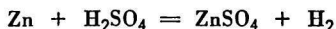


TEÓRIA ELEKTROCHEMICKEJ KORÓZIE

ZENO KAPIŠINSKÝ

Mikrogalvanické články

Kým pristúpime k vlastnej teórii elektrochemickej korózie, musíme si aspoň v krátkosti objasniť pojem mikrogalvanických článkov. Všetkým je dobre známe rozpúšťanie zinku v kyseline sírovej alebo soľnej, ktoré prebieha podľa rovnice, chemicky veľmi jednoduchšej:



Táto jednoduchá rovnica nám však nevysvetľuje príčinu, prečo sa čistý zinok rozpúšťa veľmi pomaly, ba prakticky takmer vôbec, prečo práve znečistený železom, antimónom, meďou rozkladá sa veľmi búrlivo. Pred viac ako sto rokmi začal sa týmto javom zaoberať švajčiarsky fyzikálny chemik August de la Rive, ktorý redukciou pojmu normálneho galvanického článku urobil na svoju dobu smelý predpoklad, že nečistoty v zinku musia mať úlohu normálnych katód z galvanického článku a sám zinok bude anódou. Keďže išlo o malé množstvá nečistôt, pomenoval ich mikrokatódami a zinok pomenoval mikroanódou. Celý rad jeho experimentálnych prác overil správnosť tohto predpokladu. Na základe tejto predstavy povrch rozpúšťaného zinku v kyseline sírovej si môžeme predstaviť ako množstvo maličkých galvanických článkov, nakrátko spojených samým kovom. Rozpúšťanie samo osebe prebieha v princípe tak ako pri normálnom článku; zinok sa totiž ako anóda dostáva do roztoku a na katóde, čiže na týchto nečistotách sa vylučuje vodík a kyselina sírová tvorí elektrolyt. Na základe tejto predstavy dá sa ľahko objasniť príčina, prečo sa zinok, znečistený kovmi, lepšie rozpúšťa (lebo môže vytvoriť viac mikrogalvanických článkov), a opačne, čím je chemicky čistejší, rozpúšťa sa ťažšie, lebo nemá možnosť vytvoriť mikrogalvanické články.

Už z toho vidieť, že niet nijakého principiálneho rozdielu medzi mikrogalvanickým článkom a obyčajným galvanickým článkom. Líšia sa len formálne, a to 1. veľkosťou plochy anódy a katódy, 2. horizontálnym umiestnením anódy a katódy, 3. kontaktom, ktorý spojuje jednotlivé póly medzi sebou. Základným rozdielom medzi obyčajným galvanickým článkom a elektrochemicky korodujúcim kovom je len počet elektród, lebo v obyčajnom článku je len jedna anóda a katóda a na povrchu kovu, ponoreného do elektrolytu, je veľké množstvo mikrokatód, ktoré môžu byť aj chemicky rozdielne. Preto povrch elektrochemicky korodujúceho kovu pokladáme za mnohoelektrodový mikrogalvanický článok.

* Prednesené na pracovnej konferencii vedeckých výskumníkov, technikov, zlepšovateľov a novátorov v Banskej Štiavnici v júli 1951.

Táto základná myšlienka de la Riveho umožnila vybudovať teórie pre súčasný náhľad na elektrochemickú koróziu.

Štruktúra kovov

Sám kov sa skladá z mikroskopických kryštálikov, ktoré sú pravidelne usporiadané vedľa seba, ale majú všetky možné polohy v priestore. Atómy kovu tvoria kryštalovú mriežku, ktorú charakterizuje kryštalografická sústava pre každý kov. Reálny kovový kryštál nesúhlasí úplne s ideálnou kryštalovou mriežkou kovu, ktorá má presné geometrické vlastnosti, lebo reálne podmienky kryštalizácie vytvárajú určité deformácie, chyby a prímеси rôznych nečistôt iných kovov. Reálna mriežka má určitý počet „neobsadených miest“, t. j. uzly mriežky nie sú obsadené atómami alebo iónmi, čím sa poruší elektrostatická rovnováha v samom kryštále. Pri veľkom počte atómov v mriežke sa nájdú medzi nimi aj prázdne miesta, vznikajú póry, trhliny, bubliny plynov a iných nečistôt. Za obyčajných podmienok kov kryštaluje z viacerých kryštalizačných jadier a preto o reálnom kove hovoríme ako o polykryštalite. Povrch kryštálov kovu sa od vnútra kryštálu líši fyzikálnymi i chemickými vlastnosťami. Pri tepelnom spracovaní, ba aj pri rôznej mechanickej deformácii vznikajú nové fázy, ktoré majú za dôsledok vytvorenie nových druhov štruktúrnych kryštálov, líšiacich sa od iných kryštálov v inej fáze fyzikálnymi vlastnosťami. Atómy a ióny v mriežke nie sú v pokoji, ale kmitajú okolo svojich rovnovážnych polôh, ktoré sú dané priesečníkmi geometricky definovaných hrán alebo stien samej mriežky. Amplitúda kmitania atómov a iónov je tým väčšia, čím vyššia je teplota kryštálu.

