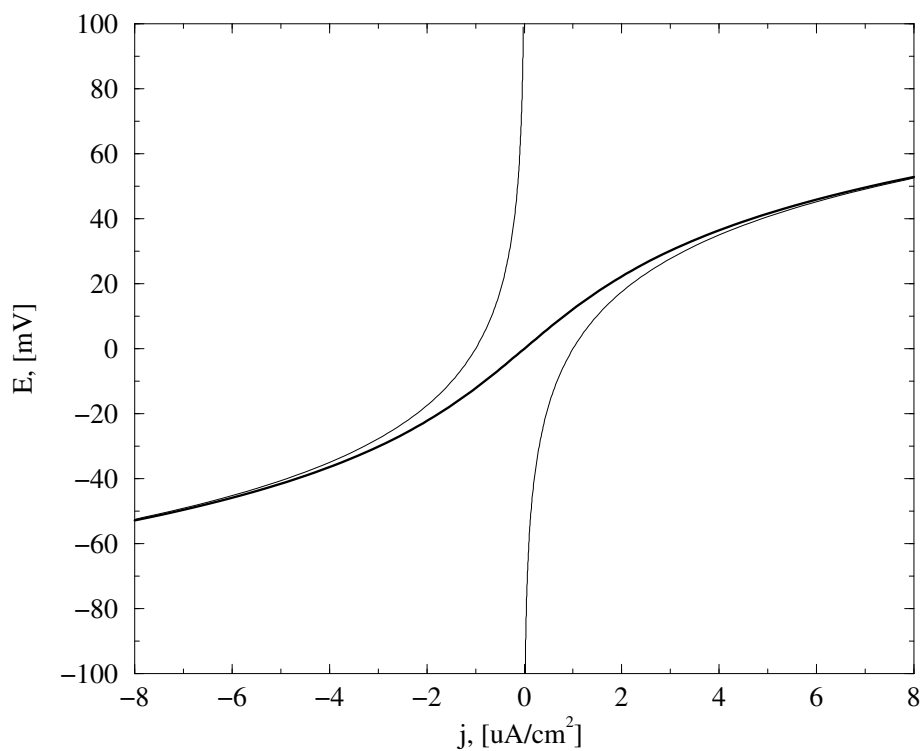
i

$$b_k = \frac{2.303RT}{-\alpha nF} \quad (56)$$

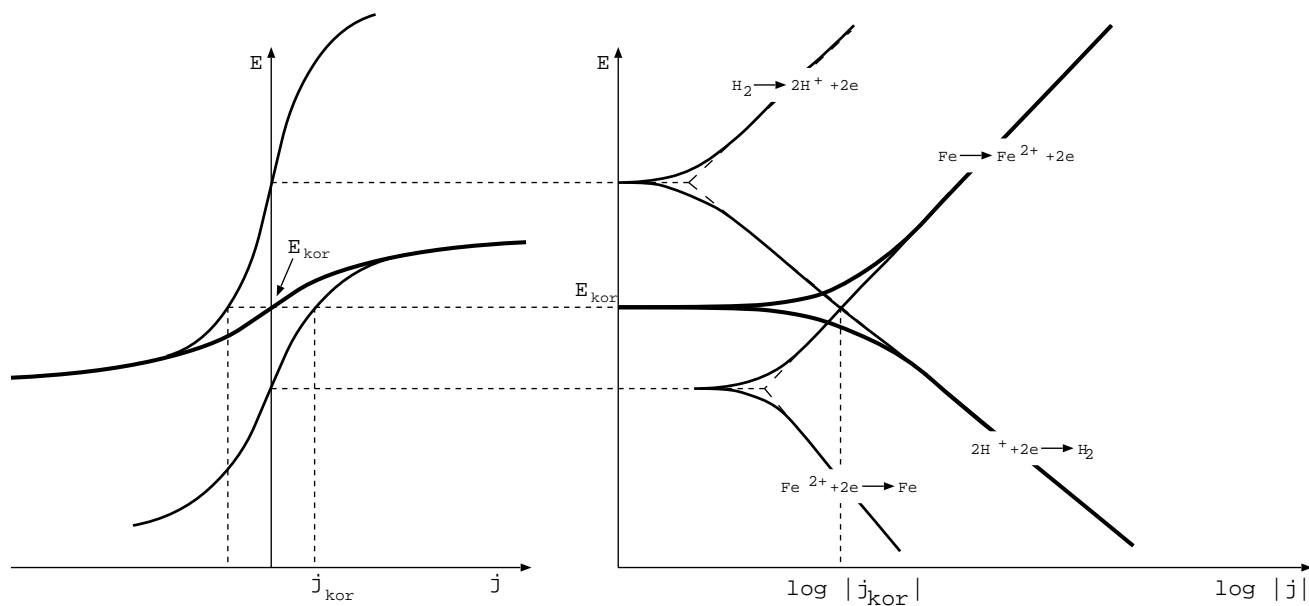
otrzymujemy równanie Butlera – Volmera [3]

$$j_i = j_{kor} \left\{ \exp \left( \frac{2.303(E_i - E_{kor})}{b_a} \right) - \exp \left( \frac{-2.303(E_i - E_{kor})}{b_k} \right) \right\} \quad (57)$$

