



Tadeusz Hryniewicz

Elementy elektrochemii powierzchni



WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KOSZALIŃSKIEJ



**ELEMENTY
ELEKTROCHEMII POWIERZCHNI**

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA

Tadeusz Hryniewicz

**ELEMENTY
ELEKTROCHEMII POWIERZCHNI**

Koszalin 2008

ISBN

ALL RIGHTS RESERVED

Recenzenci:

- Prof. dr hab. inż. Jerzy Bieliński, Politechnika Warszawska
- Prof. dr hab. inż. Józef Głuszek, Politechnika Wrocławska

Spis treści

Przedmowa	11
Wykaz symboli.....	13
Wybrane pojęcia	17
1. PRZEDMIOT ELEKTROCHEMII	45
1.1. Podstawowe zainteresowania i podział elektrochemii	47
1.2. Zakres elektrochemii powierzchni	49
1.3. Etapy rozwoju w historii elektrochemii powierzchni	51
2. TERMODYNAMIKA POWIERZCHNI.....	55
2.1. Wstęp	55
2.2. Model granicy faz ciało stałe-otoczenie.....	56
2.3. Odkształcenia powierzchni	57
2.4. Rozciąganie i pęknięcie/lupanie	58
2.5. Napężenie powierzchniowe Υ_{xy}	59
2.6. Uogólniony parametr powierzchni γ^s	59
2.7. Efektywna energia pęknięcia powierzchniowego i moduł sprężystości powierzchniowej.....	60
2.8. Równanie Gibbsa-Duhem'a dla powierzchni	60
2.9. Równanie Lippmanna	62
2.10. Odkształcenia plastyczne i sprężyste	62
2.11. Równanie adsorpcji Gibbsa.....	63
2.12. Równanie kontrakcji sieci	64
2.13. Powierzchnia rzeczywista metali i stopów	65
2.13.1. Segregacja chemiczna powierzchni	65
2.13.2. Struktura elektronowa powierzchni	66
2.13.3. Energia powierzchniowa	67
2.13.4. Wartości parametrów powierzchni.....	68

3. ZAGADNIENIA STANÓW POWIERZCHNIOWYCH.....	71
3.1. Adsorpcja	71
3.2. Nadmiar powierzchniowy	72
3.3. Izotermy adsorpcji	74
3.4. Badanie adsorpcji.....	76
3.5. Równowaga adsorpcyjna pod nieobecność transferu elektronu.....	77
3.6. Wpływ cząstek neutralnych na proces transferu elektronu.....	78
3.7. Adsorpcja w obecności prądu faradajowskiego	78
3.8. Rodzaje adsorpcji	79
3.9. Adsorpcja dysocjacyjna	81
3.10. Przykłady adsorpcji cząstek.....	81
3.11. Podsumowanie zagadnień adsorpcji.....	84
3.12. Czystość powierzchni metali i metody jej oceny.....	86
3.12.1. Powierzchnia i jej własności energetyczne	87
3.12.2. Napięcie powierzchniowe cieczy.....	88
3.12.3. Metody badań stanu energetycznego powierzchni	89
3.12.4. Ocena czystości powierzchni w przemyśle.....	91
3.12.5. Techniki kontroli czystości powierzchni próbek.....	94
4. TRYBOELEKTROCHEMIA.....	97
4.1. Efekty Rebindera i Roscoe	97
4.2. Podstawy elektrochemicznego oddziaływania na materiał.....	99
4.2.1. Zmiana własności mechanicznych materiału	100
4.2.2. Polaromikrotrybometria	101
4.3. Podstawy teoretyczne tryboelektrochemii.....	102
4.4. Nanotrybologia z kontrolą elektrochemiczną	
– przykład praktyczny	106
5. POTENCJAŁ ELEKTROCHEMICZNY	109
5.1. Energia swobodna i równanie Nernsta.....	110
5.2. Elektroda wodorowa i inne elektrody	114
5.3. Potencjał konwencjonalny	116
5.4. Potencjał absolutny.....	118
5.5. Pomiar potencjału pojedynczej elektrody	120
5.6. Szereg elektrochemiczny i galwaniczny.....	123

6. GRANICA FAZ ELEKTRODA/ROZTWÓR I ZJAWISKA ELEKTROKAPILARNE.....	131
6.1. Modele warstwy podwójnej	131
6.2. Postęp w badaniach warstwy podwójnej.....	138
6.3. Zjawiska elektrokinetyczne	140
6.4. Krzywa elektrokapilarna i potencjał ładunku zerowego	143
6.4.1. Zależność napięcia powierzchniowego od ładunku.....	143
6.4.2. Krzywa elektrokapilarna rtęci	144
6.4.3. Wpływ adsorpcji na krzywą elektrokapilarną	145
6.4.4. Znaczenie zjawiska elektrokapilarnego	146
6.5. Pojemność różniczkowa i całkowita warstwy podwójnej.....	147
6.6. Potencjał ładunku zerowego	148
6.6.1. Metody wyznaczania E_z	149
6.6.2. Potencjał ładunku zerowego, praca wyjścia i pH.....	150
6.6.3. Koncepcja ładunku swobodnego i całkowitego Frumkina.....	151
6.6.4. Potencjał ładunku zerowego a płaszczyzny krystalograficzne	153
6.6.5. Potencjał ładunku zerowego a warstwa podwójna	155
7. PODSTAWY PROCESÓW ELEKTRODOWYCH.....	157
7.1. Półogniwo, ogniwo, elektrolizer	157
7.2. Procesy elektrodowe.....	158
7.3. Polaryzacja elektrod i krzywe polaryzacji	161
7.4. Szybkość reakcji przejścia	166
7.5. Procesy elektrodowe wodoru	171
7.6. Bilans napięć w procesie elektrolizy	171
7.7. Rzeczywista standardowa stała szybkości reakcji	176
7.8. Zmiana ładunku elektrycznego na granicy faz metal/roztwór.....	178
7.9. Zmiany w warstwie podwójnej w procesie elektrolizy.....	181
7.10. Procesy anodowe – elektropolerowanie EP.....	184
7.10.1. Specyfika roztworów do elektropolerowania i mechanizm procesu	184
7.10.2. Charakterystyki polaryzacyjne	185
7.11. Magnetoelektropolerowanie MEP	186
7.11.1. MEP a zwilżalność.....	190
7.11.2. MEP a chropowatość powierzchni.....	191
7.11.3. Korozyjne zachowanie się materiałów po MEP	192
7.11.4. Hemokompatybilność biomateriałów.....	196

7.11.5. Roztwarzanie selektywne stopów	197
7.11.5. Konkluzja MEP	197

8. ELEKTROCHEMICZNE ASPEKTY STABILNOŚCI MATERIAŁÓW	199
8.1. Sposoby i formy niszczenia metali	200
8.2. Korozja elektrochemiczna i chemiczna	202
8.3. Korozja wysokotemperaturowa – kryteria korozyjności metali	203
8.3.1. Kryterium Pillinga-Bedwortha – przykład utleniania glinu	205
8.3.2. Korozja wysokotemperaturowa – równania utleniania	207
8.3.3. Korozja wysokotemperaturowa – wpływ obróbki cieplnej	209
8.3.4. Procesy korozji wysokotemperaturowej	210
8.4. Korozja w roztworach elektrolitów	213
8.4.1. Procesy w ogniwie korozyjnym	214
8.4.2. Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji	214
8.4.3. Wykresy termodynamiczne Pourbaix	215
8.4.4. Wykresy Pourbaix dla żelaza	221
8.4.5. Analiza wykresu Pourbaix dla żelaza	222
8.4.6. Wykresy Pourbaix dla innych metali	224
8.4.7. Korzystanie z wykresów Pourbaix	227
8.5. Krzywe polaryzacyjne procesu korozyjnego	229
8.6. Wykresy Tafela i Evansa	232
8.7. Katalityczny mechanizm roztwarzania żelaza	235
8.8. Korozja żelaza i stali w naturalnej wodzie morskiej	237
8.9. Ochrona katodowa metali	239
8.10. Wpływ obróbek wykończająco-wzmacniających	242
8.11. Pasywność	244
8.11.1. Pasywność żelaza	246
8.11.2. Mechanizm i produkty pasywacji żelaza	249
8.11.3. Pasywatory a potencjał Flade'go	249
8.11.4. Stan pasywny metali	251
8.11.5. Korozja a pasywacja	253
8.11.6. Wpływ dodatków stopowych	255
8.12. Korozja z depolaryzacją wodorową	256
8.13. Korozja z depolaryzacją tlenową	259
8.14. Korozja przy przepływie roztworu	260
8.15. Korozja-erozja	262
8.16. Korozyjne zachowanie się metali przy polaryzacji katodowej	263

8.17. Ochrona anodowa i transpasywność	264
8.18. Wpływ środowiska.....	266
8.19. Pasywacja metali w ośrodkach agresywnych.....	269
8.20. Mechanizm depasywacji.....	271
8.21. Inhibitory i mechanizmy hamowania korozji.....	272
8.22. Aspekty elektrochemiczne uszkodzenia wodorowego metali	277
8.23. Biokorozja.....	279
9. KONWERSJA ELEKTROCHEMICZNA I MAGAZYNOWANIE ENERGII	283
9.1. Magazynowanie energii.....	284
9.1.1. Historia i podział ogniw	284
9.1.2. Akumulator ołowiowy	285
9.2. Wielkości charakteryzujące ogniwa i akumulatory	289
9.3. Akumulatory dla pojazdów mechanicznych.....	291
9.4. Wstęp do fotowoltaiki.....	292
9.5. Ogniwa fotowoltaiczne	294
9.6. Efektywność przemiany energii promieniowania światłnego w energię chemiczną i elektryczną.....	297
9.7. Bariera Schottky'ego i położenia pasma walencyjnego i pasma przewodzące na granicy faz półprzewodnik/roztwór wodny.....	298
9.8. Stany powierzchniowe dla ogniwa z ciekłym elektrolitem.....	300
9.9. Fotoogniwa stałe.....	302
9.10. Wykorzystanie energii świetlnej w innych procesach fotoelektrochemicznych.....	303
9.11. Wprowadzenie do konwersji elektrochemicznej – ogniwa paliwowe.....	308
9.12. Sprawność ogniw paliwowych.....	310
9.13. Typowe ogniwo paliwowe.....	312
9.14. Typy ogniw paliwowych	314
9.14.1. Ogniwa paliwowe z elektrolitem kwasowym	314
9.14.2. Ogniwa paliwowe z elektrolitem zasadowym	316
9.14.3. Ogniwa na stopione węglany	316
9.14.4. Ogniwa na tlenki stałe.....	317
9.14.5. Monolityczne ogniwa paliwowe na tlenki stałe	318
9.14.6. Ogniwa na stały elektrolit polimerowy	319
9.14.7. Wykorzystanie paliwa wodorowego w ogniwach paliwowych.....	319
9.14.8. Mikroogniwa z elektrolitem stałym	322

9.14.9. Litowe ogniwa rezerwowe	323
9.15. Zastosowanie ogniw i stan obecny.....	324
9.16. Inne źródła energii.....	327
10. WSPÓŁCZESNE TECHNIKI BADAWCZE	
POWIERZCHNI I GRANICY FAZ	329
10.1. Źródła zasilania i metody badań elektrochemicznych.....	330
10.2. Charakterystyki prądowo-napięciowe	333
10.3. Wirująca elektroda dyskowa.....	336
10.4. Komory przepływowe	338
10.5. Mikroelektrody i mikrosondy	339
10.6. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	339
10.6.1. Warunki wstępne.....	339
10.6.2. Zasada pomiaru impedancji elektrochemicznej	342
10.6.3. Układ pomiarowy.....	343
10.6.4. Wysokoamplitudowa spektroskopia impedancyjna w pomiarach szybkości korozji	344
10.6.5. Interpretacja wyników pomiarów impedancyjnych metali pokrytych powłokami ochronnymi	345
10.7. Nanoindenter	348
10.8. Techniki pomiarowe składu i struktury powierzchni	349
10.8.1. Techniki mikroskopowe	350
10.8.2. Techniki spektroskopowe <i>ex situ</i>	353
10.8.3. Techniki spektroskopowe <i>in situ</i>	360
10.9. Elipsometria	365
10.9.1. Podstawy teoretyczne.....	366
10.9.2. Równania Fresnela	368
10.9.3. Wykorzystanie elipsometrii	369
10.10. Pomiar połysku powierzchni.....	370
L I T E R A T U R A	377
Spis tablic i rysunków	395
STRESZCZENIE.....	421
A B S T R A C T.....	423

PRZEDMOWA

Obszar zainteresowań i badań **elektrochemii** zawiera się w przestrzeni pomiędzy elektronami i jonami. Przewodnikiem elektronów może być metal lub półprzewodnik, w którym nośnikami prądu są elektrony w paśmie przewodzącym lub dziury elektronowe w paśmie walencyjnym. W każdym z tych przypadków przewodnik elektronowy nazywa się elektrodą. W metalowej elektrodzie występuje przewodnictwo elektryczne. Po drugiej stronie granicy faz występują jony. Przepływ prądu może odbywać się poprzez ruch jonów. Środowiskiem, w którym powstają i przepływają jony jest roztwór elektrolitu. Ten rodzaj przewodnictwa nazywa się przewodnictwem jonowym lub elektrolitycznym i odbywa się ono w fazie ciekłej.