Vlastný kov ešte nie je charakterizovaný kryštalovou mriežkou, lebo vieme, že aj iné anorganické látky, napr. síra, uhlík, kremík a veľa organických látok tvorí kryštalové mriežky. Najcharakteristickejšou vlastnosťou kovov je ich elektrická vodivosť, ktorá je mnohonásobne väčšia ako pri nekovoch; pri striebre je napr. $1,62 \cdot 10^{-6}$ ohmov/cm³, pri síre $1,91 \cdot 10^{-17}$ ohmov/cm³. Proti tomu sa dá namietat, že aj roztavené soli NaCl, NaNO₃, ba aj elektrolyty majú tiež veľkú elektrickú vodivosť. Tieto látky na rozdiel od kovov vedú elektrický prúd pomocou iónov. Ale elektrickú vodivosť kovov spôsobujú voľné elektróny, ktoré sa pôsobením priložených rozdielnych potenciálov pohybujú v smere vznikajúceho elektrického poľa, čím prenášajú vo vodiči elektrinu (zjav elektrického prúdu).

Kovy by sme mohli teda charakterizovať ako látky s veľkou elektrónovou vodivosťou. Keď si položíme otázku, zkadiaľ sa elektróny dostaly do kovu, musíme pripustiť, že len odtrhnutím obvodových elektrónov z neutrálnych atómov štruktúrnej mriežky. V dôsledku toho sa kovová mriežka bude tvoriť nielen z neutrálnych atómov kovu, ale aj z kladných iónov príslušného kovu. Tieto elektróny si predstavujeme ako úplne voľné, nesúce záporný náboj, t. j. prakticky sa môžu pohybovať medzi iónmi kryštalovej mriežky. Vlastnosti týchto elektrónov

možno podrobne zistiť, ak ich uvoľníme z kovu. Poznáme tri spôsoby uvoľnenia elektrónov z kovu:

1. Výron elektrónov zo studenej katódy, spôsobený silným elektrostatickým poľom, čím vznikajú katódové lúče (H i t t o r f 1869).

2. Termoelektrónový výron, spôsobený vysokou teplotou katódy (E d i s o n 1883).

3. Fotoelektrický výron, spôsobený absorpciou viditeľného svetla alebo krátkovlnným žiarením (H e r t z 1887).

Okrem týchto spôsobov poznáme ešte sekundárny spôsob, pri ktorom môžeme uvoľniť elektróny z kovu ostreľovanými, prudko letiacimi elektrónmi, katódovými lúčami alebo rádioaktívnym žiarením, ktoré je tvorené aj zápornými elektrónmi, alebo ostreľovaním s kladnými iónmi.

Voľné elektróny sa pre svoje vlastnosti stotožňujú s našimi predstavami o atómoch ideálneho plynu, preto často používame výraz e l e k t r ó n o v ý p l y n. Elektróny v kovovej štruktúre tu zastávajú funkciu aniónu. Takúto väzbu menujeme kovovou väzbou. Hoci elektróny vyhovujú našej predstave o atómoch ideálneho plynu, o šírení tepla v plyne, o prenášaní energie v plynoch atď., predsa nemôžeme zanedbať vzájomné pôsobenie iónov atómu na elektrón, preto hovoríme o nich ako o poloslobodných elektrónoch. Príslušnému iónu nemôžeme pripísať a určiť príslušný elektrón, ale musíme hovoriť o vzájomnom pôsobení všetkých iónov so všetkými pohybujúcimi sa elektrónmi. Keď si predstavíme povrch kovu, v ktorom je zaiste niekoľko iónov, ktoré nemôžu byť viazané elektrónmi a ktoré nemôžu za normálnych podmienok opustiť kov, potom môžeme smelo tvrdiť, že povrch má nejaké voľné valencie alebo presnejšie definované ióny tohto kovu. Na základe týchto voľných valencií môže kov na svojom povrchu absorbovať iné molekuly, atómy a ióny.

Elektricky neutrálne atómy a molekuly sa na kov absorbujú na úkor van der W a a l s o v ý c h sil. Adsorpčnú energiu sféricky symetrického neutrálneho atómu na kov môžeme vyjadriť vzťahom:

$$E_m = \frac{e^2}{6} \frac{r^2}{d^2}$$

pričom e je náboj elektrónu, d vzdialenosť medzi centrom a povrchom kovu a r^2 štvorec vzdialenosti medzi elektrónmi a jadrom v adsorbovanom atóme, ktorý sa dá vypočítať z rozloženia elektrónov alebo z diamagnetizmu atómu.