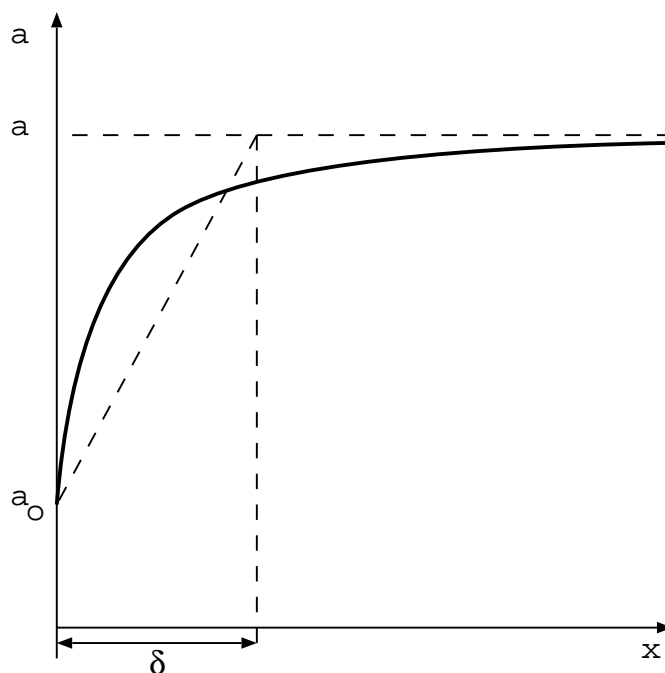
gdzie:



Rysunek 2: Prądy cząstkowe reakcji kontrolowanej aktywacyjnie  
 Przedstawione krzywe wykonano z zastosowaniem równania (50) dla wartości:  
 $E_0 = 0mV$ ,  $J_0 = 1\mu A/cm^2$ ,  $T = 293K$  ( $20^\circ C$ ),  $\alpha = 0.5$ ,  $n = 2$   
 $(b_a = 59mV, b_k = 59mV)$



Rysunek 3: Wykresy polaryzacji żelaza w środowisku kwaśnym



Rysunek 4: Zależność aktywności substancji od odległości od powierzchni elektrody podczas polaryzacji katodowej

- $j_i$  – gęstość prądu polaryzacji
- $j_{kor}$  – gęstość prądu korozyjnego
- $E_i$  – potencjał polaryzacji
- $E_{kor}$  – potencjał korozyjny
- $b_a$  – anodowy współczynnik Tafela
- $b_k$  – katodowy współczynnik Tafela

### 3.2. Równanie kinetyki uwzględniające ograniczenia dyfuzyjne

Nadnapiecie dyfuzyjne jest związane ze zmianą aktywności substancji elektroaktywnej w pobliżu elektrody podczas przebiegu procesu.

Wykres aktywności substancji elektroaktywnej w funkcji odległości od elektrody polaryzowanej katodowo przedstawiono na rysunku nr 4.

Grubość tzw. efektywnej warstwy dyfuzyjnej jest określona wartością  $\delta$  i zazwyczaj wynosi od 0.01 do 0.1 mm. Wyznaczenia tego parametru można dokonać zakładając prostoliniową zależność aktywności jonów w funkcji odległości. Rzeczywista grubość warstwy dyfuzyjnej jest znacznie większa.

Jony podążają do powierzchni elektrody zarówno na skutek działania sił dyfuzji (w wyniku występowania gradientu aktywności), jak i migracji (wskutek istnienia pola elektrycznego).

Ruch spowodowany siłami dyfuzji jest opisany I równaniem Ficka

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx} \quad (58)$$

gdzie:

- $dm$  – liczba moli substancji dyfundującej w czasie  $dt$
- $dc$  – zmiana stężenia substancji w na odcinku  $dx$
- $D$  – współczynnik dyfuzji jonów
- $S$  – pole efektywnej powierzchni kontaktu faz
- Znak ‘-’ w równaniu wskazuje na spadek stężenia substancji w kierunku zachodzącego procesu dyfuzji

Przy założeniu jednostkowej powierzchni elektrody  $S = 1$  oraz zmiany aktywności  $(a - a_0)$  na odcinku  $\delta$  równanie to można przedstawić w postaci

$$v_{dyf} = -\frac{dm}{dt} = D \cdot \frac{a - a_0}{\delta} \quad (59)$$

gdzie:

- $v_{dyf}$  – szybkość procesu dyfuzji
- $a$  – aktywność substancji elektroaktywnej wewnątrz roztworu
- $a_0$  – aktywność substancji elektroaktywnej przy powierzchni elektrody
- $\delta$  – efektywna grubość warstwy dyfuzyjnej

Jeżeli proces przebiega z kontrolą dyfuzyjną, bez udziału migracji, to w warunkach stacjonarnych wartość gęstości prądu jest proporcjonalna do szybkości dyfuzji i jest określona równaniem

$$j = F \frac{dm}{dt} = FD \frac{a - a_0}{\delta} \quad (60)$$

Pomijając występujące procesy migracji w warstwie dyfuzyjnej można określić wartość prądu dla warunków potencjału stacjonarnego.