Na granicy faz między ciałem stałym i roztworem występuje zawsze różnica potencjałów elektrycznych. Tworzenie się skoku potencjału na granicy faz jest wynikiem różnicy w szybkości przekraczania tej granicy przez różne naładowane cząstki, takie jak jony dodatnie, ujemne, czy elektrony. Granica faz między metalem elektrody i wodnym roztworem elektrolitu zachowuje się jak kondensator elektryczny, tzn. może akumulować ładunki elektryczne.

Elektroda, na której odbywa się utlenianie nazywa się *anodą*, natomiast elektroda, na której następuje redukcja nazywana jest *katodą*. Jeśli anodę i katodę zanurzyć we wspólnym roztworze elektrolitu, otrzymuje się *ogniwo galwaniczne*. Jest to tzw. ogniwo otwarte. Połączenie elektrod poza roztworem elektrolitu za pomocą przewodnika I rodzaju daje ogniwo zamknięte. Można zmierzyć różnicę potencjałów między elektrodami ogniwa. Ogniwo galwaniczne jest ogniwem elektrochemicznym, w którym prąd elektryczny uzyskiwany jest dzięki reakcjom elektrochemicznym. Reakcje elektrochemiczne zachodzące podczas pracy ogniwa oddają do otoczenia pracę elektryczną poprzez opór zewnętrzny. Jeśli natomiast elektrody zanurzone w roztworze elektrolitu zasilać z zewnętrznego źródła prądu np. z ogniwa, to taki rodzaj oddziaływania nazywa się elektrolizą.

Elektrochemia jako przedmiot badań i niezależna, zwarta dyscyplina naukowa wyłoniła się w ciągu ostatnich dziesięcioleci. Jako nauka wywodząca się z chemii fizycznej, tradycyjnie jest przedmiotem zainteresowań studentów i badaczy inżynierii chemicznej i/lub elektrochemii. Elektrochemia powierzchni skupia się głównie na granicy faz metal-roztwór oraz zagadniach elektrodyki (z pominięciem problemów joniki). Niniejsze wydanie **ELEKTROCHEMII POWIERZCHNI** jest pierwszym tego typu wydaniem książkowym na rynku polskim, przeznaczonym dla studentów wydziałów *inżynierii materiałowej*, wydziałów *mechanicznego* oraz *elektroniki* jak również dla inżynierów wielu specjalności, pragnących poszerzyć wiedzę z zakresu zjawisk fizykochemicznych, granicy faz metal-roztwór i elektrochemii powierzchni.

W odróżnieniu od bardzo wielu dotychczasowych opracowań i wydań książkowych z zakresu elektrochemii, celem niniejszego opracowania książkowego jest przybliżenie nieraz dość złożonych zagadnień dla studentów nie-elektrochemików, inżynierów oraz osób pragnących poszerzyć swoje wiadomości z zakresu poznania materiałów oraz granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu. W szczególności, inżynierowie zajmujący się powłokami i ochroną przed korozją metali i stopów, znajdą w książce podstawy naukowe zachowania się tworzyw metalicznych w ośrodkach korozyjnych. Niniejsza książka została napisana z przeznaczeniem głównie dla „nie-elektrochemików” ale może i powinna także zwrócić uwagę znacznie szerszego grona czytelników. W książce ujęto głównie problemy elektrodyki, świadomie pomijając zagadnienia joniki, tak ze względu na zainteresowania, jak i możliwą objętość; zawartość książki została zatem ograniczona jedynie do zagadnień wybranych, ze szczególnym uwzględnieniem fizykochemicznej stabilności materiałów. W obecnej formie książka służyć może jako pomoc do wykładów z zakresu elektrochemii powierzchni oraz inżynierii materiałowej, jak również może być ona podstawą do poszerzenia wiedzy stosowanej. W książce uwzględniono najnowsze osiągnięcia oraz zawarto wyniki niektórych badań z ostatnich lat. Szczególny rozwój obserwuje się ostatnio w zakresie polaromikrotrybometrii i tryboelektrochemii. Właśnie te problemy są w polu zainteresowań mechaników i materiałoznawców.

Niniejszym, Autor pragnie złożyć podziękowania za krytyczne i cenne uwagi osobom, które miały wgląd do początkowych wersji książki na prawach rękopisu, poczynając od połowy lat 1990-tych. Szczególne podziękowania składam panu Profesorowi Jerzemu Bielińskiemu za Jego bardzo wnikliwą i drobiazgową opinię o niniejszej pracy.

Wykaz symboli

- a – aktywność; stała sieciowa; a - linia równowagi reakcji wodoru (H^+/H_2) pod ciśnieniem 101325 Pa (na wykresach równowag elektrochemicznych)
 a_π – energia powierzchniowa Helmholtza
 b – linia równowagi reakcji tlenu (O_2/H_2O) pod ciśnieniem 101325 Pa (na wykresach równowag elektrochemicznych)
 b_a, b_k – współczynniki równania Tafela
 c – stężenie roztworu elektrolitu, mol·dm⁻³
 c_s – stężenie roztworu nasyconego (jonami roztwarzanego metalu)
 c_b – stężenie jonów metalu w głębi roztworu elektrolitu
 d_k – odległość między „okładkami kondensatora”
 $d\varepsilon$ – odkształcenie powierzchniowe
 e – elektron (ładunek)
 e_{kon} – współczynnik konwersji
 f, f_β – lotność/aktywność ciśnieniowa składnika gazowego; f – współczynnik tarcia
(g) – gaz; faza gazowa
 g_π – energia powierzchniowa Gibbsa
 h – stała Plancka
 i – gęstość prądu reakcji (+ dla procesów utleniania, – dla procesów redukcji)
 i_a, i_k – gęstość prądu odpowiednio anodowego i katodowego
 i_b – początkowa gęstość prądu
 i_{fot} – gęstość fotoprądu
 i_{kor} – gęstość prądu korozyjnego
 i_{gr} – gęstość prądu granicznego
 i_o – gęstość prądu wymiany
 k – stała szybkości; współczynnik ekstynkcji

k_s^t – rzeczywista standardowa stała szybkości procesu elektrodowego
 k^o – standardowa stała reakcji przejścia
 k_S – stała Sieverta
 k' – ściśliwość ogólna
 m – liczba wskazująca rząd
 m_1, m_2 – masa próbki odpowiednio, przed korozją i po korozji
 n – czynnik idealności (fotoogniwa)
 n_i – ilość substancji i -tej
 ppm – części na milion ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$, itp.)
 q_π – ładunek powierzchniowy
 r – współczynnik odbicia Fresnela
 red – stan zredukowany
 (s) – ciało stałe
 s_π – entropia powierzchniowa
 t – czas
 t_s – czas roztwarzania do osiągnięcia stężenia c_{s_s} , s
 utl – stan utleniony
 z – liczba elektronów w reakcji elektrochemicznej; stopień utlenienia

α – symbol odnoszący się do fazy stałej; współczynnik absorpcji; współczynnik przejścia
 α_w – współczynnik określający stopień orientacji wody
 β – symbol odnoszący się do fazy gazowej; stała reakcji (Tafela)
 γ – napięcie powierzchniowe
 γ_o – napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika
 γ^f – uogólniony parametr energii powierzchniowej
 γ_{ef} – efektywna część energii powierzchniowej
 η – nadpotencjał; polaryzacja
 δ – grubość warstwy dyfuzyjnej
 λ – długość fali świetlnej
 μ_i – potencjał chemiczny cząstki i -tej
 μ_2^o – standardowy potencjał chemiczny fazy gazowej
 π – symbol odnoszący się do obszaru powierzchni
 σ – praca powierzchniowa; swobodny ładunek nadmiarowy
 σ_w – współczynnik Warburga charakteryzujący impedancję dyfuzji
 σ_{cg} – napięcie powierzchniowe między fazą ciekłą i gazową
 σ_{sg} – napięcie powierzchniowe między fazą stałą i gazową
 ρ – opór elektryczny właściwy, $\Omega\cdot\text{cm}$

θ – współczynnik pokrycia
 θ° – pokrycie w warunkach normalnych
 Γ – nadmiar powierzchniowy
 Υ – średnie naprężenie powierzchniowe
 Υ_{xy} – tensorowe naprężenie powierzchniowe
 Θ_i, Θ_r – kąty padania i odbicia promienia świetlnego
 Φ – wewnętrzny potencjał elektryczny; praca wyjścia elektronu
 Φ_1, Φ_2 – potencjał odpowiednio wewnętrznej (1) i zewnętrznej (2) płaszczyzny Helmholtza
 χ – elektryczny potencjał powierzchniowy
 ψ – zewnętrzny potencjał elektryczny
 ω – częstość kątowna

A – pole powierzchni
 C – pojemność różniczkowa
 CR – szybkość korozji, $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ (a – annum, rok)
 C_1, C_2 – stałe; pojemność
 C_{dl} – pojemność warstwy podwójnej
 C_G – pojemność warstwy Gouy'a
 C_H – pojemność warstwy Helmholtza
 C_{ox} – jednostkowa pojemność warstwy tlenków, $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$
 D – współczynnik dyfuzji, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 D_e – stała dielektryczna roztworu elektrolitu
 E – pole elektryczne; potencjał elektryczny, V, zwykle względem standardowej elektrody wodorowej SEW, lub względem nasyconej elektrody kalomelowej NEK
 E_a°, E_k° – potencjały standardowe, odpowiednio dla reakcji anodowej i katodowej
 E_{kor} – potencjał korozyjny, V/NEK
 E_o – potencjał równowagowy
 $E(0)$ – potencjał spoczynkowy
 E_z – potencjał ładunku zerowego
 E_{π} – moduł sprężystości powierzchniowej
 F – stała Faraday'a ($96487 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 FF – współczynnik wypełnienia (*fill factor*)
 G – energia Gibbsa dla całego układu; entalpia swobodna
 H_{π} – energia Helmholtza
 ΔH – entalpia reakcji, energia aktywacji

- I – natężenie prądu elektrycznego, A
 I_{dic} – prąd ładowania warstwy podwójnej
 I_{Fr} – prąd faradajowski
 I_m – fotoprąd w warunkach maksymalnego obciążenia
 I_{pz} – fotoprąd zwarcia
 I_t – prąd całkowity
 K – stała równowagi reakcji; pojemność całkowita
 M – namagnesowanie całego układu; masa cząsteczkowa; roztwór molowy
 N – liczba elektronów Augera; kompleksowy współczynnik załamania
 NEK – nasycona elektroda kalomelowa
 P – ciśnienie hydrostatyczne; moc
 P_{wyj} – maksymalna moc wyjściowa
 P_{wej} – moc wejściowa
 Q – ładunek elektryczny całego układu
 R – stała gazowa ($83143 \text{ W}\cdot\text{s}/\text{K}\cdot\text{mol}$); promień kuli; opór elektryczny
 R_{ox} – rezystancja warstwy tlenków, Ω
 R_{sol} – rezystancja warstwy roztworu, Ω
 R_d, R_o – refleksja odpowiednio, dyfuzyjna i całkowita
 R_p, R_s – współczynniki refleksji w kierunkach p, s
 S – entropia całego układu
 S_k – powierzchnia „okładek kondensatora” utworzonego przez warstwę podwójną
 SEM – siła elektromotoryczna
 SEW – standardowa elektroda wodorowa
 T – temperatura bezwzględna, $(t+273) \text{ K}$
 T_k – temperatura krytyczna
 U – energia wewnętrzna całego układu
 V – objętość całego układu; potencjał elektryczny
 W_{koh} – praca kohezji
 Y – moduł Younga
 I, II, \dots – stan utlenienia w danym związku
 $[]$ – aktywność
 $/$ – kontakt międzyfazowy

Wybrane pojęcia

Admitancja elektrochemiczna – odwrotność impedancji elektrochemicznej.

Admitancja polaryzacji – odwrotność rezystancji polaryzacji (di/dE).

Aktywacja – obciążanie warstewki pasywnej metalu do stanu chemicznej aktywności.

Aktywność – miara potencjału chemicznego substancji, kiedy potencjał chemiczny nie jest równy stężeniu.

Aktywny – ujemny kierunek na osi potencjałów elektrodowych.

Alkaliczny oczyszczacz – materiał zmieszany z wodorotlenków alkalicznych i takich soli jak borany, węglany, fosforany, lub krzemiany. Działanie czyszczące można wzmocnić przez dodatki powierzchniowo-aktywne i specjalne rozpuszczalniki.