Adsorpcia iónov a dipólov na povrchu kovu súvisí s elektrickými vlastnosťami dvojvrstvy. Pod pojmom dvojvrstva rozumieme rozhranie medzi kovom a vonkajším prostredím. Adsorpčná energia iónu sa dá vyjadriť takto:

$$E_i = \frac{e^2}{4 d}$$

pričom e je náboj iónu a d vzdialenosť medzi iónom a povrchom kovu. Energia, ktorá je potrebná, aby sa adsorboval dipól na povrch kovu, bude sa rovnáť:

$$E_d = \frac{\mu^2}{8 d^3}$$

pričom μ je dipólový moment a d vzdialenosť medzi dipólom a povrchom kovu. Pripomíname, že pod dipólom rozumieme systém dvoch rovnakých nábojov čo do veľkosti, ale opačného znamienka, ktoré sa nachádzajú v určitej vzdialenosti od seba. Keď l je vzdialenosť medzi nábojmi a e je veličina náboja, dipólový moment sa bude rovnáť súčinu $\mu = e \cdot l$. Mnohé polárne molekuly môžeme pokladať za dipól.

Adsorpčné vlastnosti kovu sa značne zvýšia nečistotami iných kovov, ktoré zapríčiňujú, že povrch kovu má na rôznych miestach rôzne adsorpčné vlastnosti a rôznu katalytickú aktívnosť.

Vlastnosti elektrolytu

V krátkosti by sme sa chceli zmieniť o reálnom elektrolyte, s ktorým sa najčastejšie stretávame pri elektrochemickej korózii, a o jeho stave. Ión, ktorý sa nachádza v elektrolyte, najčastejšie je hydratovaný v prostredí polárnych molekúl vody. Táto hydratácia iónu a polárnych molekúl vody prebieha na základe elektrostatických síl. Hydratácia iónu prebieha vždy s uvoľnením určitej energie, ktorú nazývame hydratačnou energiou. Dehydratácia iónu opačne prebieha so stratou energie, ktorú nazývame dehydratačnou energiou.

Označme potenciál ionizácie iónu V , t. j. rozdiel medzi energiou voľného elektrónu v ióne E_i , potom platí:

$$V = E_e - E_i$$

Hydratáciou sa zmení potenciál ionizácie iónov. Potenciál ionizácie hydratovaného katiónu sa snížil, lebo jeho elektrón je priťahovaný tak polárnymi molekulami vody, ako aj vlastným jadrom. Označme hydratačnú energiu E_h , katión indexom k a anión indexom a , potenciál ionizácie hydratovaného katiónu V_k môžeme potom vyjadriť rovnicou:

$$V'_k = V_k - E_h$$

Pre anión platí opačne, lebo nastáva zväčšenie potenciálu ionizácie, pretože elektrón je viazaný nielen iónom, ale aj polárnymi molekulami. Analogicky ako v predchádzajúcom vzťahu dostaneme:

$$V'_a = V_a + E_h$$

Podľa **Hernyho** vzťahu existencia iónov v roztoku nastáva len vtedy, keď

$$V'_a > V'_k$$

Keď dosiahneme opačný vzťah $V'_a < V'_k$, nastáva prechod elektrónu od aniónu ku katiónu, vznikne nedisociovaná molekula. Dôležitým faktorom pre elektrolyt je dielektrická konštanta, ktorá sa značne zmení v okolí iónu a bude vždy menšia ako dielektrická konštanta vody. Podľa Debyeovej teórie každý ión je v roztokoch obkľúčený shlukom iónov opačného náboja, ktorý je určený elektrickými nábojmi. Za vyšších koncentrácií podľa Bjerruma nastáva aj složitejšia asociácia iónov ako podľa predstáv Debeyových.

Vlastná elektrochemická korózia

Podľa uvedených faktov si môžeme povrch korodujúceho kovu v elektrolytoch predstaviť ako viac alebo menej složitý systém galvanických článkov, buď vo forme mikročlánkov alebo makročlánkov. Hoci nie vo všetkých, ale vo väčšine praktických korózií kovov v elektrolytoch priebeh korózie zapríčiňujú galvanické články. Kov, ktorý má úlohu anódy z galvanickej dvojice, prechádza do roztoku, t. j. koroduje sa. Spomínali sme, že kov je složený z neutrálnych atómov, iónov a elektrónov. Pôsobením elektrolytu sa môže ión s povrchu kovu dostať do roztoku, kde nastáva hydratácia. Keď si kovový zinok predstavíme ako kladný dvojmocný ión, viazaný dvoma elektrónmi Zn^{++} . 2 e. zinočnatý ión sa dostane do roztoku vo forme Zn^{++} . n H_2O .