Szybkość przepływu ładunku przenoszonego przez kationy za pośrednictwem procesu migracji jest określona równaniem

$$v_{migr} = t_+ \cdot \frac{j}{nF} \quad (61)$$

gdzie:

- $t_+$  – liczba przenoszenia kationów
- $\frac{j}{nF}$  – całkowity ładunek rozładowany na powierzchni elektrody

Sumaryczna szybkość procesu dyfuzji jest określona równaniem

$$v = \frac{j}{nF} = v_{dyf} + v_{migr} = D \cdot \frac{a - a_0}{\delta} + t_+ \frac{j}{nF} \quad (62)$$

czyli

$$j = \frac{DnF(a - a_0)}{(1 - t_+) \delta} \quad (63)$$

Gdy aktywność substancji przy powierzchni elektrody spada do zera:  $a_0 = 0$ , to prąd osiąga wartość graniczną:

$$j_g = \frac{DnFa}{\delta t} \quad (64)$$

gdzie:

- $j_g$  – gęstość granicznego prądu dyfuzyjnego
- $t = 1 - t_+$  – liczba przenoszenia pozostałych jonów (poza rozważanym)

Zgodnie z równaniem Nernsta – Petersa (20) potencjał równowagowy elektrody jest równy

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (65)$$

zaś potencjał elektrody, przez którą przepływa prąd, i – co za tym idzie – aktywność jonów potencjałotwórczych przy powierzchni elektrody spada do wartości  $a_0$ , jest równy

$$E_j = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_0 \quad (66)$$

Nadnapięcie stężeniowe jest równe różnicy potencjałów obliczonych na podstawie równań (66) i (65)

$$\eta_D = E_j - E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_0}{a} \quad (67)$$

Przekształcając równanie (63) do postaci

$$a - a_0 = \frac{j t \delta}{D n F} \quad (68)$$

i dalej – dzieląc obydwie strony równania przez  $a$  otrzymujemy

$$\frac{a_0}{a} = 1 - \frac{j t \delta}{a D n F} \quad (69)$$

Z równania (64)

$$\frac{1}{j_g} = \frac{t \delta}{a D n F} \quad (70)$$

Łącząc równania (70) i (69) otrzymujemy

$$\frac{a_0}{a} = 1 - \frac{j}{j_g} \quad (71)$$

Podstawiając prawą stronę równania (71) w miejsce  $\frac{a_0}{a}$  w równaniu (67) otrzymujemy równanie opisujące wartość nad napięcia dyfuzyjnego

$$\eta_D = \frac{R T}{n F} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_g} \right) \quad (72)$$

Po przekształceniu równania (71) do postaci

$$a_0 = a \cdot \left( 1 - \frac{j}{j_g} \right) \quad (73)$$

oraz po wprowadzeniu prawostronnej części równania (73) odpowiednio – w miejsce  $c_a$  i  $c_k$  w równaniu (46) otrzymujemy

$$j = n F k_0 \left( c_{c0} \left( 1 - \frac{j}{j_g} \right) \exp \left( \frac{(1 - \alpha) n F E_i}{R T} \right) - c_{a0} \left( 1 - \frac{j}{j_g} \right) \exp \left( \frac{-\alpha n F E_i}{R T} \right) \right) \quad (74)$$

Zastosowano w tym przypadku uproszczenie związane z wprowadzeniem stężenia w miejsce aktywności. W przypadku znacznego spadku stężenia substancji przy powierzchni elektrody wartości stężenia i aktywności zbliżają się ku sobie.

Po dalszych przekształceniach analogicznych do przedstawionych na stronie 9 otrzymujemy równanie

$$j = j_0 \left\{ \left( 1 - \frac{j}{j_{da}} \right) \cdot \exp \left( \frac{(1 - \alpha) n F (E - E_0)}{R T} \right) - \left( 1 - \frac{j}{j_{dk}} \right) \cdot \exp \left( \frac{-\alpha n F (E - E_0)}{R T} \right) \right\} \quad (75)$$

gdzie:

- $j_{da}$  – gęstość anodowego prądu granicznego
- $j_{dk}$  – gęstość katodowego prądu granicznego