Amfoteryczny – termin stosowany do tlenków i wodorotlenków, które mogą działać jako zasadowe w kierunku silnych kwasów i kwaśne na silne zasady. Substancje, które mogą dysocjować elektrolitycznie i w zależności od warunków wytwarzać jony wodorowe lub hydroksylowe.

Anion – ujemnie naładowany jon, który migruje przez elektrolit ku anodzie pod wpływem gradientu potencjału.

Anoda galwaniczna – metal, który ze względu na swoje względne położenie w szeregu galwanicznym, zapewnia sztuczną ochronę metalom, które są bardziej szlachetne w tym szeregu, na złączu w elektrolicie.

Anoda obojętna – anoda nieroztworzalna w elektrolicie w określonych warunkach elektrolizy.

Anoda pomocnicza – elektroda stosowana w badaniach polaryzacji dla przepływu prądu do lub z elektrody badanej, wykonana zwykle z materiału niekorodującego.

Anodowanie – tworzenie powłoki konwersyjnej na powierzchni metalu poprzez utlenianie anodowe, stosowane najczęściej do aluminium i jego stopów.

Anolit – elektrolit przyległy do anody w ogniwie elektrolitycznym.

Atak/korozja nożowa – korozja międzyziarnista stopu, zwykle stabilizowanej stali nierdzewnej, wzdłuż linii łączącej lub na styku ze spawem po nagrzaniu do temperatury uczulenia /*sensitization*.

Atmosfera przemysłowa – atmosfera ze związkami sadzy, lotnego popiołu i związków siarki, jako głównymi związkami występującymi w rejonie przemysłu ciężkiego.

Azotonawęglanie – każdy z wielu procesów, podczas których zarówno azot jak i węgiel są absorbowane w warstwę wierzchnią materiału ferrytycznego w temperaturach poniżej dolnej temperatury krytycznej, przez dyfuzję, na skutek gradientu stężenia. Azotonawęglanie stosuje się przede wszystkim w celu nadania warstwie wierzchniej cech odporności na korozję wżerową/*antiscuffing* i poprawy odporności na zmęczenie.

Azotowanie – wprowadzenie azotu w warstwę wierzchnią stałych stopów żelaza po przetrzymaniu w odpowiedniej temperaturze (poniżej A_{c1} w stalach ferrytycznych) na styku z materiałem zawierającym azot) zwykle amoniak lub stopione cyjanki o odpowiednim składzie). Dla uzyskania twardej powierzchni nie jest potrzebne hartowanie.

Celka elektrochemiczna – naczynie elektrolityczne, zwane też komórką, z zanurzonymi w roztworze elektrolitu elektrodami, służące do badań elektrochemicznych.

Chemisorpcja – wiązanie adsorbatu do powierzchni ciała stałego siłami, których poziom energetyczny zbliżony jest do sił wiązania chemicznego (por. fizysorpcja).

Chromatyzowanie (zwane też chromadyzowaniem)? – poprawa adhezji farby do aluminium i stopów, głównie w przemyśle lotniczym, poprzez obróbkę w roztworach kwasu chromowego. Nie mylić z chromianowaniem czy chromowaniem.

Chromianowanie – obróbka metalu w roztworach chromianów Cr^{6+} w celu wytworzenia powłoki konwersyjnej składającej się ze związków chromu Cr^{3+} i Cr^{6+} .

Chromowanie – obróbka powierzchniowa w temperaturze pokojowej, przeprowadzana głównie w parach pojemnika, lub kąpeli solnej, w której tworzy się stop poprzez dyfuzję węglaną chromu w podłoże metalu.

Chrom twardy – chrom położony galwanicznie w celach technicznych a nie dekoracyjnych.

- Czynnik antypittingowy** – dodatkowy składnik stosowany do roztworów w galwanotechnice w celu zapobieżenia tworzenia się wgłębień i porów w nakładanej powłoce.
- Czynnik chelatujący** – (1) związek organiczny, w którym atomy z więcej niż jednej osi wiążą się z metalami w roztworze, (2) substancja stosowana w obróbce wykończającej do kontroli lub eliminacji pewnych jonów metali obecnych w nadmiarze.
- Czynnik redukujący** – związek, który powoduje redukcję, stając się sam utlenionym.
- Czynnik utleniający** – związek, który powoduje utlenianie, tym samym ulegając redukcji. Tlenowe ogniwo stężeniowe – zob. ogniwo napowietrzone ...
- Czyszczenie katodowe** – czyszczenie elektrolityczne, w którym przedmiot jest katodą.
- Deaktywacja** – proces poprzedzający usuwanie aktywnych składników korozji, zwykle tlenu, z roztworu korozyjnego przez kontrolowaną korozję metalu przez inny środek chemiczny, czyniąc roztwór mniej korozyjny.
- Depolaryzacja** – zmniejszenie polaryzacji elektrody.
- Depolaryzator** – substancja wytwarzająca depolaryzację.
- Drenaż** – odprowadzenie prądu elektrycznego z metalowej budowli podziemnej przy pomocy przewodnika metalowego. Drenaż wymuszony stosowany jest do metalowych konstrukcji podziemnych przy użyciu siły elektromotorycznej lub poświęceniowej anody.
- Efekt anodowy** – efekt wytwarzany przez polaryzację anody w elektrolicie. Charakteryzuje się on nagłym wzrostem napięcia i odpowiednim spadkiem amperażu z powodu oddzielenia anody od elektrolitu przez gaz.
- Efekt korozyjny** – zmiana dowolnej części układu korozyjnego spowodowana korozją.
- Eksfoliacja** – korozja postępująca z miejsca inicjacji wzdłuż płaszczyzn równoległych do powierzchni, głównie na granicach ziaren, tworząc produkty korozji, które odrywają metal od ciała/korpusu materiału, powodując wzrost warstwowy.
- Elektroda bipolarna** – elektroda w ogniwie elektrolitycznym, która nie jest połączona mechanicznie do źródła zasilania, ale umieszczona jest tak w elektrolicie pomiędzy anodą i katodą, że jej część w pobliżu anody staje się katodowa a część w pobliżu katody staje się anodowa; zwana także elektrodą pośrednią.

Elektroda – (1) przewodnik elektryczny użyty dla ustanowienia kontaktu elektrycznego z częścią elektrolitu obwodu elektrycznego; (2) przewodnik elektryczny w kontakcie z przewodnikiem jonowym.

Elektroda kalomelowa – szeroko stosowana elektroda odniesienia o znanym potencjale w pomiarach elektrometrycznych kwasowości, zasadowości, badań korozyjnych, woltametrii i pomiarach potencjałów innych elektrod. Zob. także: potencjał elektrodowy, elektroda odniesienia, nasycona elektroda kalomelowa.

Elektroda odniesienia – elektroda niepolaryzowalna o znanym wysoce odtwarzalnym potencjale, stosowana do analiz potencjometrycznych i woltametrycznych; zob. też elektroda kalomelowa.

Elektroda pośrednia – to samo, co elektroda bipolarna.

Elektroda szklana – szklana elektroda membranowa używana do pomiaru pH lub aktywności jonów wodorowych.

Elektrolit – (1) związek chemiczny, lub substancja, która w roztworze (zwykle w wodzie), lub w stanie stopionym występuje przynajmniej częściowo w postaci naładowanych cząstek-jonów, (2) substancja chemiczna lub mieszanina, zwykle ciekła, zawierająca jony, które migrują w polu elektrycznym; (3) związek chemiczny lub mieszanina związków, które gdy są stopione lub w roztworze, przewodzą prąd elektryczny.

Elektroliza – wytwarzanie zmian chemicznych elektrolitu na skutek przejścia prądu przez ogniwo elektrochemiczne.

Elektrolizer - naczynie elektrolityczne z zanurzonymi w roztworze elektrolitu elektrodami, służące do przeprowadzania elektrolizy.

Elektroosadzanie – osadzanie substancji na elektrodzie na skutek przejścia prądu elektrycznego przez elektrolit.

Energia swobodna - funkcja termodynamiczna $F = U-TS$, gdzie U jest energią wewnętrzną układu, T jest temperaturą absolutną, i S jest entropią.

Entalpia swobodna – funkcja termodynamiczna $G = H-TS$, gdzie H jest entalpią, T jest temperaturą absolutną, i S jest entropią; znana również jako *potencjał termodynamiczny*. Z równań $F = U-TS$ i $G = H-TS$ wynika, że dla procesów samorzutnych, gdy entropia wzrasta do wartości maksymalnej, F i G maleją do wartości minimalnej, a po osiągnięciu stanu równowagi przestają się zmieniać. Zmiana entalpii swobodnej ΔG przedstawia pracę użyteczną, a zmiana energii swobodnej ΔF jest równa całkowitej ilości pracy wykonanej lub pobranej przez układ w danym procesie samorzutnym.

- Erozja-korozja** – łączne działanie korozji i erozji w obecności poruszającego się roztworu korozyjnego, prowadzące do przyspieszonego ubytku materiału.
- Film** – cienka, nie zawsze widoczna warstewka materiału.
- FizySORpcja** – wiązanie adsorbentu do powierzchni ciała stałego siłami, których poziom energetyczny zbliżony jest do kondensacji.
- Fosforanowanie** – tworzenie przyczepnej powłoki fosforanowej na metalu przez zanurzenie (lub natrysk) w odpowiednim wodnym roztworze fosforanów.
- Fraktografia** – plastyczny opis przełomu, szczególnie w metalach, wraz z ukazaniem fotografii powierzchni przełomu. Makrofraktografia obejmuje zdjęcia przy niskich powiększeniach ($<25 \times$); mikrofraktografia, zdjęcia przy dużych powiększeniach ($>25 \times$).
- Fretting** – rodzaj zużycia, które występuje pomiędzy ściśle dopasowanymi powierzchniami w czasie cyklicznego względnego ruchu o bardzo małej amplitudzie. Zwykle procesowi temu towarzyszy korozja z bardzo drobnymi produktami zużycia.
- Furan** – żywica utworzona z reakcji samego alkoholu furfurylowego lub w kombinacji z innymi składnikami.
- Galwanometr** – przyrząd wskazujący lub mierzący mały prąd elektryczny przy pomocy ruchu mechanicznego pochodzącego z sił elektromagnetycznych lub elektrodynamicznych wytwarzanych przez prąd.
- Galwanostatyczny** – technika doświadczalna, w której przez elektrodę przepływa stały/ jednakowy prąd w elektrolicie.
- Gęstość prądu** – prąd płynący do lub z jednostkowego pola powierzchni elektrody.
- Gęstość prądu dyfuzyjnego** – gęstość prądu, często określana graniczną gęstością prądu, odpowiadająca maksymalnej szybkości przenoszenia spowodowana ograniczeniami dyfuzji.
- Gęstość prądu granicznego** – maksymalna gęstość prądu niezbędna do uzyskania wymaganej reakcji elektrodowej bez udziału polaryzacji.
- Gęstość prądu wymiany** – szybkość przenoszenia ładunku na jednostkę powierzchni gdy elektroda osiąga równowagę dynamiczną (przy jej potencjale odwracalnym) w roztworze; oznacza to, że szybkość przenoszenia ładunku (utleniania) równoważy szybkość przenoszenia ładunku katodowego (redukcji).

- Granica ziarna** – wąska strefa w metalu odpowiadająca przejściu z jednej orientacji krystalograficznej do drugiej, oddzielając jedno ziarno od drugiego; atomy w każdym ziarnie ułożone są wg uporządkowanego wzorca.
- Granica zmęczenia** – maksymalne naprężenie, które widocznie prowadzi do przelomu zmęczeniowego po określonej liczbie cykli naprężeń. Jeśli naprężenie/odkształcenie nie jest całkowicie odwracalne, podać należy średnią wartość naprężenia, naprężenie minimalne, oraz stosunek naprężeń.
- Halogenek** – każdy z pierwiastków z rodziny halogenków, takich jak: fluorki, chlorki, bromki, jodki, i astatki.
- Hartowność** – względna zdolność stopów ferrytycznych do tworzenia martenzytu podczas hartowania w temperaturze powyżej górnej temperatury krytycznej. Hartowność mierzona jest odległością w głąb zahartowanej powierzchni, na której metal osiąga szczególną twardość, np. 52 HRC, lub odpowiednią zawartość procentową martenzytu w mikrostrukturze.
- Higroskopijny** – (1) posiadający zdolność przyspieszonej kondensacji pary wodnej (...); (2) właściwy dla substancji, której charakterystyka uległa zmianie dzięki parze wodnej; (3) właściwy dla wody zaabsorbowanej przez suche minerały glebowe z atmosfery – rośnie wraz ze wzrostem wilgotności względnej.
- Hydrofilowy** – mający skłonność/powinowactwo do wody.
- Hydrofobowy** – odpychający wodę, bez powinowactwa, nie absorbujący ani adsorbujący wody.
- Hydroliza** – (1) rozkład lub zmiana substancji chemicznej przez wodę; (2) w wodnych roztworach elektrolitów, reakcja kationów z wodą dla wytworzenia słabej zasady, lub anionów dla wytworzenia słabego kwasu.
- Impedancja elektrochemiczna** – częstościowo zależny złożony współczynnik proporcjonalności ($\Delta E / \Delta i$) między zastosowanym potencjałem lub prądem a sygnałem odpowiedzi. Współczynnik ten jest całkowitym przeciwstawieniem się (Ω lub $\Omega \cdot cm^2$) układu elektrochemicznego przepływowi ładunku. W pewnych okolicznościach jej wartość odnosi się do szybkości korozji.
- Inhibitor anodowy** – substancja chemiczna lub mieszanina, która zapobiega lub zmniejsza szybkość reakcji anodowej lub utleniania.
- Inhibitor katodowy** – substancja chemiczna lub mieszanina, która zapobiega lub zmniejsza szybkość reakcji katodowej lub reakcji redukcji.