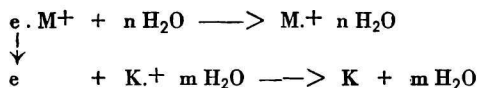
Energia, ktorú potrebuje ión na premoženie potenciálovej bariéry na rozhraní kov-elektrolyt pri odštiepení iónu z kovu a pri jeho prechode do roztoku, kompenzuje sa čiastočne energiou, získanou hydratáciou zinočnatého iónu. Z termodynamického stanoviska by reakcia prebiehala len vtedy, keby energia hydratácie bola väčšia ako energia väzby iónu s elektrónmi kovu, lebo by mohol nastať prechod zinočnatého iónu do roztoku.

Elektróny neprechádzajú do roztoku, ale ostávajú v kove, kde sa hromadia a udeľujú mu záporný náboj. Kladné ióny kovu sa hromadia v roztoku a udeľujú mu kladný náboj. Len čo začne prechod iónov do roztoku, kov sa nabije záporne, lebo bude mať nadbytok elektrónov, a roztok sa nabije kladne, lebo bude mať nedostatok elektrónov. Tým sa, pravda, veľmi ovplyvní putovanie iónov do roztoku, pretože kov a roztok začnú na seba pôsobiť elektricky. Nadbytok elektrónov by začal priťahovať kladné ióny kovu z roztoku, čím by nastala určitá rovnováha. Výpočty potvrdzujú, že na prechod len jedného percenta iónov s povrchu kovu do roztoku by sa na rozhraní kov-roztok vytvoril potenciálny rozdiel 1 V. Keď uvážime, že vzdialenosť medzi navzájom pôsobiacimi látkami je veľmi malá, rádu 10^{-8} cm, potenciál 1 V nemôžeme zanedbávať. Za takýchto podmienok by tiež nemohlo nastať putovanie iónov do roztoku.

Inak vyzerá celý prípad, keď nadbytočné elektróny v kove majú možnosť reagovať s kladnými iónmi v roztoku. Musíme však pripomenúť, že nie s iónmi kovu, ktorý sa rozpúšťa, lebo vtedy by sme prišli opäť k začiatočnému rovnovážnemu stavu, t. j. ión z roztoku by sa nám

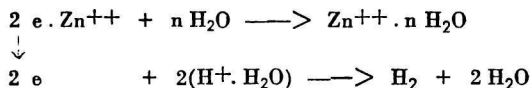
znova vylúčil na povrchu kovu, avšak s nejakými inými iónmi. Keď je splnená táto podmienka, priebeh rozpúšťania je neobmedzený a kov sa môže stále korodovať.

Všeobecná schéma rozpúšťania kovu v roztoku sa dá vyjadriť v dvoch spojených reakciách:

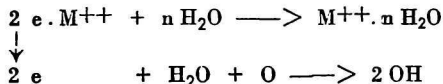


kde výraz $K^+ \cdot m H_2O$ je hydrátovaný katión roztoku. Najčastejšie to býva $H^+ \cdot H_2O$. Po rozpadnutí neutrálny atóm K môže na kove tvoriť ión složenia $K^+ \cdot e$. Pre vodík to však neplatí, lebo vzniká neutrálny atóm H , ktorý sa hneď spojí na molekulu vodíka H_2 .

Aplikujme uvedenú všeobecnú schému na náš prípad rozpúšťania Zn v kyseline sírovej, ktorého priebeh by bol takýto:



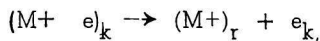
Keď je v roztoku prítomný kyslík, ktorý priberá elektróny, vznikajú hydroxylové ióny podľa reakčnej schémy:



Ak pripustíme takýto priebeh rozpúšťania kovu v elektrolytoch, celý systém je elektroneutrálny a nikde nemôže nastať hromadenie nijakých nábojov, ktoré by mohli ovplyvňovať reakciu.

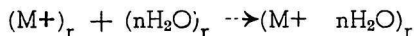
Rozoberme energetické podmienky, za ktorých môže elektrochemická korózia prebiehať, pretože ich potom môžeme aplikovať na priebeh reálneho systému korózie.

Nech na roztrhnutie väzby iónu z kovu potrebujeme energiu, ktorú označíme E_r .



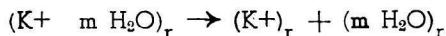
kde indexom k označíme kov a r roztok.

Hydratačnú energiu kovového iónu pre reakciu:

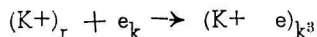


označíme E_h . Algebraický súčet týchto dvoch energií označíme E_A .