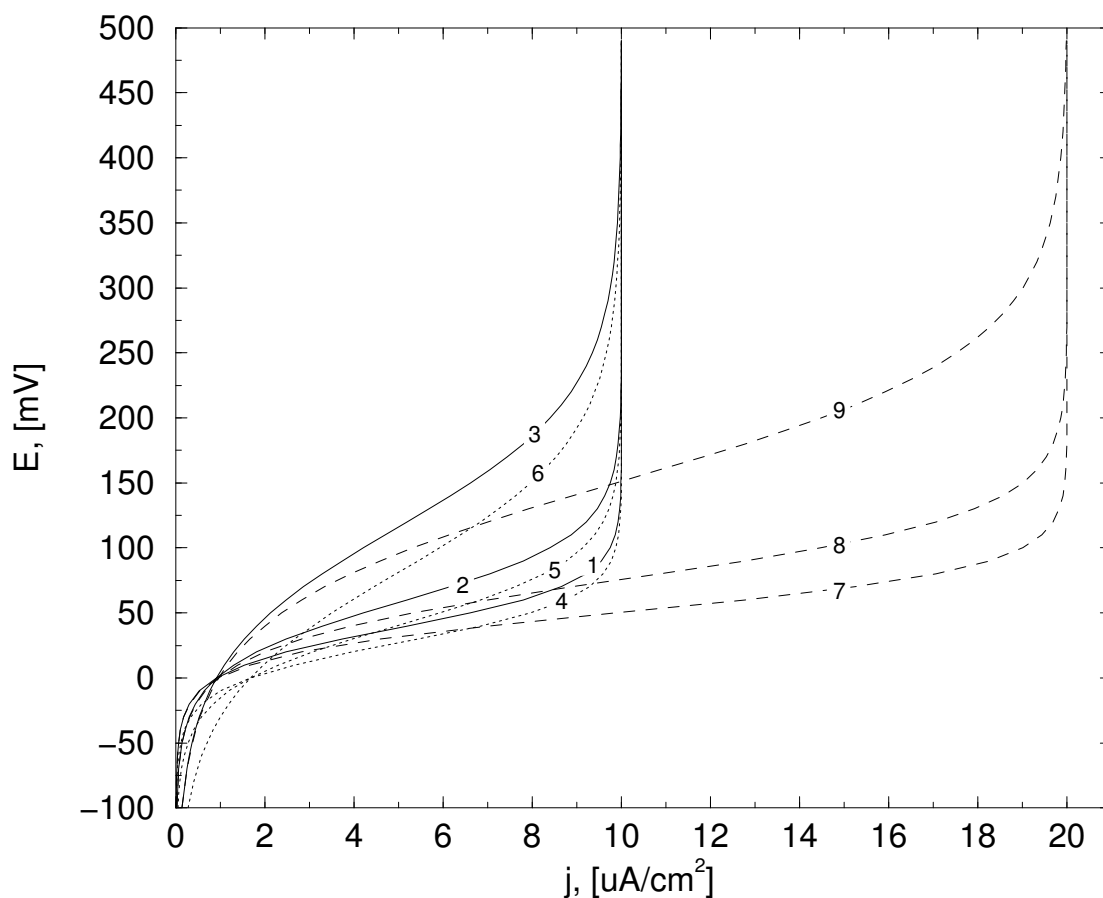
Powyższa zależność jest podstawowym równaniem kinetyki chemicznej uwzględniającym wpływ nad napięcia dyfuzyjnego. Równanie dotyczy zarówno warunków stacjonarnych, jak i zależnych od czasu ([1] str. 277).

Dla elektrody, na powierzchni której przebiegają procesy korozyjne – po przeprowadzeniu przekształceń w znacznym stopniu zbliżonych do tych, jakie przedstawiono na stronie 10 otrzymujemy

$$j_i = j_{kor} \left\{ \left( 1 - \frac{j_{ia}}{j_{da}} \right) \cdot \exp \left( \frac{2.303 (E_i - E_{kor})}{b_a} \right) - \left( 1 - \left| \frac{j_{ik}}{j_{dk}} \right| \right) \cdot \exp \left( \frac{-2.303 (E_i - E_{kor})}{b_k} \right) \right\} \quad (76)$$

gdzie:

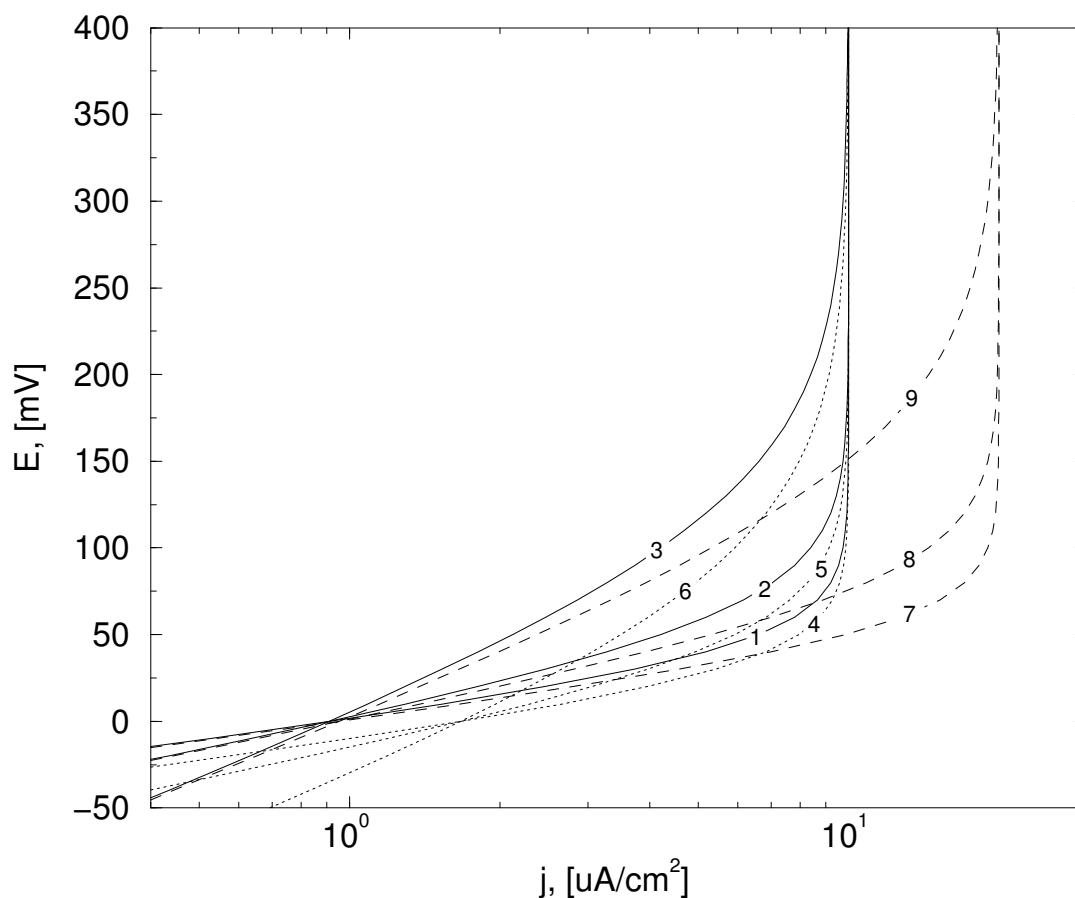
- $j_{ia}$  – prąd cząstkowy reakcji anodowej
- $j_{ik}$  – prąd cząstkowy reakcji katodowej



Rysunek 5: Zależność kształtu krzywej opisującej cząstkową reakcję anodową od parametrów procesu elektrochemicznego.

Oznaczenia:

- 1:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.25$ ,  $b_a = 39 mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 2:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $b_a = 58 mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 3:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.75$ ,  $b_a = 116 mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 4:  $j_0 = 2 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.25$ ,  $b_a = 39 mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 5:  $j_0 = 2 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $b_a = 58 mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 6:  $j_0 = 2 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.75$ ,  $b_a = 116 mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 7:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.25$ ,  $b_a = 39 mV$ ,  $j_{da} = 20 \mu A/cm^2$
- 8:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $b_a = 58 mV$ ,  $j_{da} = 20 \mu A/cm^2$
- 9:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.75$ ,  $b_a = 116 mV$ ,  $j_{da} = 20 \mu A/cm^2$



Rysunek 6: Zależność kształtu krzywej opisującej cząstkową reakcję anodową od parametrów procesu elektrochemicznego. Wykres półlogarytmiczny.

Oznaczenia:

- 1:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.25$ ,  $b_a = 39mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 2:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $b_a = 58mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 3:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.75$ ,  $b_a = 116mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 4:  $j_0 = 2 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.25$ ,  $b_a = 39mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 5:  $j_0 = 2 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $b_a = 58mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 6:  $j_0 = 2 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.75$ ,  $b_a = 116mV$ ,  $j_{da} = 10 \mu A/cm^2$
- 7:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.25$ ,  $b_a = 39mV$ ,  $j_{da} = 20 \mu A/cm^2$
- 8:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $b_a = 58mV$ ,  $j_{da} = 20 \mu A/cm^2$
- 9:  $j_0 = 1 \mu A/cm^2$ ,  $\alpha = 0.75$ ,  $b_a = 116mV$ ,  $j_{da} = 20 \mu A/cm^2$



Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono – odpowiednio w skali liniowej i półlogarytmicznej – zależność kształtu krzywej cząstkowej reakcji anodowej od gęstości prądu wymiany  $j_0$ , współczynnika przejścia  $\alpha$  oraz granicznego anodowego prądu dyfuzyjnego  $j_{da}$ . Wykresy sporządzono w oparciu o równanie (75) z pominięciem wpływu cząstkowej reakcji katodowej:

$$j = \frac{Aj_0 + j_{da}}{Aj_0j_{da}} = \frac{1}{\frac{1}{Aj_0} + \frac{1}{j_{da}}} \quad (77)$$

gdzie:

$$A = \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF(E - E_0)}{RT}\right) \quad (78)$$

## 4. Nadnapięcie (nadpotencjał)

Różnica pomiędzy wartością potencjału równowagowego oraz potencjału półogniwa podczas przepływu prądu polaryzującego nazwano nadnapięciem (lub: nadpotencjałem)

$$\eta = E - E_0 \quad (79)$$

Wartość nadnapięcia dla reakcji anodowych jest dodatnia, zaś dla katodowych ujemna.