Inhibitor korozji – czynnik lub środek powodujący spowolnienie procesu korozji.

Izoterma adsorpcji Gibbsa - równanie na ciśnienie powierzchniowe monowarstwy wierzchniej,

$$\phi = RT \int_0^p \Gamma d(\ln p)$$

gdzie ϕ jest ciśnieniem powierzchniowym, T jest temperaturą absolutną, R jest stałą gazową, Γ jest liczbą cząstek zaadsorbowanych na gram na jednostkę powierzchni, oraz p jest ciśnieniem gazu.

Jon – atom lub grupa atomów, które zyskały lub utraciły jeden lub więcej zewnętrznych elektronów pozostawiając ładunek elektryczny. Dodatnie jony, kationy, mają niedobór zewnętrznych elektronów. Ujemne jony, aniony, mają nadmiar zewnętrznych elektronów.

Kapilara Luggina – mała rurka lub kapilara wypełniona elektrolitem, zakończona w pobliżu powierzchni badanego metalu, stosowana do zapewnienia przewodzącego przejścia jonowego bez dyfuzji pomiędzy badaną elektrodą i elektrodą odniesienia.

Kation – jon naładowany dodatnio, który migruje przez elektrolit w kierunku katody na skutek gradientu potencjału.

Katoda – elektroda w ogniwie elektrolitycznym, na której zasadniczą reakcją jest redukcja (elektrony płyną do katody w obwodzie zewnętrznym). Typowe procesy katodowe to kationy pobierające aniony w celu rozładowania, redukcja tlenu, oraz redukcja pierwiastka lub grupy pierwiastków z wyższego do niższego stanu utlenienia.

Katoda symulacyjna – (1) katoda, zwykle dziurkowana, w celu zmiennej gęstości prądu, pokrywana z niskimi gęstościami prądu w celu usunięcia zanieczyszczeń z kąpiel galwanicznej; (2) katoda zastępcza stosowana w czasie ustalania warunków operacji.

Katolit – elektrolit przylegający do katody.

Kaustyczny – (1) płonący lub korozyjny, (2) wodorotlenek lekkiego metalu, taki jak NaOH, KOH

Kawitacja-erozja – postępująca utrata pierwotnego materiału z powierzchni ciała stałego spowodowana narażeniem kawitacyjnym.

Komórka elektrolityczna (cela) – zestaw, składający się z naczynia, elektrod i elektrolitu, w których można przeprowadzać elektrolizę.

- Komórka/ogniwo** – układ elektrochemiczny składający się z anody i katody zanurzony w elektrolicie. Anoda i katoda są oddzielnymi metalami lub różnymi polami tego samego metalu. W ogniwie występuje obwód zewnętrzny, który pozwala na przepływ ładunku z anody do katody.
- Kompleksowanie** – tworzenie kompleksów chemicznych związków przez koordynację grup atomów zwanych ligandami z jonem centralnym, zwykle jodem metalu. Zwykle ligand koordynuje przez dostarczenie pary elektronów, które tworzą wiązanie jonowe lub kowalentne z jodem centralnym (zob. też związki chelatowe, koordynowane, i ligandy).
- Konwersyjna powłoka chemiczna** – niemetaliczna powłoka ochronna lub dekoracyjna wytworzona *in situ* przez reakcję chemiczną metalu z wybranym środowiskiem. Często stosowana dla przygotowania powierzchni przed zastosowaniem powłoki organicznej.
- Korozja** – chemiczna lub elektrochemiczna reakcja między materiałem, zwykle metalem, i otaczającym środowiskiem, powodująca uszkodzenie materiału i pogorszenie jego własności.
- Korozja atmosferyczna** – stopniowa degradacja lub niszczenie materiału poprzez kontakt z substancjami obecnymi w atmosferze, takimi jak tlen, dwutlenek węgla, para wodna, związki siarki i chloru.
- Korozja biologiczna** – niszczenie metali w wyniku aktywności metabolicznej mikro-organizmów.
- Korozja elektrochemiczna** – korozja, której towarzyszy przepływ elektronów pomiędzy polami katodowymi i anodowymi na powierzchniach metalicznych.
- Korozja galwaniczna** – przyspieszona korozja metalu spowodowana stykiem elektrycznym z bardziej szlachetnym metalem lub przewodnikiem niemetalicznym w elektrolicie korozyjnym.
- Korozja gazowa** – korozja w obecności gazu jako jedyne go czynnika korozyjnego bez fazy wodnej na powierzchni metalu; zwana też korozją suchą.
- Korozja gorąca** – zwana też *gazową* to przyspieszona korozja powierzchni metalu wynikająca z utleniania i reakcji ze związkami siarki i innych zanieczyszczeń, takich jak chlorki, i tworzenia stopionych soli na powierzchni metalu, które płyną, niszczą i uszkadzają zwykłą ochronną warstwę tlenku.
- Korozja granicy ziarn** – to samo, co korozja międzyziarnista.
- Korozja grafityczna** – uszkodzenie żeliwa szarego, polegające na wypłukiwaniu lub korozji składników metalicznych, zostawiając nietknięty grafit.

Termin *grafityzacja* jest pojęciem powszechnie używanym dla tego typu korozji, ale nie jest zalecany, ze względu na stosowanie go w metalurgii przy rozkładzie węglików do grafitu.. Zob. też *trawienie selektywne*.

Korozja katodowa – korozja wynikająca z warunków katodowych spowodowana reakcją metalu amfoterycznego z alkalicznymi produktami elektrolizy.

Korozja kawitacyjna – proces łączący korozję i kawitację.

Korozja kontaktowa – korozja galwaniczna wywołana dwoma różnymi stykającymi się metalami.

Korozja lamelarna – inaczej odwarstwianie korozyjne.

Korozja lokalna – (1) korozja spowodowana działaniem ogniw lokalnych, tj. ogniw galwanicznych wynikających z niejednorodności przylegających pól na powierzchni metalu w elektrolicie; te niejednorodności mogą mieć naturę fizyczną lub chemiczną dotyczącą metalu lub środowiska; (2) korozja w miejscach dyskretnych, np. korozja szczelinowa, punktowa/ *pitting*, pęknięcie naprężeniowe/SCC.

Korozja międzykrystaliczna – zob. korozja międzyziarnista, pęknięcie międzykrystaliczne.

Korozja międzydendrytyczna – korozja postępująca wzdłuż ścieżek międzydendrytycznych; wynika ona z lokalnej różnicy składu, głównie wokół rdzenia w odlewach stopowych.

Korozja międzyziarnista – korozja występująca na granicy ziarn w zespole/agregacie wielokrystalicznym

Korozja na skutek prądów błędzących – korozja spowodowana przepływem nieznanego prądu elektrycznego spoza obwodu, głównie w ziemi.

Korozja nitkowa – korozja, która występuje pod niektórymi powłokami w formie przypadkowo pojawiających się nitkowatych wzniesień pod powłoką.

Korozja ogólna – zob. korozja równomierna.

Korozja osadzeniowa - termin na korozję w samochodach spowodowaną przez sól i drobne odpady/piasek gromadzące się w kieszeniach pojazdu połączone wilgocią i myciem; zob. także atak korozyjny

Korozja powłokowa – korozja występująca pod lub dookoła nieciągłej powłoki na powierzchni metalu. Zob. też – korozja *poultice*

Korozja sucha – zob. korozja gazowa.

- Korozja szczelinowa** – rodzaj korozji lokalnej na powierzchni metalu lub bezpośrednio do niej przylegającej, która jest osłaniana przez środowiskiem z powodu bliskości pomiędzy metalem a powierzchnią innego materiału.
- Korozja tarciowa** – przyspieszone zużycie na granicy współpracujących powierzchni na skutek oscylacyjnego ruchu obu powierzchni.
- Korozja uderzeniowa** – forma erozji-korozji związana z lokalnym zderzeniem szybko przepływającego płynu z powierzchnią ciała stałego.
- Korozyjność** – tendencja środowiska do spowodowania korozji w danym układzie korozyjnym powszechnie używanym dla tego typu korozji, ale nie jest zalecany, ze względu na stosowanie go w metalurgii przy rozkładzie węglików do grafitu.. Zob. też *trawienie selektywne*.
- Kruchość 475-stopniowa** – kruchość stali nierdzewnych spowodowana przeciągającą się ekspozycją stali na działanie temperatur w zakresie 400 do 510 °C. Ten typ kruchości spowodowany jest przez drobne, bogate w chrom wydzielenia powodujące segregacje na granicy ziaren; czas ekspozycji w tej temperaturze bezpośrednio wpływa na ilość segregacji. Segregacja na granicy ziarn bogatych w chrom wydzieleni zwiększa wytrzymałość i twardość, zmniejsza plastyczność i ciągliwość i zmienia odporność korozyjną. Ten typ kruchości można odwrócić poprzez nagrzewanie powyżej temperatury wydzieleni.
- Kruchość korozyjna** – znaczna utrata ciągliwości metalu wynikająca z ataku korozyjnego, zwykle korozji międzyziarnistej, często niewidocznej dla oka.
- Kruchość termiczna** – przełom międzyziarnisty w stalach stopowych (*maraging*) o zmniejszonej ciągliwości na skutek niewłaściwego procesu obróbki cieplnej. Kruchość ta występuje po nagrzewaniu powyżej 1095 °C a następnie powolne chłodzenie w zakresie temperatur 815-950 °C na skutek wydzieleni węglików wanadu lub węgloazotków tytanu na granicy ziaren austenitu w czasie chłodzenia w zakresie temperatury krytycznej.
- Korozja termogalwaniczna** – korozja wynikająca z ogniwa elektrochemicznego spowodowana gradientem cieplnym.
- Kruchość neutronowa** – kruchość wynikająca z bombardowania neutronami, występująca w metalach wystawionych na działanie strumienia neutronów w rdzeniu reaktora.
- Kruchość wodorowa** – proces powodujący zmniejszenie wytrzymałości i ciągliwości/ plastyczności metalu z powodu obecności wodoru atomowego. Rozpoznano dwa rodzaje kruchości wodorowej; (1) zwany wewnętrzną kruchością wodorową występuje, gdy wodór wnika do stopionego meta-

lu, który staje się przesycony wodorem zaraz po ostygnięciu; (2) środowiskowa kruchość wodorowa, spowodowana absorpcją wodoru przez stały metal. Może to nastąpić podczas obróbki termicznej w podwyższonych temperaturach, oraz w czasie procesu galwanicznego powlekania, kontaktu z chemikaliami, reakcji korozyjnych, ochrony katodowej, oraz przy pracy z wodorem pod ciśnieniem. Przy braku naprężeń szczątkowych lub obciążenia zewnętrznego, środowiskowa kruchość wodorowa manifestowana jest w różnych formach, takich jak pęcherzenie/*blistering*, pęknięcie wewnętrzne, tworzenie się wodorków i zmniejszenie plastyczności. Wraz z przekroczeniem pewnej granicy naprężeń rozciągających, wodór atomowy oddziałuje na metal powodując subkrytyczny wzrost pęknięć prowadzący do przełomu. Pod nieobecność reakcji korozyjnej pojawia się pęknięcie wodorowe, lub pęknięcie naprężeniowe wodorowe, ogólnie zwane SCC (*stress-corrosion cracking*), chociaż bardziej właściwie jest to HSCC (*hydrogen-assisted stress-corrosion cracking*). Mechanizm tego typu korozji nie zawsze jest rozpoznawalny, przyjmuje się wówczas ogólną nazwę SCC.

Krytyczna gęstość prądu anodowego – maksymalna gęstość prądu anodowego obserwowana w aktywnym obszarze elektrodowym metalu lub stopu, który wykazuje zachowanie aktywno-pasywne w danym środowisku.

Krytyczny potencjał przebicia – najniższa wartość potencjału utleniającego, przy której tworzą się i wzrastają drobne wżery (*pits*). Zależy on od zastosowanej metody badań.

Krzywa polaryzacji – wykres gęstości prądu w funkcji potencjału elektrody dla określonego układu elektroda-elektrolit.