Energiu dehydratácie katiónu v roztoku pre reakciu:



označme E_{dh} a energiu, ktorú potrebujeme na väzbu K s elektrónom podľa reakcie:



označme E_e . Algebraický súčet týchto dvoch energií označme E_B . Z toho vyplýva prvá podmienka pre ideálny priebeh elektrochemickej korózie, že reakcia prechodu iónov do roztoku môže prebiehať len vtedy, keď algebraický súčet hydratačnej energie a energie, ktorú potrebujeme na roztrhnutie väzby iónu a kovu, je väčší ako algebraický súčet dehydratačnej energie a energie, ktorú potrebujeme na reakciu katiónu s elektrónom. Matematicky to môžeme vyjadriť $E_e > E_B$. Táto prvá podmienka s elektrochemického stanoviska značí, že potenciál oxidácie kovu alebo v danom prípade elektródový potenciál kovu musí byť zápornejší ako potenciál obnovovania neutrálneho atómu K s elektrónom.

Druhá podmienka je daná miestom priebehu oboch spomínaných reakcií, t. j. reakcie prechodu iónu kovu do roztoku a reakcie rozpadu katiónu v roztoku. Tieto dve spojené reakcie nemôžu pravdepodobne prebiehať v tom samom mieste na hranici kov-elektrolyt, lebo by sme si nevedeli dobre predstaviť, že by miesto, kde ión roztrhol väzbu s kovem, bolo súčasne aj miestom pre stretnutie elektrónu s katiómom z roztoku. Preto nevyhnutne musia byť na povrchu kovu mesta, z ktorých ióny prechádzajú do roztoku a zastávajú úlohu anódy, a od nich oddelené miesta, na ktorých prebieha reakcia rozpadu katiónu s elektrónom; tie zasa majú úlohu katódy. Úlohu katódy majú čiastočky kovu, ktoré sa chemicky líšia od korodujúceho kovu, ktorý je sám anódou. V praxi sa často stretáme s elektrochemickou koróziou, kde katódou nie sú len mikroskopické stopy kovov, ale celé kompaktné teleso. Napr. pri lodiach je železné dno utiahnuté mosadznou skrutkou, pri korózii v morskej vode, kde elektrolytom je morská voda, železná platňa má úlohu anódy a mosadzná skrutka úlohu katódy. Pre zaujímavosť môžeme uviesť aj prípad, že katóda nemusí byť rozdielneho chemického zloženia, ale môže byť aj z tej istej látky, ktorá podľahla nejakej mechanickej deformácii. Keď napr. hliníkový tyč zdeformujeme nejakým úderom, dáva galvanický článok, pri ktorom deformovaná časť bude anódou a nedeformovaná katódou. Tento zjav pravdepodobne úzko súvisí s piezoelektrickým efektom kryštálov. Niekedy vznikajú mikrogalvanické články na úkor rozdielneho charakteru tvoriacich sa ochranných vrstvičiek.

Túto druhú podmienku priebehu korózie môžeme shrnúť pod pojem elektrochemickej heterogénnosti povrchu na rozhraní kov-elektrolyt. Jedno však určite platí, že sa korózia opiera o rozdiel fyzikálneho stavu jedného z kovov, ktorý je menší ako v prípade, keď článok vznikne z dvoch chemicky rôznych kovov. Veľkosť stupňa elektrochemickej heterogénnosti dvoch látok na povrchu môžeme vyjadriť rozdielom ich elektródového potenciálu.

Tretia podmienka je daná presnou ekvivalenciou anodických a katodických reakcií. Pri prechode jedného dvojvalentného iónu z anódy do roztoku nastáva ekvivalentný rozpad dvoch jednovalentných iónov na katóde alebo jedného dvojvalentného iónu atď. Na posudzovanie reakčnej rýchlosti korózie nám môže poslúžiť nielen rýchlosť anodickej reakcie, ktorá je daná množstvom iónov kovu, ktoré sa za určitú časovú jednotku dostane do roztoku (ináč povedané rýchlosť poškodenia kovu), ale aj množstvom katiónov, ktoré reagujú na katóde za časovú jednotku.

Keď sú anódové časti oddelené od katódových, korózia na povrchu kovu musí byť sprevádzaná elektrickým prúdom. Elektróny sa v dôsledku oxydácie kovu uvoľnia a putujú ku katóde, na ktorej prebiehajú príslušné reakcie. Tento prechod elektrónov je ekvivalentný anodickým a katodickým reakciám. Keby sa nám podarilo zmerať množstvo elektrónov, ktoré prebieha za určitú časovú jednotku medzi všetkými anódami a katódami na povrchu korodujúceho kovu, táto veličina by nám mohla slúžiť ako meradlo elektrochemickej korózie.