W przypadku, gdy potencjał równowagowy elektrody jest potencjałem mieszanym, różnicę tej wartości i wartości potencjału podczas przepływu prądu przez elektrodę określa się mianem polaryzacji.

**Nadnapięcie aktywacyjne**  $\eta_A$  wynika z hamowania procesów rozładowania jonów na elektrodzie lub jonizacji roztwarzanego materiału powierzchni. Jest związane z koniecznością przekroczenia bariery energetycznej związanej m.in. z niszczeniem otoczek hydratacyjnych lub hydratacją jonów. Proces ten jest określony wartością energii aktywacji koniecznej do przebiegu reakcji.

Wartość nadnapięcia aktywacyjnego jest niezależna od szybkości mieszania roztworu i po wyłączeniu prądu polaryzacji spada do zera w mierzalnym odcinku czasu.

**Nadnapięcie dyfuzyjne**  $\eta_D$  określa spadek potencjału spowodowany zmianą aktywności substancji we wnętrzu warstwy dyfuzyjnej.

Wartość nadnapięcia dyfuzyjnego jest zależna od szybkości mieszania roztworu i po wyłączeniu prądu polaryzacji zmniejsza się do zera w wyniku wyrównywania stężeń w warstwie dyfuzyjnej.

**Nadnapięcie pseudooporowe**  $\eta_{\Omega'}$  stanowi wartość spadku napięcia  $IR$ , jaki występuje podczas przepływu prądu przez elektrolit. Ten rodzaj nadnapięcia nie charakteryzuje procesu elektrodowego i stanowi źródło błędów pomiarowych. Wartość  $\eta_{\Omega'}$  jest zależna od położenia elektrody odniesienia w naczynku pomiarowym. W praktyce laboratoryjnej zmniejsza się wpływ nadnapięcia pseudooporowego na uzyskane wyniki pomiarów przez stosowanie kapilary Habera – Ługgina, lub stosując kompensację wartości  $IR$  na drodze elektronicznej.

Wartość nadnapięcia pseudooporowego jest niezależna od szybkości mieszania roztworu i zanika natychmiast po wyłączeniu prądu polaryzacji.

**Nadnapięcie oporowe**  $\eta_{\Omega}$  stanowi spadek potencjału w warstwie dyfuzyjnej i jest wypadkową procesów fizycznych przebiegających w jej wnętrzu. Nadnapięcie oporowe zawiera w sobie spadek potencjału wynikający ze spadku stężenia jonów (i związanej z tym zmiany rezystywności warstwy dyfuzyjnej), wartość potencjału dyfuzyjnego (cieczowego) oraz spadek potencjału w występujących warstewkach ochronnych. W praktyce, wyznaczone doświadczalnie nadnapięcie oporowe zawiera również wartość nadnapięcia pseudooporowego  $\eta_{\Omega'}$ .

**Nadnapięcie krystalizacji**  $\eta_K$  jest związane z koniecznością wbudowania jonu rozładowanego na powierzchni elektrody w sieć krystaliczną metalu. Potrzebna do przebiegu tego procesu energia jest nazywana energią krystalizacji.

**Nadnapięcie reakcji**  $\eta_R$  występuje w sytuacji, gdy reakcja przejścia jest związana z poprzedzającą ją lub następującą reakcją chemiczną. Ten rodzaj nadnapięcia często występuje w sytuacjach, gdy w reakcji przejścia biorą udział jony występujące w roztworze w postaci związanej (np. w formie kompleksu).

**Nadnapięcie stężeniowe**  $\eta_C$  stanowi sumę nadnapięć: dyfuzyjnego, krystalizacji i reakcji.

$$\eta_C = \eta_D + \eta_K + \eta_R \quad (80)$$

Nadnapięcie obserwowane podczas polaryzacji elektrody jest sumą nadnapięć

$$\eta = \eta_A + \eta_{\Omega} + \eta_{\Omega'} + \eta_D + \eta_K + \eta_R \quad (81)$$

## 4.1. Nad napięcie aktywacyjne $\eta_A$

Dla przebiegu reakcji zachodzącej na powierzchni elektrody konieczne jest przekroczenie bariery potencjału, której wartość jest określona wartością energii aktywacji procesu elektrodowego.

Nad napięcie aktywacyjne określa szybkość reakcji w przypadkach, gdy energia aktywacji jest na tyle duża, że jej wpływ przewyższa wszystkie inne ograniczenia związane z procesem. Dzieje się tak często gdy:

- aktywność jonów elektroaktywnych w roztworze jest znaczna
- wartość gęstości prądu wymiany  $j_0$  jest niewielka

Zależności opisujące nad napięcie aktywacyjne są opisane podstawowym równaniem kinetyki elektrochemicznej (50).