Kwas organiczny – związek chemiczny składający się z jednej lub więcej grup karboksylowych (radicals) (COOH); przykłady: kwas butyrowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, kwas maleinowy $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$, kwas benzoiczny $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Kwaśny deszcz – opad atmosferyczny, którego pH wynosi 5.6 do 5.7

Ligand – molekula, jon lub grupa związana z atomem centralnym w związek chelatowy lub koordynacyjny.

Linia Tafela, nachylenie Tafela, wykres Tafela - podczas polaryzacji elektrody otrzymuje się zależność prąd/potencjał w obszarze, który można aproksymować przez $\eta = \pm \beta \log(i/i_0)$, gdzie η jest zmianą potencjału obwodu otwartego, i jest gęstością prądu, a β i i_0 są stałymi. Stała β jest zwana nachyleniem Tafela. Wykres w układzie półlogarytmicznym nazywa się linią Tafela lub wykresem Tafela.

Lipofilowy – mający powinowactwo do oleju.

Ładunek – jest to liczba elektronów na jednostkę powierzchni wpływająca z obwodu zewnętrznego rozpoczynającego się przy potencjale, dla którego ładunek jest zerowy i kończącego się na wybranym potencjale E . Koncepcję ładunku definiuje się dla elektrod w pełni polaryzowalnych; taki układ wytwarza się na granicy faz Hg na styku z roztworem soli metali alkalicznych.

Łuszczenie – spontaniczne odpadanie, fragmentacja, lub oddzielanie powierzchni lub powłoki z powierzchni.

Makroskopowy – widoczny przy powiększeniu do $25\times$.

Makrostruktura – struktura metali ujawniona w badaniach makroskopowych wytrawionej powierzchni polerowanej próbki.

Metal aktywny – metal gotowy do utleniania lub będący w stanie korozji.

Metalizowanie – (1) stosowanie elektrycznie przewodzącej warstwy metalicznej na powierzchni materiałów nieprzewodzących; (2) stosowanie powłok metalowych przez postępowanie nieelektrolityczne, takie jak natrysk ciekłym metalem, i osadzanie z fazy gazowej.

Metal platerowany – metal składający się z dwu lub więcej warstw złączonych razem. Połączenie metali może odbywać się przez nawalcowanie, wytłaczanie, łączenie dyfuzyjne, odlewanie, osadzanie chemiczne, lub „ciężką” obróbkę galwaniczną.

Metal reaktywny – metal, który natychmiast reaguje z tlenem w podwyższonej temperaturze tworząc bardzo stabilne tlenki, np. tytan, cyrkon, czy beryl. Metale reaktywne mogą też stać się kruche przez śródziarnistą absorpcję tlenu, wodoru i azotu.

Metal szlachetny – (1) metal, którego potencjał jest znacznie dodatni względem SEW; (2) metal bardzo odporny na reakcję chemiczną, szczególnie na utlenianie i roztwarzanie w kwasach nieorganicznych. Termin będący synonimem metalu drogiego.

Metalurgia proszków – sztuka wytwarzania proszków metali i stosowania ich do produkcji części maszyn lub kształtowych elementów/przedmiotów.

Metal ziem rzadkich – jedna z grup 15 chemicznie podobnych metali o liczbie atomowej od 57 do 71, zwykle zwanymi lantanowcami.

Metal żaroodporny – metal o bardzo wysokiej temperaturze topnienia, np. wolfram, molibden tantal, niob, chrom, wanad i ren. W szerokim znaczeniu, termin ten odnosi się do metali mających temperaturę topnienia powyżej temperatury dla żelaza, kobaltu, niklu.

- Międzyziarniste pękanie korozyjne-naprężeniowe** – IGSCC występujące wzdłuż granicy ziaren.
- Mikroskopowy** – widoczny przy powiększeniu ponad 25 ×.
- Mikrostruktura** – struktura przygotowanej powierzchni metali ujawniona w badaniach mikroskopowych przy powiększeniu przekraczającym 25 ×.
- Mol** – jeden mol jest masą liczbowo równą (w gramach) względnej masie molekularnej substancji. Jest to masa substancji układu, który zawiera tyle jednostek elementarnych (6.02×10^{23}) ile jest atomów węgla w 0.012 kg czystego pierwiastka ^{12}C ; jednostka elementarna musi być określona i może to być atom, molekula, jon, elektron, foton, lub nawet określona grupa takich jednostek.
- Nadnapięcie** – różnica pomiędzy danym potencjałem elektrody, gdy zaczyna się oczekiwana elektroliza a odwracalnym potencjałem elektrody; obecnie *nadpotencjał*.
- Nadnapięcie wodoru** – obecnie jako *nadpotencjał wodoru*, któremu towarzyszy uwalnianie wodoru gazowego.
- Nadpotencjał** – spotykany w polskiej literaturze, jako nadnapięcie, jest to odchylenie potencjału elektrody od wartości równowagowej, $\eta = E - E_0$ przy przepływie prądu elektrycznego
- Nadstarzenie** – starzenie w warunkach czasu i temperatury większych niż wymagane do uzyskania maksymalnej zmiany pewnej właściwości, tak że własność ta jest zmieniona w kierunku wartości początkowej.
- Napowietrzenie** – (1) wystawienie na działanie powietrza, (2) przepuszczanie pęcherzy powietrza przez roztwór, (3) wprowadzanie powietrza do roztworu poprzez napyłanie, mieszanie itp., (4) dostarczanie powietrza do gleby, piasku, itp.
- Naprężenie normalne** – składowa naprężenia prostopadła do płaszczyzny, na którą działają siły. Może być ono rozciągające lub ściskające.
- Naprężenia szczytkowe** – naprężenia pozostające w ciele w wyniku odkształcenia plastycznego.
- Napyłanie** – proces powlekania, w którym cieplnie emitowane elektrony zderzają się z atomami gazu inertnego, który przyspiesza i uderza w ujemnie naładowaną elektrodę, która jest celem (target) materiału powłokowego. Uderzające jony usuwają atomy z materiału targetu, które są z kolei wyrzucane i odkładane na podłożu tworząc powłokę.
- Nasycona elektroda kalomelowa NEK** – elektroda odniesienia składająca się z rtęci, chlorku rtęci (kalomel) i nasyconego wodnego roztworu chlorku..

- Natrysk cieplny** – grupa procesów spawalniczych, w których dobrze rozpylone materiały metalowe lub niemetalowe są odkładane w postaci ciekłej lub półciekłej tworząc powłokę. Materiał powłokowy może być w postaci proszku, pręta ceramicznego, drutu, lub materiału ciekłego; zob. też natrysk płomieniowy, natrysk plazmowy.
- Natrysk plazmowy** – proces natrysku termicznego, w którym materiał powłokowy stopiany jest przez ciepło pochodzące z łuku plazmy; stopiony materiał powłokowy jest nakładany na powierzchnię metalu przez gorący zjonizowany gaz pochodzący z łuku.
- Natrysk płomieniowy** – natrysk termiczny, w którym materiał powłokowy doprowadzany jest do płomienia palnika gazowego, gdzie ulega stopieniu. W celu zatamowania materiału powłokowego i doprowadzenia go do podłoża, można, choć niekoniecznie, zastosować sprężony gaz.
- Nieorganiczny** – składający się z materii innej niż węglowodory i ich pochodne, lub niepochodzącej z roślin czy zwierząt.
- Obróbka dichromianowa** – proces wytwarzania chromianowej powłoki konwersyjnej na stopach magnezu we wrzącym roztworze dwuchromianu sodu.
- Obwód zewnętrzny** – przewody, złącza, urządzenia pomiarowe, źródła prądu, etc. stosowane do uruchomienia lub pomiaru warunków elektrycznych w celi pomiarowej, przez którą wędrują elektrony.
- Ochrona anodowa** – (1) technika zmniejszania szybkości korozji metalu poprzez jego polaryzację w kierunku dodatnim, gdzie spada rozpuszczanie; (2) nałożenie zewnętrznego potencjału elektrycznego dla zapobieżenia atakowi korozyjnemu metalu, stosowane tylko do metali wykazujących zachowanie aktywno-pasywne.
- Ochrona katodowa** – (1) zmniejszenie szybkości korozji poprzez przesunięcie potencjału korozyjnego elektrody w kierunku mniej utleniającego potencjału przez zastosowanie zewnętrznej siły elektromotorycznej; (2) częściowa lub całkowita ochrona metalu przed korozją przez uczynienie jej katodą metodą galwaniczną lub użycie prądu elektrycznego.
- Ochrona poświęceniowa** – zmniejszenie korozji metalu w elektrolicie przez galwaniczne połączenie go z metalem bardziej anodowym; forma ochrony katodowej.
- Oczyszczanie elektrolityczne** – proces usuwania zanieczyszczeń, tlenków lub produktów korozji z powierzchni metalu poprzez przepuszczenie przez przedmiot-elektrodę prądu elektrycznego w kąpeli elektrolitycznej.

- Odcynkowanie** – korozja, w której cynk jest trawiony selektywnie ze stopów zawierających Zn. Przypadek powszechnie obserwowany w stopach Cu-Zn zawierających mniej niż 85% Cu po dłuższym okresie eksploatacji w wodzie zawierającej rozpuszczony tlen.
- Odkobaltowanie** – korozja stopu, w którym kobalt jest selektywnie trawiony ze stopów takich jak stellite lub węgliki kobaltu.
- Odkształcenie** – jednostkowa zmiana wielkości lub kształtu ciała pod wpływem siły; zwane też **odkształceniem nominalnym**.
- Odkształcenie plastyczne** – trwałe, nieelastyczne odkształcenie metalu pod wpływem naprężeń, które rozciągają materiał poza granicę sprężystości.
- Odniklowanie** – korozja, w której nikiel jest wypłukiwany selektywnie z jego stopów. Przypadek powszechnie obserwowany w stopach Cu-Ni po dłuższym okresie eksploatacji w czystej wodzie.
- Odporność korozyjna** – zdolność metalu do przeciwstawienia się korozji w danym układzie korozyjnym.
- Odporność/niepodleganie** – stan odporności na korozję lub odporności na roztworzenie anodowe metalu spowodowany termodynamiczną stabilnością metalu.
- Odtlenienie** – (1) usunięcie tlenu ze stopionych metali przy użyciu odpowiedniego odtleniacza; (2) czasami odnosi się do usuwania niepożądanych pierwiastków innych niż tlen poprzez wprowadzenie pierwiastków lub związków, które gotowe są z nim reagować; (3) w obróbce wykończającej, usuwanie warstwy tlenku z powierzchni metalu poprzez reakcje chemiczne lub elektrochemiczne.
- Odwęglenie** – utrata węgla z warstwy wierzchniej stopu zawierającego C z powodu reakcji z jedną lub więcej substancjami w ośrodku stykającym się z powierzchnią.
- Ogniwo elektrochemiczne** – układ elektrod, anody i katody (anoda i katoda mogą być różnymi metalami, lub różnymi polami tej samej powierzchni metalu), w kontakcie metalicznym zanurzone w elektrolicie ustawionych w ten sposób, że całkowita reakcja utleniania-redukcji wytwarza siłę elektromotoryczną; dotyczy ogniw suchych, mokrych, standardowych, ogniw paliwowych, oraz ogniw na elektrolity stałe.
- Ogniwo galwaniczne** – ogniwo, w którym przemiana chemiczna jest źródłem energii elektrycznej. Składa się ono zwykle z dwu różnych przewodników stykających się ze sobą i z elektrolitem, lub z dwu podobnych przewodników stykających się ze sobą w dwu różnych elektrolitach.

- Ogniwo pasywno-aktywne** – ogniwo korozyjne, w którym anoda jest metalem w stanie aktywnym a katoda jest tym samym metalem w stanie pasywnym.
- Ogniwo stężeniowe** – ogniwo elektrolityczne, którego siła elektromotoryczna jest spowodowana różnicą stężenia składników roztworu. Różnica ta prowadzi do utworzenia dyskretnych obszarów anodowych i katodowych.
- Ogniwo zróżnicowanego napowietrzenia** – ogniwo elektrolityczne, którego siła elektromotoryczna jest wynikiem różnicy w stężeniu powietrza (tlen) przy jednej elektrodzie w porównaniu z drugą elektrodą z tego samego materiału. Zob. też ogniwo stężeniowe.
- Okres inkubacji** – okres przed wykryciem korozji, gdy metal styka się ze środowiskiem korozyjnym.
- Osad/fouling** – nagromadzenie brudu, zniszczonego materiału. Termin używany dla opisu gromadzenia i wzrostu mikroorganizmów morskich/ wodnych na konstrukcjach zanurzonych w wodzie, jak również osadów, zwykle nieorganicznych, powstających na rurowych wymiennikach ciepła.
- Oslona dielektryczna** – w układzie ochrony katodowej, elektrycznie nieprzewodzący materiał, taki jak powłoka, arkusz plastiku, lub rura, umieszczone pomiędzy anodą i przyległą katodą dla uniknięcia utraty prądu i poprawienia rozdziału prądu, zwykle na katodzie.
- Pasywacja** – (1) redukcja szybkości reakcji anodowej elektrody podlegającej korozji; (2) proces w korozji metalu, w którym staje się on pasywny; (3) zmiana chemicznie aktywnej powierzchni metalu do stanu znacząco mniej aktywnego.
- Pasywator** – rodzaj inhibitora, który znacząco zmienia potencjał metalu na bardziej szlachetny (dodatni).
- Pasywność** – warunek, w którym kawałek metalu, ze względu na pokrycie go tlenkiem lub związkami ma potencjał znacznie bardziej dodatni niż ten sam metal w stanie aktywnym.
- Pasywny** – (1) metal korodujący pod kontrolą produktu reakcji powierzchni; (2) stan powierzchni metalu charakteryzujący się niską szybkością korozji w zakresie potencjału, który jest silnie utleniający dla metalu.
- Patyna** – powłoka, zwykle zielona, która powstaje na takich metalach jak miedź i jej stopy wystawione na działanie atmosfery.