Faradayove zákony nám však umožňujú vypočítať množstvo korodovanej látky na anóde. Keď si označíme q množstvo elektriny, ktoré preteká v čase t medzi anódou a katódou, I množstvo korozívneho prúdu v ampéroch, F Faradayovu konštantu, A gramatóm kovu, M množstvo skorodovaného kovu a n mocenstvo iónu, môžeme podľa Faradayových zákonov písať:

$$q = I \cdot t = \frac{F \cdot M \cdot n}{A}$$

$$M = \frac{q \cdot A}{F \cdot n} = \frac{I \cdot t \cdot A}{F \cdot n}$$

Keby hodnota potenciálov anódových a katódových častíc neklesala a udržala by sa na svojej začiatočnej hodnote, elektrochemická korózia by prebiehala veľmi rýchlo, o čom sa môžeme presvedčiť na veľmi jednoduchom príklade. Nech zinková doštička tvorí anódu a meď nech je katódou. Za elektrolyt budeme považovať kyselinu sírovú. Keď meráme potenciál zinku voči vodíkovej elektróde, nameráme hodnotu, ktorú uvádzame len zhruba asi -1 V, pre meď voči normálnej vodíkovej elektróde nameráme asi $+0,1$ V. Začiatočný potenciál týchto elektród bude potom $1,1$ V. Predpokladajme, že elektródy sú veľmi blízko, takže ich vnútorný odpor nech je $0,1$ ohmov; hustota prúdu v tomto prípade bude $1,1 : 0,1 = 11$ A. Keď si zvolíme plochu 5 cm² ako veľkosť elektród, anódová hustota prúdu sa bude rovnaf $11 : 5 = 2,20$ A/cm². Takejto veľkej prúdovej hustote korodujúceho prúdu by mala zodpovedať veľmi intenzívna korózia kovu. Podľa uvedeného vzorca môžeme vypočítať množstvo látky, ktoré by sa za spomínaných podmienok malo dostať do roztoku:

$$M = \frac{2,2 \cdot 65 \cdot 3 \cdot 600}{96 \cdot 500 \cdot 2} = 2,65 \text{ g (cm}^2\text{) hod. (Uvažované pre Zn).}$$

Skutočnosť je však iná, lebo rýchlosť korózie je 20 až 50-krát menšia, ako sme vypočítali, čo by zodpovedalo menšej hustote prúdu na anóde. Príčina tohto javu tkvie v polarizácii elektród, o ktorej si povieme niekoľko slov v nasledujúcej stati.

Polarizácia elektród

Vytvoríme si galvanický článok ponorením dvoch elektród do elektrolytu. Elektródy spojíme vonkajším vedením cez ampérmeter. Intenzita prúdu poskytovaná článkom je daná vzorcom:

$$I = \frac{E_0 - P}{R_e + R_i}$$

kde E_0 je elektromotorická sila článku, P je rozdiel polarizácie anódy a katódy, ktorý sa rovná súčtu absolútnych hodnôt polarizácie oboch elektród. R_e je odpor vonkajšieho vedenia a R_i je odpor vnútri elektrolytu medzi oboma elektródami. Zapojený ampérmeter nám po začiatočnej výchylke začne klesať, a to podľa hodnoty P , čiže polarizácie. Hovoríme, že elektródy sa depolarizujú a e.m.s sa znižuje až do úplného vybitia článku, ak neprihliadame na zvyškový prúd. Zmena potenciálu prebieha tak, že katóda sa stáva negatívnejšou a anóda pozitívnejšou. Potenciály katódy a anódy sa približujú a rozdiel sa znižuje. Výsledky merania dokazujú, že väčšinou sa snižuje potenciál katódy a len v zriedkavých prípadoch pozorujeme, že sa snižuje aj potenciál anódy. Polarizáciu, ktorá snižuje potenciál katódy, nazývame katódickou polarizáciou a polarizáciu, ktorá snižuje potenciál anódy, nazývame anodickou polarizáciou.

Obe polarizácie znižujú počiatočný potencionálny rozdiel za nezmenených ostatných podmienok, to znamená, že aj korozívny prúd sa musí zmenšiť. Keď polarizácia zmení katódový potenciál tak, že sa bude rovnať anódovému potenciálu, čiže rozdiel potenciálov bude rovný nule, potom nemôže nastať elektrochemická korózia, lebo nenastáva korozívny prúd. Experimentálne údaje dokazujú, že v prvom časovom momente, v prvej stotine sekundy je polarizácia najväčšia, v nasledujúcich sekundách a minútach sa jej priebeh spomalí, že je nakoniec taký pomalý, že zmenu potenciálneho rozdielu môžeme takmer zanedbať, teda nastane určitá rovnováha celého uvažovaného systému a zmena potenciálu sa takmer vôbec nebude diať.

Polarizácia elektród závisí od intenzity a doby trvania prúdu povrchom elektródy, od materiálu elektródy a od pH roztoku a jeho složenia.