Przy założeniu liniowej zależności wartości nad napięcia aktywacyjnego  $\eta_A$  od wartości gęstości prądu  $j$  płynącego przez powierzchnię elektrody dla niewielkich wartości  $\eta_A < 10 \text{ mV}$  otrzymujemy

$$|\eta_A| = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{j}{j_0} \quad (82)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{j_0 F}{RT} \quad (83)$$

Odwrotność stacjonarnej wartości granicznej ilorazu  $\partial i / \partial \eta$  jest nazywana rezystancją polaryzacji  $R_p$

$$R_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (84)$$

Przy dużych wartościach  $\eta_A > 50 \text{ mV}$

$$\eta_A = a - b \ln |j| \quad (85)$$

gdzie:

- dla procesu anodowego

$$a = -\frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \log j_0 \quad (86)$$

$$b = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \quad (87)$$

- dla procesu katodowego

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log j_0 \quad (88)$$

$$b = -\frac{2.303RT}{\alpha nF} \quad (89)$$

Zależność (85) jest nazwana równaniem Tafela.

Jak wynika powyższych równań współczynniki  $a$  i  $b$  są zależne od materiału elektrody, od stanu jej powierzchni oraz od temperatury.

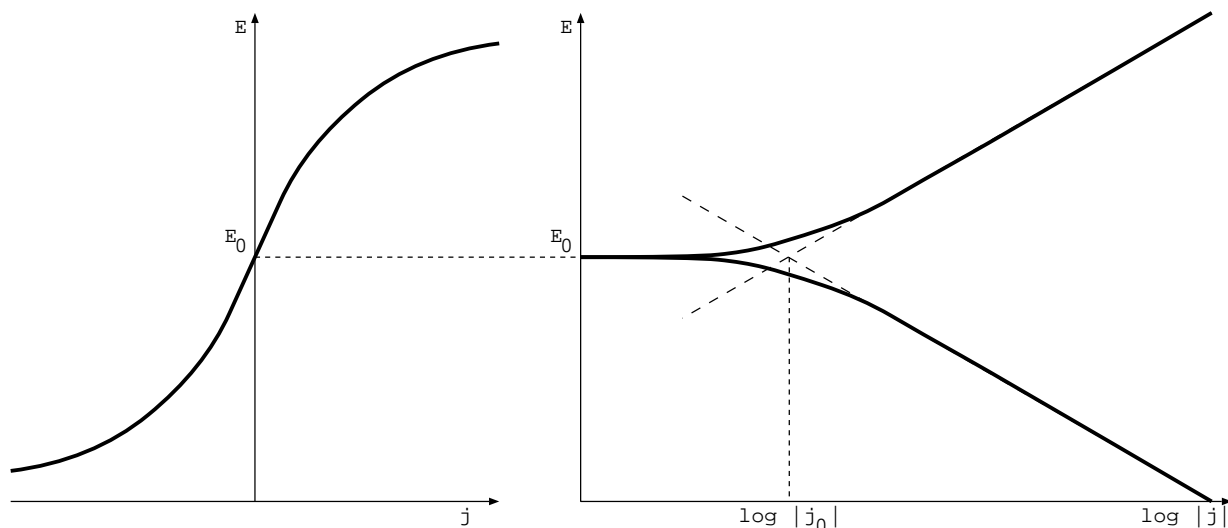
Krzywe polaryzacyjne reakcji kontrolowanej aktywności w układach liniowym i półlogarytmicznym przedstawiono schematycznie na rysunku 7.

## 4.2. Nad napięcie dyfuzyjne $\eta_D$

Nad napięcie dyfuzyjne jest określone zależnością (72) przedstawioną na stronie 14.

Równanie to często określa nad napięcie reakcji. Dzieje się tak w przypadku, gdy inne procesy zachodzące na powierzchni elektrody przebiegają z szybkością znacznie większą w porównaniu z szybkością procesu dyfuzji. Ma to miejsce w przypadkach, gdy:

- aktywność jonów elektroaktywnych w roztworze jest niewielka
- wartość gęstości prądu wymiany  $j_0$  procesu jest znaczna



Rysunek 7: Wykresy polaryzacji prostego układu elektrochemicznego

### 4.3. Nad napięcie omowe $\eta_{\Omega}$

Nad napięcie omowe zawiera w sobie wartość oporów warstewek powstających na powierzchni elektrody. Wartość nad napięcia omowego często wyznacza się łącznie z wartością nad napięcia pseudoomowego. Z tego powodu sumę tych wartości często określa się mianem nad napięcia omowego.