Pękanie hartownicze – przełom metalu w czasie hartowania z podwyższonej temperatury; obserwowane najczęściej w stalach węglowych hartowanych, stopach żelaza, lub stalach narzędziowych o dużej twardości i małej odporności na obciążenia dynamiczne. Pęknięcia często występują na narożach, otworach, itp. z powodu zmiany objętości, która towarzyszy przekształceniu martenzytu.

Pękanie na gorąco – zwane też pękaniem solidyfikacyjnym, lub pękaniem spawów spowodowane jest segregacją na granicach ziaren składników o niskiej temperaturze mięknięcia w spawie. Może to powodować pękanie na granicy ziaren pod wpływem naprężeń. Można tego uniknąć przez stosowanie materiałów do spawania o niskiej zawartości zanieczyszczeń i właściwą konstrukcję złącza.

Pękanie naprężeniowe SCC – proces pęknięcia spowodowany równoczesnym działaniem środowiska korozyjnego i naprężeń rozciągających. Nie obejmuje przełomów z powodu wad korozyjnych przekroju przedmiotu, oraz korozji międzykrystalicznej czy transkrystalicznej, które niszczą stop bez występowania naprężeń. SCC występuje nieraz wraz z kruchością wodorową.

Pękanie naprężeniowe wodorowe – zob. *kruchość wodorowa*.

Pękanie powłoki – przerwy w ciągłości powłoki sięgające podłoża.

Pękanie sezonowe – termin historyczny używany przy pękaniu naprężeniowym (SCC) mosiądzów.

Pękanie środowiskowe – kruchy przełom normalnie plastycznego materiału, w którym efekt korozyjny środowiska odgrywa zasadniczą rolę. Pękanie środowiskowe jest ogólnym terminem obejmującym zmęczenie korozyjne, wysokotemperaturowy atak wodorowy, pękanie wodorowe, kruchość wodorowa, kruchość metalu ciekłego, stałego, SCC – pękanie naprężeniowe korozyjne, i pękanie naprężeniowe siarczkowe. W przeszłości obejmowało ono jeszcze wiele innych pojęć, m.in. pękanie sezonowe.

Pękanie wodorowe – zob. *kruchość wodorowa*.

pH – ujemny logarytm z aktywności jonów wodorowych; oznacza on stopień kwasowości lub zasadowości roztworu; w temperaturze 25 °C, 7.0 oznacza roztwór obojętny (woda). Zmniejszanie wartości poniżej 7.0 wskazuje rosnącą kwasowość; wartości powyżej 7.0 oznaczają rosnącą zasadowość.

Pierwotny potencjał pasywacyjny (potencjał pasywacyjny) – potencjał odpowiadający maksymalnej czynnej gęstości prądu (krytyczna gęstość prądu

anodowego) elektrody, która wykazuje aktywno-pasywne zachowanie korozyjne.

Pierwotny rozdział prądu – rozdział prądu w komórce elektrolitycznej bez polaryzacji.

Pitting – korozja lokalna na powierzchni metalu, zawężona do punktu lub małego obszaru w postaci charakterystycznego wgłębienia.

Plastyczność – własność, która umożliwia trwałe odkształcenie materiału bez zerwania.

Platerowanie mechaniczne – platerowanie, w którym drobny proszek metalu jest osadzany na powierzchni przez bębnowanie lub inną metodą.

Podkład/primer – pierwsza warstwa farby na powierzchni, utworzona dla dobrego wiązania; dobrze zwilża powierzchnię, może, ale nie musi zawierać pigment pasywujący.

Pokrywanie bezprądowe – proces, w którym jony metalu w rozcieńczonym roztworze wodnym są odkładane na podłoże na skutek autokatalitycznej redukcji chemicznej.

Polaryzacja – jest to odchylenie potencjału elektrody od wartości spoczynkowej $\eta = E - E(0)$ przy przepływie prądu elektrycznego; (1) zmiana z potencjału elektrodowego obwodu otwartego w wyniku przejścia prądu; (2) taka zmiana potencjału elektrody w czasie elektrolizy, że potencjał anody staje się bardziej szlachetny (dodatni), a katody bardziej aktywne (ujemny), niż ich odpowiednie potencjały odwracalne; w wyniku tego często tworzy się warstewka na powierzchni elektrody.

Polaryzacja anodowa – zmiana potencjału elektrody w kierunku bardziej szlachetnym (dodatnim), spowodowana przepływem prądu.

Polaryzacja elektrodowa – zmiana potencjału elektrody w stosunku do wartości odniesienia; często swobodny potencjał korozyjny używany jest jako wartość odniesienia. Ta zmiana może być spowodowana np., zastosowanym zewnętrznym prądem elektrycznym lub dodatkiem oksydantu lub reduktantu.

Polaryzacja katodowa – zmiana potencjału elektrodowego w kierunku aktywnym/ujemnym spowodowana przepływem prądu.

Polaryzacja stężeniowa – część polaryzacji ogniwa wytworzona zmianami stężenia wynikającymi z przejścia prądu przez elektrolit.

Potencjał – każda z funkcji, której intensywność lub szybkość w danym punkcie pola można obliczyć; siła napędowa reakcji elektrochemicznej.

Potencjał chemiczny – w układzie termodynamicznym wieloskładnikowym, zmiana funkcji Gibbs’a tego układu w odniesieniu do zmiany ilości moli poszczególnych składników; **p.ch.** jest miarą pracy, która musi być wykonana, w stałych warunkach, w celu odwracalnego przeprowadzenia jednego mola nienaładowanych cząstek z wnętrza rozważanej fazy w stan gazowy o nieskończenie wielkim rozcieńczeniu, odpowiadający umownemu zeru w skali potencjałów chemicznych. Potencjał chemiczny μ_i^α cząstki i w fazie α jest określony zależnością

$$\mu_i^\alpha = - \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Potencjał elektrochemiczny – cząstkowa pochodna całkowitej elektrochemicznej energii swobodnej składnika w odniesieniu do liczby moli tego składnika przy ustalonych wszystkich czynnikach. Jest on analogiczny do potencjału chemicznego poza tym że włącza się udziały elektryczne i chemiczne do energii swobodnej. Potencjał elektrody w elektrolicie względem elektrody odniesienia mierzony w warunkach obwodu otwartego. **P.el-chem.** odnoszący się do cząstki i w fazie α jest zdefiniowany zależnością

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + n_i F \Phi^\alpha$$

gdzie:

$z_i F \Phi$ – jest dodatkową pracą elektryczną wykonaną przy przejściu ładunku e przez granicę faz,

$z_i F$ – jest ładunkiem odniesionym do jednego mola,

Φ^α – jest potencjałem wewnętrznym fazy α .

Potencjał elektrody – potencjał elektrody w elektrolicie zmierzony względem elektrody odniesienia. Potencjał elektrody nie jest związany z utratą oporności ani w roztworze ani w obwodzie zewnętrznym. Przedstawia on pracę odwrotną potrzebną do przesunięcia ładunku jednostkowego z powierzchni elektrody przez roztwór do elektrody odniesienia.

Potencjał elektrokinetyczny – zwany też potencjałem zeta jest różnica potencjału w roztworze spowodowaną szczątkowym, nie zrównoważonym rozdziałem ładunku w przylegającym roztworze, tworzącym warstwę podwójną. Potencjał elektrokinetyczny jest różny od potencjału elektrody tym, że występuje w fazie roztworu; tym samym reprezentuje on pracę odwracalną, konieczną do przeniesienia jednostkowego ładunku z nie-

skończoności w roztworze do warstwy granicznej, ale nie przez tę warstwę.

Potencjał kontaktowy – różnica potencjału na złączeniu dwu różnych substancji.

Potencjał korozji swobodnej – potencjał korozyjny pod nieobecność prądu elektrycznego netto płynącego do lub z powierzchni metalu.

Potencjał korozyjny E_{kor} – potencjał korodującej powierzchni w elektrolicie, względem elektrody odniesienia, zwany też potencjałem spoczynkowym, potencjałem obwodu otwartego, oraz potencjałem swobodnie korodującego metalu.

Potencjał przebicia – najmniejszy potencjał szlachetny/dodatni, przy którym *pitting*, korozja szczelinowa, lub obie formy korozji zostaną zapoczątkowane i postępują.

Potencjał (lub napięcie) rozkładu – potencjał powierzchni metalu konieczny do dekompozycji elektrolitu ogniwa lub jego składnika.

Potencjał równowagi (równowagowy odwracalny) E_o – jest to potencjał elektrody w roztworze elektrolitu, w którym szybkość reakcji postępującej jest taka sama jak reakcji odwrotnej, tj. gdy reakcja elektrochemiczna $M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M$ jest w równowadze dynamicznej, tzn. gdy szybkość reakcji w obu kierunkach jest jednakowa. Potencjał równowagowy można zdefiniować tylko w odniesieniu do specyficznej reakcji elektrochemicznej. Zewnętrznie nie obserwuje się przepływu prądu elektrycznego, a na powierzchni elektrody zachodzi stała wymiana ładunku w obu kierunkach, $i_k = i_a = i_o$ przy czym i_o jest gęstością prądu wymiany.

Potencjał spoczynkowy (mieszany) $E(0)$ – występuje wówczas, gdy podczas przebiegu na elektrodzie kilku niezależnych i nie będących w równowadze procesów elektrodowych nie obserwuje się przepływu prądu przez elektrodę ($\sum i_n = 0$, i_n – gęstość prądu dla procesu n).

Potencjał standardowy E° – jest to potencjał równowagowy mierzony lub obliczony dla elektrody stykającej się z roztworem elektrolitu, w którym jeden lub więcej odpowiednich jonów wykazuje aktywność równą 1.

Potencjał wewnętrzny – jest to praca potrzebna do przeniesienia z nieskończoności do wnętrza fazy jednostkowego ładunku próbnego przez naładowaną powierzchnię pokrytą warstwą dipoli

$$\Phi = \psi + \chi$$

gdzie:

ψ – jest potencjałem zewnętrznym (wielkość elektrostatyczna),

χ – jest potencjałem powierzchniowym.

Potencjał złącza galwanicznego – zob. *potencjał mieszany*.

Potencjodynamiczny (potencjokinetyczny) – technika zmiany potencjału elektrody w sposób ciągły z wcześniej założoną szybkością.

Potencjostat – instrument do automatycznego utrzymywania elektrody w elektrolicie przy stałym potencjale lub potencjale sterowalnym wobec elektrody odniesienia.

Potencjostatyczny – technika utrzymywania stałego potencjału elektrodowego.

Powlekanie galwaniczne – elektroosadzanie metalu lub stopu w zwartej formie na przedmiot będący katodą.

Powlekanie kontaktowe – proces pokrywania metalem, w którym prąd powlekania dostarczany jest poprzez oddziaływanie galwaniczne między metalem przedmiotu a drugim metalem, bez udziału zewnętrznego źródła prądu.

Powlekanie zanurzeniowe – odkładanie powłoki metalowej na metal zanurzony w ciekłym roztworze, bez pomocy zewnętrznego prądu elektrycznego; zwane także platerowaniem zanurzeniowym.

Powłoka dyfuzyjna – proces, w którym metal podstawowy lub stop jest albo (1) powlekany drugim metalem lub stopem i ogrzewany do pewnej temperatury w odpowiednim środowisku; (2) wystawiony na działanie ośrodka gazowego lub ciekłego zawierającego inny metal lub stop, powodując w ten sposób dyfuzję powłoki lub innego metalu czy stopu w metal podstawowy powodując zmiany w jego składzie lub własności powierzchni.

Powłoka konwersyjna – powłoka utworzona drogą chemiczną lub elektrochemiczną z udziałem materiału na powierzchni metalu.

Powłoki zanurzeniowe – zwane *ogniowymi*, to powłoki metalowe uzyskiwane przez zanurzenie przedmiotu w ciekłym metalu.