O vplyve materiálu elektród sa môžeme veľmi ľahko presvedčiť, keď zameníme medenú elektródu v galvanickom článku Zn-Cu platínovou elektródou; zistíme vzrast korozívneho prúdu, lebo sa zmenší katódická polarizácia elektródy.

Keď zvýšime koncentráciu vodíkových iónov, t. j. snížime pH, korozívny prúd stúpne a merania dokazujú, že je to na úkor zmenšenia polarizácie katódy. Keď zasa zmenšíme koncentráciu vodíkových iónov, t. j. zvýšime pH, pre väčšinu kovov nastáva spomalenie korozívneho prúdu, lebo silne stúpne katodická polarizácia.

Nakoniec by som chcel ešte upozorniť, že všetky oxydovadlá znižujú polarizáciu, čím zväčšujú intenzitu priebehu korózie.

Sekundárne reakcie na elektródach

Priebehom korózie sa zloženie elektrolytu v katódovom a anódovom priestore mení. Predpokladajme, že sa zinok rozpúšťa v roztoku kyseliny sírovej, podľa uvedenej schémy korozívnej reakcie. Anódový priestor sa bude obohacovať zinočnatými iónmi, ktoré sa dostanú z kovu do roztoku. V katódovom priestore prebieha slučovanie vodíkových iónov s elektrónmi, čím sa roztok ocludobňuje o vodíkové ióny, v dôsledku čoho sa pH roztoku značne zvýši. Keď korózia prebieha na úkor kyslíka, výsledným produktom bude tvorba OH skupiny, ktorá tiež zvyšuje pH roztoku. Preto v prípade korózií neutrálnych elektrolytov v priestore katódy nastáva vždy zvýšenie pH roztoku.

Len čo sa však poruší rovnováha v zložení elektrolytu, hneď nastane difúzia, ktorá sa bude snažiť vyrovnáť tieto rozdiely a ustáliť inú rovnováhu. Zinočnaté ióny z anódového priestoru začnú difundovať smerom ku katóde a ióny OH začnú putovať smerom k anóde. Keď pH roztoku v katódovom priestore je také veľké, aby mohla nastať reakcia medzi iónom kovu a hydroxylovou skupinou, môžu sa v tejto oblasti vytvoriť nerozpustné hydroxydy kovov. Uvediem niekoľko hodnôt pH v katódovom priestore, ktoré sa musia dosiahnuť, aby mohla prebehnúť reakcia:

1. $\text{Zn}^{++} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$ pri pH = 5,2
2. $\text{Mg}^{++} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2$ pri pH = 10,5
3. $\text{Fe}^{++} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$ pri pH = 5,5

Pokiaľ sa táto hodnota nedosiahne, v oblasti katódového priestoru nemôže nastať vylučovanie hydroxydov.

Pochod iónov z anódového priestoru a iónov OH^- z katódového priestoru môže nastať nielen vplyvom difúzie, ale aj premiešaním roztoku; tým, že na anóde vznikajú ťažšie ióny, ktoré sa príťažlivosťou dostávajú na dno, nastáva pohyb v celom elektrolyte a umožňuje sa stretnutie iónov OH^- s iónom kovu. Aj rozdiel teplôt na oboch elektródach urýchľuje difúziu. Dôležité je miesto, na ktorom sa stretnú hydroxylové ióny s kovovými iónmi, lebo po vylúčení nerozpustnej slúčeniny môže táto pri elektrochemickej korózii vytvoriť ochrannú vrstvičku alebo nový lokálny článok, ktorý ešte urýchli priebeh elektrochemickej korózie. Mikrogalvanické články sa od normálnych galvanických článkov líšia svojím horizontálnym rozmiestnením, pričom veľmi umožňujú tvorbu ochrannej vrstvičky z vylúčených kovových

hydroxydov, lebo vzdialenosť medzi katódou a anódou je veľmi malá, takže hydroxyd je ešte v zóne povrchových síl, čím môže byť pritiahnutý na povrch kovu, kde sa vyskytuje mikrogalvanický článok, ktorému zabráni styk s elektrolytom. Vzniknúcim hydroxydom len vtedy môže hrať úlohu ochrannej vrstvičky, keď s korodujúcim kovom netvorí nový lokálny článok a keď nebude pórovitý, aby mohol zabrániť styku elektrolytu s nejakou elektródou.

Klasifikácia korozívnych článkov a realnosť mikročlánku

Mikrogalvanické články klasifikujeme podľa veľkosti jednotlivých elektród, ktoré tvoria článok, a zaraďujeme ich do 3 skupín:

1. Makrogalvanické články, ktoré sú viditeľné okom.
2. Mikrogalvanické články s elektródami, ktoré sú mikroskopických rozmerov.
3. Submikrogalvanické články, ktorých elektródy sú také malé, že ich nemôžeme zistiť ani najväčším zväčšením mikroskopu. O týchto článkoch vieme veľmi málo, ale v poslednom čase sa ich vlastnosti intenzívne študujú.