## 5. Podstawowe procesy korozyjne

Procesy korozyjne zachodzące w środowiskach elektrolitycznych przebiegają wskutek występowania na powierzchni korodującego metalu ogniw wieloelektrodowych. W takim przypadku potencjał elektrodowy metalu wynika z bilansu prądów reakcji cząstkowych pracujących ogniw i jest nazywany potencjałem mieszanym. Jeżeli przyjmniemy, z pewnym przybliżeniem, że ogniwa składają się z dwóch półogniw, to przebiegające tam reakcje będą miały różny przebieg, tzn. będą się różniły charakterem, a nie wyłącznie kierunkiem przebiegu procesu.

Sytuacja taka jest przedstawiona na rysunku 3, gdzie oprócz krzywych polaryzacyjnych zamieszczono krzywe polaryzacji elektrod, na których zachodzą reakcje cząstkowe.

### 5.1. Procesy anodowe

Korozyjne procesy anodowe polegają na roztwarzaniu (utlenianiu) metalu. Jeżeli roztwarzanym metalem jest żelazo lub stal niskostopowa, to proces zachodzi według równania



Procesem następczym – zazwyczaj nie wpływającym na szybkość procesu korozji – jest w tym przypadku utlenianie jonów  $Fe^{2+}$  do  $Fe^{3+}$



Podobny przebieg mają procesy anodowe w przypadku korozji stopów nieżelaznych, np.



przy czym korozja stopów wieloskładnikowych – szczególnie wielofazowych – ma często znacznie bardziej skomplikowany charakter.

### 5.2. Procesy katodowe

Katodowe procesy redukcji – depolaryzujące ogniwa korozyjne – zachodzą:

- w środowiskach kwaśnych – depolaryzacja wodorowa



- w środowiskach kwaśnych – depolaryzacja tlenowa



- w środowiskach obojętnych i zasadowych – depolaryzacja tlenowa



W niektórych sytuacjach (szczególnie podczas polaryzacji katodowej) procesy katodowe mogą również obejmować redukcję jonów występujących w roztworze, np:



lub wydzielanie metalu



## Literatura

- [1] Koryta J., Dvorak J., Bohackova V., 'Elektrochemia', PWN, Warszawa 1980
- [2] Pr. zb., 'Technika przeciwkorozyjna cz.2', WSiP, Warszawa 1990,
- [3] Wagner C., Traud W., 'ber die Deutung von Korrosionsvorgangen durch berlagerung von elektrochemischen Teilvorgangen und ber die Potentialbildung an Mischelektroden', *Z.Elektrochem.*, Vol. 44, 391, (1938).
- [4] Kortum G., 'Elektrochemia', PWN, Warszawa 1970
- [5] Pr. zb., 'Ochrona elektrochemiczna przed korozją', WNT, Warszawa 1991

## Skorowidz

- depolaryzacja tlenowa, 20
- depolaryzacja wodorowa, 19
- graniczny prąd dyfuzyjny, 13
- kinetyka procesu elektrodowego, 7, 10, 12
- nadnapięcie, 17
- nadnapięcie aktywacyjne, 17, 18
- nadnapięcie dyfuzyjne, 12, 14, 17
- nadnapięcie krystalizacji, 17
- nadnapięcie omowe, 19
- nadnapięcie oporowe, 17
- nadnapięcie pseudooporowe, 17
- nadnapięcie reakcji, 17
- nadnapięcie stężeniowe, 17
- nadpotencjał, 17
- napięcie Galwaniego, 6
- napięcie Volty, 6
- podwójna warstwa elektryczna, 3
- polaryzacja, 17
- potencjał elektrochemiczny, 3
- potencjał Galwaniego, 5
- potencjał mieszany, 7
- potencjał półogniwa, 6
- potencjał równowagowy, 6
- potencjał rzeczywisty, 5
- potencjał Volty, 3
- powierzchniowy potencjał elektryczny, 3
- prądy cząstkowe reakcji, 10
- procesy korozyjne, 19
- procesy korozyjne – anodowe, 19
- procesy korozyjne – katodowe, 19
- przeliczanie wartości potencjałów, 7
- rezystancja polaryzacyjna, 18
- równanie Arrheniusa, 8
- równanie Butlera – Volmera, 10
- równanie Ficka, 12
- równanie Nernsta – Petersa, 6, 13
- równanie Tafela, 18
- standardowa stała reakcji przejścia, 9
- szybkość reakcji, 8
- warstwa Gouya, 3
- warstwa Helmholtza, 3
- warstwa podwójna, 3
- warstwa rozmyta, 3
- warstwa Sterna, 3
- warstwa sztywne, 3
- wewnętrzny potencjał elektryczny, 5
- współczynnik szybkości reakcji, 8
- zewnątrzny potencjał elektryczny, 3

---

Niniejszy tekst stanowi zmodyfikowaną część teoretyczną pracy dyplomowej magisterskiej, wykonanej w roku 1999 pod kierunkiem dr inż. Jezmara Jankowskiego w Katedrze Technologii Zabezpieczeń Przeciwkorozyjnych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej

Gdańsk, 2005