Ppb (*parts per billion*) – miara proporcji masy, równoważna jednej jednostce masy materiału na miliard (10^9) jednostek wagowych związku; 1 ppb jest równoważny 1 mg/kg

Ppm (*parts per million*) – miara proporcji masy, równoważna jednej jednostce masy materiału na milion (10^6) jednostek wagowych związku. 1 ppm jest równoważny 1 mg/g

Prawo Faraday'a – (1) ilość substancji rozpuszczonej lub odłożonej w czasie elektrolizy jest proporcjonalna do całkowitego przepływającego ładunku elektrycznego; (2) ilości różnych substancji rozpuszczonych lub odłożo-

nych przez przepływającą jednakową wielkość ładunku są proporcjonalne do ich równoważników wagowych.

Prąd, lub prąd elektryczny – przeniesienie ładunku elektrycznego netto w jednostce czasu.

Prąd błądzący – prąd płynący innymi ścieżkami niż obwód elektryczny.

Produkt korozji – substancja wytworzona w wyniku korozji.

Prąd galwaniczny – prąd elektryczny płynący pomiędzy metalami lub niemetalami przewodzącymi w *złaczcu galwanicznym*.

Prąd wymiany – gdy elektroda osiąga równowagę dynamiczną w roztworze, szybkość roztwarzania anodowego równoważy szybkość powlekania katodowego. Szybkość, z jaką dodatnie lub ujemne ładunki wchodzi lub opuszczają powierzchnię w danym punkcie nazywa się prądem wymiany.

Prąd wymuszony – prąd stały dostarczony z zewnętrznego zasilacza do układu elektrody w instalacji ochrony katodowej.

Produkt korozji – substancja wytworzona w wyniku korozji.

Przeciwelektroda – zob. elektroda pomocnicza.

Przepływ elektronu – ruch elektronu w obwodzie zewnętrznym łączący anodę i katodę w ogniwie korozyjnym; arbitralnie uważa się, że przepływ prądu odbywa się w kierunku przeciwnym do przepływu elektronu.

Przewodnictwo właściwe – stosunek gęstości prądu elektrycznego do pola elektrycznego w materiale.

Półogniwo – *elektroda* zanurzona w odpowiednim elektrolicie, przeznaczona do pomiaru *potencjału elektrodowego*; układ elektrochemiczny złożony przynajmniej z dwóch faz, z których jedna tzw. elektroda, jest przewodnikiem I rodzaju (elektronowym), druga zaś – przewodnikiem II rodzaju (jonowym).

Rdza – widoczny produkt korozji składający się z uwodnionego tlenku żelaza; odnosi się tylko do stopów żelaza; zob. biała rdza.

Reakcja anodowa – reakcja elektrodowa równoważna przeniesieniu ładunku elektrycznego z przewodnika elektronicznego do jonowego. Proces utleniania jest reakcją anodową. Typowym przykładem jest korozja metalu:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$$

Reakcja elektrodowa – międzyfazowa reakcja równoważna przeniesieniu ładunku między przewodnikami elektronicznym i jonowym. Zob. też reakcja anodowa, reakcja katodowa.

Reakcja katodowa – reakcja elektrodowa równoważna przeniesieniu ładunku ujemnego z przewodnika elektronowego do jonowego. Reakcja katodo-

wa jest procesem redukcji. Jako przykład w przypadku korozji: $Ox + ze^- \rightarrow Red$

- Redukcja** – reakcja, w której występuje zmniejszenie stopnia utlenienia z powodu pozyskania elektronów. Przeciwnieństwo do utleniania.
- Rekrystalizacja** – (1) tworzenie nowej struktury bez odkształceń, zwykle powstałej przez nagrzewanie; (2) zmiana z jednej struktury krystalicznej w inną poprzez nagrzewanie lub chłodzenie po przejściu temperatury krytycznej.
- Rezystancja** – opór, jaki stawia urządzenie lub materia dla przepływu prądu stałego, równy spadkowi napięcia przez element podzielony przez prąd w elemencie; zwana też oporem elektrycznym.
- Rezystancja polaryzacji** – nachylenie (dE/di) przy potencjale korozyjnym krzywej potencjał (E)/gęstość prądu (i); stosowana też do opisu metody pomiaru szybkości korozji.
- Rezystywność** – zob. rezystywność elektryczna.
- Rozpuszczalnik** – składnik ciekłego lub stałego roztworu obecny w większej lub mniejszej ilości; składnik, który rozpuszcza określoną substancję.
- Roztwór** – w chemii, jednorodna dyspersja dwu lub więcej rodzajów cząstek lub jonów. Roztwór może składać się z dowolnej kombinacji cieczy, ciał stałych, lub gazów, ale zawsze one tworzą pojedynczą fazę.
- Roztwór molalny** – stężenie roztworu wyrażone w molach roztworu/*solute* podzielone przez 1000 g rozpuszczalnika.
- Roztwór molarny** – roztwór wodny zawierający 1 mol lub gramocząsteczkę roztworu/*solute* w jednym litrze roztworu.
- Roztwór normalny** – wodny roztwór zawierający jeden gramorównoważnik aktywnego reagentu w 1 litrze roztworu.
- Roztwór stały** – pojedyncza, stała, jednorodna faza krystaliczna zawierająca dwa lub więcej związki chemiczne.
- Równanie Nernsta** – równanie, które wyraża dokładnie siłę elektromotoryczną ogniwa w funkcji aktywności produktów i reaktantów ogniwa.
- Równoważnik elektrochemiczny** – masa [g] substancji (pierwiastka lub grupy pierwiastków) wytworzonej lub zużytej (utleniona lub zredukowana) w procesie elektrolizy ze 100% wydajnością prądową podczas przepływu (jednostkowego ładunku elektrycznego) wielkości elektrycznej równej 1 F ($=96.487 \pm 1,6 C$, $1 C = 1 A s$).
- Rybie oczka** – charakterystyczne jasne/białe krystaliczne pola na powierzchni przelomu stali.

- Siła elektromotoryczna ogniwa (SEM)** – różnica potencjałów (pojawiająca się na biegunach ogniwa) w wyniku reakcji na elektrodach, których suma daje reakcję zachodzącą w ogniwie. Entalpia swobodna reakcji określa wartość SEM ogniwa.
- Standardowy potencjał elektrodowy** – odwracalny potencjał procesu elektrodowego, gdy wszystkie produkty i reakcje mają aktywność zerową w skali, której potencjał półogniwa wodorowego wynosi zero.
- Starzenie odkształceniowe** – starzenie spowodowane obróbką plastyczną na zimno.
- Surfaktant** – czynnik działający powierzchniowo; zwykle związek organiczny, którego cząsteczki zawierają grupę hydrofilową z jednej strony i lipofilową z drugiej.
- Swobodna energia Gibbsa** – funkcja termodynamiczna $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, gdzie H jest entalpią, T jest temperatura bezwzględna, a S jest entropią; zwana także energią swobodną, entalpią swobodną, lub funkcją Gibbsa.
- Szereg elektrochemiczny** – szereg, w którym metale i inne substancje wymieniane są w kolejności ich reaktywności chemicznej lub potencjałów elektrodowych, od najbardziej reaktywnych do najmniej reaktywnych. Zob. szereg Volty, lub szereg siły elektromotorycznej ...
- Szereg siły elektromotorycznej EMF** – lista pierwiastków uszeregowana zgodnie z ich standardowym potencjałem elektrodowym, gdzie metale szlachetne (złoto) mają potencjał dodatni, a metale aktywne, takie jak cynk, potencjał ujemny.
- Szereg galwaniczny** – lista metali i stopów ułożona zgodnie z ich względnym potencjałem korozyjnym w danym środowisku.
- Szkoło metaliczne** – stop mający strukturę amorficzną lub szklistą.
- Szybkość korozji** – efekt korozyjny na metalu w jednostce czasu. Szybkość korozji można wyrazić jako wzrost głębokości korozji w jednostce czasu (szybkość penetracji, np. mm/a, gdzie a – annum czyli rok) lub masy metalu przekształconego w produkty korozji na jednostkę pola powierzchni na jednostkę czasu (np. utrata masy $\text{g/m}^2/\text{rok}$). Efekt korozji może zmieniać się w czasie i nie musi być jednakowy w każdym punkcie korodującej powierzchni. Tak więc, doniesienie o szybkości korozji musi łączyć się z informacją o rodzaju korozji, zależności czasowej i miejsca powstania/pojawienia się korozji
- Środowisko** – otaczające warunki (fizyczne, chemiczne, mechaniczne), w których występuje materiał.

- Termalna siła elektromotoryczna** – siła elektromotoryczna wytwarzana w obwodzie zawierającym dwa różne metale, jeśli jedno złącze różni się od drugiego; zob. termopara.
- Terne** – stop ołowiu zawierający 3 do 15% cyny, stosowany na powłoki na stali metodą zanurzeniową na gorąco. Otrzymana powłoka jest gładka i matowa, polepsza odporność korozyjną i polepsza możliwości kształtowania, lutowania i malowania.
- Test corrodokote** – (*corrosion coating*) przyspieszony test korozji powłok galwanicznych.
- Test CASS** – (*copper-accelerated salt spray*) przyspieszony test korozji dla powłok galwanicznych i powłoki anodowej na Al (przyspieszona próba napyłania solnego *copper-accelerated salt-spray test*)
- Test mgły solnej** – przyspieszony test korozyjny, w którym próbki są wystawione na działanie rozpylonej mgły roztworu zwykle zawierającego chlorek sodu, lecz czasem modyfikowanego innymi środkami chemicznymi.
- Test wilgotności** – test korozyjny polegający na przetrzymaniu próbki przy kontrolowanym poziomie wilgotności i temperaturze. Zob. też *test we mgle solnej*.
- Trawienie** – usuwanie z powierzchni metalu tlenków na skutek reakcji chemicznej lub elektrochemicznej.
- Trawienie katodowe** – trawienie elektrolityczne, w którym przedmiot jest katodą.
- Trawienie selektywne** – korozja, w której preferencyjnie usuwany jest jeden pierwiastek ze stopu, pozostawiając resztę (często porowatą) pierwiastków, które są bardziej odporne na określone środowisko; zwane też rozwarstwieniem stopu.
- Układ korozyjny** – układ składający się z jednego lub więcej metali i części środowiska, które wpływają na korozję.
- Usuwanie zendry** – usuwanie grubej warstwy tlenku utworzonego na niektórych metalach w temperaturze otoczenia.
- Uszkodzenie radiacyjne** – termin ogólny dotyczący zmian własności materiału wynikającym z wystawienia materiału na promieniowanie jonizujące (penetrujące), takie jak promieniowanie Roentgena, promienie gamma, neutrony, promieniowanie ciężkocząsteczkowe lub w zbiornikach paliwa nuklearnego.

- Uszkodzenie wodorowe** – ogólny termin stosowany dla określenia kruchości, pęknięcia, pęcherzenia/*blistering*, oraz tworzenia wodorków, jeśli metal zostanie nawodorowany.
- Utlnianie** – (1) reakcja, w której występuje wzrost stopnia utlenienia w wyniku utraty elektronu. Odwrotność do redukcji; (2) reakcja korozji, w której korodujący metal tworzy tlenek: zwykle w odniesieniu do reakcji z gazem takim jak powietrze, zawierającym atomowy tlen.
- Utlnianie wewnętrzne** – tworzenie się izolowanych cząstek produktów korozji pod powierzchnią metalu. Występuje ono w wyniku preferencyjnego utleniania pewnych składników stopowych na skutek dyfuzji tlenu, azotu, siarki, itp.
- Utwardzanie powierzchniowe** – osadzanie metalu na powierzchni poprzez napawanie, napylenie, lub napawanie twarde, w celu zwiększenia odporności na ścieranie, erozję, zużycie, uderzenie, lub uszkodzenie kawitacyjne.
- Utwardzanie wydzielinowe** – utwardzenie spowodowane wydzieleniem składnika z przesyconego roztworu stałego; zob. też starzenie, utwardzenie starzeniowe.
- Wakanse** – nieciągłości w powłoce, takie jak porowatość, pęknięcia, przerwy, i temu podobne nieciągłości/wady, które wystawiają metal podłoża na działanie środowiska korozyjnego, które styka się z powłoką powierzchnią.
- Warstwa katodowa** – część roztworu w bezpośrednim styku z katodą w czasie elektrolizy.
- Warstwa Nernsta** – warstwa dyfuzyjna lub hipotetyczna grubość tej warstwy (grubość Nernsta) podana w teorii Nernsta. Jest ona definiowana przez: $i_d = zFD[(c_o - c)/\delta]$, gdzie i_d jest dyfuzyjną gęstością prądu granicznego, D jest współczynnikiem dyfuzji, c_o jest stężeniem przy powierzchni elektrody, δ jest grubością Nernsta (zwykle 0.5 mm w przypadku niemieszanego roztworu wodnego elektrolitów).
- Warstwa podwójna** – przestrzeń pomiędzy elektrodą i elektrolitem wytworzona przez oddziaływanie między ładunkami prowadzące do uporządkowania przeciwnie naładowanych jonów na powierzchni elektrody. Najprostszy model reprezentowany jest przez równoległy kondensator płaski.
- Wilgotność krytyczna** – wilgotność względna, powyżej której szybkość korozji atmosferycznej niektórych metali gwałtownie rośnie.