Pravda, povrch korodujúceho kovu si môžeme predstaviť v rôznej kombinácii všetkých troch skupín.

Druhým klasifikačným znakom pre tieto mikrogalvanické články je charakter korodovanej elektródy a pomocnej elektródy. Podľa tohto znaku ich zaraďujeme do 4 skupín:

1. Elektródy, ktoré sa od seba líšia chemicky, napr. duralumínium $Al-CuAl_2$ alebo železná doštička, upevnená bronzovou skrútkou ($Cu-Sn$).
2. Elektródy, ktoré sú rovnakého chemického zloženia, ale sa líšia fyzikálnymi vlastnosťami, napr. spomínaný prípad Al deformovaný a Al nedeformovaný.
3. Elektródy, ktoré vznikajú v dôsledku rozdielnych ochranných vrstvičiek na rôznych miestach povrchu kovu.
4. Články, ktorých elektródy vznikajú v dôsledku rôzneho zloženia elektrolytu na rôznych častiach povrchu kovu (nerovnomerné putovanie atómov kyslíka k rôznym miestam povrchu).

Elektrochemickú koróziu môžeme všeobecne deliť na koróziu, ktorá je spojená s heterogenitou štruktúry kovu alebo sliatiny, a potom ju menujeme štruktúrnou koróziou, a na koróziu, ktorá nastáva v dôsledku rôznych kovových častíc v konštrukcii. Túto nazývame koróziou konštrukcie.

Nakoniec by som chcel uviesť jednoduché dôkazy mikrogalvanických článkov, pomocou ktorých sa každý môže presvedčiť o ich existovaní a o ich vlastnostiach. Prvá metóda, ktorú vypracoval známy pracovník v odbore korózií Evans, zakladá sa na tomto princípe. Na dôkladne očistenú železnú doštičku položíme filtračný papier, namočený do roztoku 0,01 n $NaHCO_3$, ktorý slúži za elektrolyt. Na citlivý mikrogalvanometer pripojíme dve rovnaké medené elektródy, ktoré

predstavujú vratné mikroelektrody složenia $\text{Cu}(\text{Cu}_2\text{O})\text{OH}$. Obe elektródy sú zabalené do filtračného papiera, namočeného do toho istého elektrolytu. Vzďaľovaním alebo približovaním týchto medených elektród k železnej doštičke môžeme zaznamenať vzrast alebo pokles prúdu na mikrogalvanometri. Keď do železnej doštičky urobíme menšiu ryhu a približujeme sa k nej medenou elektródou, zistíme vzrast prúdu, pričom nám smer prúdu ukazuje, že ryha zastáva úlohu anódy.

Druhou metódou na zistenie mikrogalvanických článkov sú farebné indikátory. Vieme, že výsledkom katódických reakcií je obohacovanie katódového priestoru hydroxylovými iónmi. Keď pridáme do neutrálneho roztoku trochu želatíny alebo agar-agar a trochu fenolftaleínu, môžeme v katódovom okolí pozorovať červené zafarbenie, ktoré svedčí o prítomnosti hydroxylových iónov. Indikátory pre anodické produkty korózie si musíme voliť sami podľa charakteru anódových častíc, ktoré sa dostávajú do roztoku, napr. pre hliník alizarín v alkohole, pre železo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{Cn})_6$. Príslušné zafarbenie musíme však pozorovať mikroskopom so zväčšením 50—100-násobným.

Tieto jednoduché pokusy potvrdzujú správnosť teórie elektrochemickej korózie a dávajú základ a účinnú zbraň ľudstvu v boji proti najväčšiemu škodcovi kovov — korózii

LITERATÚRA

1. Akimov G. V., *Teorija i metody issledovanija korozii metallov*, Moskva 1945.
2. Ilkovič D., *Fyzikálna chémia* (skriptá), Bratislava 1943/44.
3. Horák Z., *Fysika hmoty a záření*, Praha 1950.
4. Eucken A., *Lehrbuch der Chemischen Physik*, Leipzig 1932.
5. Frenkel J. I., *Kinetičeskaja teorija židkosti*, Moskva 1945.
6. Wichterle O., *Obecná a anorganická chemie*, Praha 1950.
7. Seitz F., *The Physics of Metals*, McGraw-Hill, N. Y. 1943.
8. Speller F. N., *Corrosion, Causes and Prevention*, McGraw-Hill, N. Y. 1935.
9. Avetisjan Ch. K., *Osnovy metallurgii*, Moskva 1947.
10. Kirk R. E., Othmer D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 4., 487-528, The Interscience Inc N. Y. 1949.