- Wilgotność względna** – stosunek, wyrażony procentowo, ilości pary wodnej obecnej w danej objętości powietrza w danej temperaturze do ilości wymaganej do nasycenia powietrza w tej temperaturze.
- Woda twarda** – woda zawierająca niektóre sole, głównie wapnia i magnezu, które tworzą nierozpuszczalny osad w zbiornikach wodnych a z mydłem tworzą wydzielenia.
- Woda miękka** – woda wolna od soli magnezu lub potasu.
- Woda zakwaszona** – wody ściekowe zawierające zużyte materiały, zwykle związki siarki.
- Współczynnik dyfuzji** – współczynnik proporcjonalności przedstawiający ilość substancji dyfundującej na pole jednostkowe na gradient stężenia jednostkowego w jednostce czasu.
- Wybłyszczacz** – czynnik lub kombinacja czynników dodanych do kąpielii elektrolitycznej w celu wytworzenia gładkiej, błyszczącej powłoki.
- Wydajność anodowa** – wydajność prądu na anodzie.
- Wydajność katodowa** – wydajność prądowa na katodzie.
- Wydajność prądowa** – stosunek elektrochemicznego równoważnika gęstości prądu dla określonej reakcji do całkowitej zastosowanej gęstości prądu.
- Wykres izokorozji** – rysunek lub wykres pokazujący stałe zachowanie korozyjne wraz ze zmianą składu roztworu i temperatury.
- Wykres potencjał-pH** – zob. wykres Pourbaix
- Wykres Pourbaix** – wykres potencjał-pH potencjału redoks korodującego układu w funkcji pH układu, przygotowany na podstawie danych termodynamicznych i równania Nernsta. Wykres przedstawia obszary, w których sam metal lub jego związki są stabilne.
- Wymiana jonowa** – wymiana jonów między cieczą i ciałem stałym, bez zasadniczych zmian strukturalnych w ciele stałym.
- Wysokotemperaturowe uszkodzenie/korozja wodorowa** – utrata wytrzymałości i plastyczności stali przez wysokotemperaturową reakcję zaabsorbowanego wodoru z węglkami w stali powodując odwęglenie i wewnętrzne pęknięcie (*fissuring*).
- Wytrzymałość zmęczeniowa** – maksymalne naprężenie, które może być zniesione bez szkody przy określonej liczbie cykli i całkowitej odwracalności stanu naprężeń po każdym cyklu, chyba, że ustalono inne warunki.
- Zabezpieczenie korozyjne** – modyfikacja układu korodującego tak, aby osłabić proces korozji.

Zakres potencjału ochronnego – zakres wartości potencjału korozyjnego, w którym dla określonego celu osiągnięta jest akceptowalna odporność korozyjna.

Zdolność krycia – zdolność roztworu do wykazywania zadowalającego odkładania powłoki przy bardzo niskiej gęstości prądu, warunek szczególnie istotny we wgłębieniach i otworach. Terminem określa się zdolność do pokrycia, a niekonieczne budowania równomiernej powłoki; zdolność rozpraszania uwzględnia jednakową grubość na kształtowej powierzchni przedmiotu.

Zdolność rozpraszania – (1) zależność między gęstością prądu w danym punkcie powierzchni a odległością od przeciwelektrody. Im większy stosunek rezystywności powierzchni wykazany przez reakcję elektrodową do rezystywności objętościowej elektrolitu, tym lepsza wgłębność procesu; (2) zdolność kąpieli galwanicznej do wytworzenia równomiernego rozdziału metalu na nieregularnie ukształtowanej katodzie. Por. ze zdolnością krycia.

Złącze galwaniczne – para różnych przewodników, zwykle metali, w kontakcie elektrycznym.

Zmatowienie – zmiana koloru powierzchni metalu spowodowana utworzeniem cienkiej warstwy produktów korozji.

Zmęczenie korozyjne – proces, w którym metal pęka przedwcześnie w warunkach równoczesnego oddziaływania korozji i obciążenia cyklicznego w dolnych granicach naprężeń lub przy mniejszej liczbie cykli niż w przypadku nieobecności środowiska korozyjnego.

Zubożenie stopu/*dealloying* – korozja selektywna jednego lub więcej składników stopu (zwane także trawieniem selektywnym lub *parting*'iem). Zob. też – odwęglenie, odkobaltowanie, odniklowanie, odcynkowanie, lub korozja grafityczna.

Związek koordynacyjny – związek centralnego atomu lub jonu z grupą jonów lub cząstek go otaczających, zwany też związkiem kompleksowym (zob. też związki chelatowe, koordynowane, i ligandy).

1. PRZEDMIOT ELEKTROCHEMII POWIERZCHNI

Rozwój elektrochemii datuje się od ponad dwu stuleci. W swym tradycyjnym ujęciu, dyscyplinę tę można zdefiniować jako chemię fizyczną równowag i procesów występujących w cieczach zawierających cząstki naładowane elektrycznie, a także na powierzchniach oddzielających ciecze od innych faz. Elektrochemia jest zatem częścią chemii fizycznej i dotyczy procesów elektrodowych. Ta druga część definicji chemii fizycznej daje początek elektrochemii.

W sensie matematycznym, powierzchnia jest tworem płaskim o zerowej grubości. Powierzchnia fizyczna jest zwykle tworem trójwymiarowym. W zależności od potrzeb, w modelowaniu powierzchni rzeczywistych będzie to twór dwu- lub trójwymiarowy. Dyscyplina zwana elektrochemią powierzchni koncentruje się na granicy faz, z których jedna jest najczęściej fazą stałą (ciała stałe, metale, niemetale, półprzewodniki), natomiast druga — otoczeniem, rozumianym jako roztwór elektrolitu, ciecz albo gaz o określonym ciśnieniu,

z wyłączeniem próżni, jako przypadku szczególnego. Przypadek z próżnią jest na tyle różny oraz istotny, że zajmuje się nią inżynieria powierzchni, w szczególności zaś techniki próżniowe, takie jak CVD (*Chemical Vapour Deposition*), PVD (*Physical Vapour Deposition*), itd.

Współczesna elektrochemia, której gwałtowny rozwój obserwuje się w ostatnim trzydziestoleciu, a dotycząca w szczególności powierzchni, wychodzi znacznie poza tradycyjnie pojmowaną granicę faz elektroda/elektrolit na zagadnienia stabilności materiałów, praktyczne problemy związane z konwersją elektrochemiczną, zagadnienia wytwarzania i magazynowania energii, fotoelektrochemię, organoelektrochemię, bioelektrochemię, czy elektrochemię skierowaną na inżynierię środowiska. Wymieniony na końcu aspekt, związany jest z otaczającym nas światem i dotyczy w szczególności "energetyzowania" środowiska ($C+O_2 \rightarrow CO_2+\text{ciepło}$), obserwowanego w zastraszającym tempie na przestrzeni XX wieku.

Pewne elementy elektrochemii powierzchni powinny zainteresować także studentów wydziałów mechanicznych, elektroniki, czy w szczególności

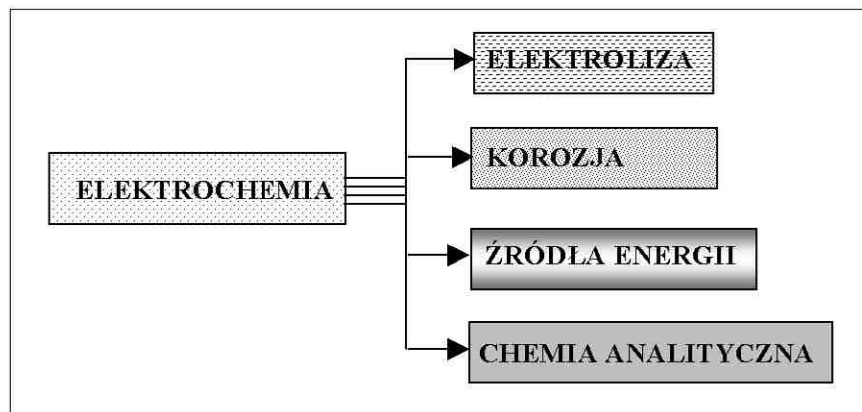
inżynierii materiałowej. Współczesna literatura elektrochemiczna skierowana jest głównie na kierunki fizykochemiczne, chemię fizyczną i analityczną, czy elektrochemię. Dla współczesnego studenta bądź inżyniera z kierunku inżynieria produkcji, mechanika, czy inżyniera elektronika, znajomość wybranych zagadnień elektrochemii powierzchni staje się konieczna dla prawidłowego projektowania i planowania procesów technologicznych, nadzorowania pracy poszczególnych układów i systemów wytwarzania, oraz dla lepszego zrozumienia zjawisk będących przyczyną nadmiernego czy przedwczesnego zużycia lub uszkodzenia elementu. Przy tworzeniu książkowej postaci określonej wiedzy istnieje niebezpieczeństwo pominięcia wielu istotnych zagadnień w wyborze problematyki z dziedziny tak szerokiej jak elektrochemia powierzchni. Stąd też przy wyborze tematyki do opracowania książkowego Autor kierował się możliwością zastosowania wiedzy w codziennej praktyce inżynierskiej i przemysłowej.

O tym, że elektrochemia jest nauką przyszłości świadczy następujący przykład. Jedną z podstawowych koncepcji i fundamentalnych idei w elektrochemii jest potencjał ładunku zerowego E_z . Pierwsze prace z tego zakresu powstawały na początku XX wieku. Frumkin rozwinął ideę potencjału ładunku zerowego, ale do chwili obecnej wieloznacznym pozostaje znaczenie "ładunku", ze względu na możliwość (lub niemożność) pełnego spolaryzowania powierzchni elektrody. Zagadnienie to wydaje się stosunkowo proste, a otrzymywane wyniki jednoznaczne, jeżeli dotyczą powierzchni ciekłych metali, takich jak np. rtęć (w warunkach normalnych). Problemy narastają, gdy elektrodą jest ciało stałe, takie jak metal, stop, półprzewodnik, czy wreszcie izolator.

Powierzchnia metali po różnych obróbkach pozostaje w stanie nie zrównoważonym, występują liczne zakłócenia w sieci, zróżnicowanie wewnątrz materiału i w jego warstwie wierzchniej jest powodem niestabilności energetycznej powierzchni, która stykając się poza tym z otoczeniem może adsorbować cząstki, te z kolei mogą ulegać chemisorpcji, itp. Oddziaływania zewnętrzne w postaci np. prądu elektrycznego na powierzchnię takiego metalu powodują zasadniczą dekompozycję układu oraz zmianę właściwości i parametrów samej powierzchni. Przyłożenie pewnego potencjału elektrycznego może być w odpowiedni sposób wykorzystywane, od polepszenia warunków obróbki metali, poprzez przeróbkę i produkcję różnych środków — od spożywczych po chemiczne. Okazuje się, że nawet w geologii, analiza pękania materiałów i skał może być wykorzystywana do przewidywania zjawisk przyrodniczych, jakimi są np. trzęsienia ziemi.

1.1. Podstawowe zainteresowania i podział elektrochemii

W syntetycznym ujęciu, główne zainteresowania dziedziny elektrochemii można podzielić na cztery grupy: (1) elektroliza, (2) korozja, (3) źródła energii elektrycznej, oraz (4) chemia analityczna (rys. 1.1).



Rys. 1.1. Zainteresowania elektrochemii

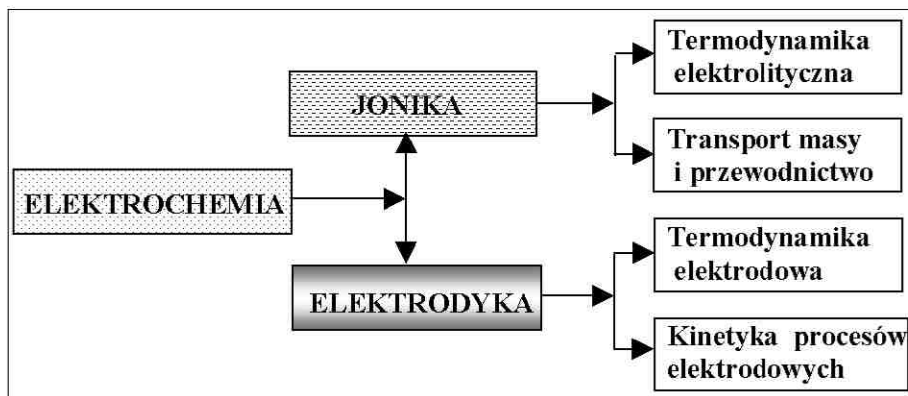
Fig. 1.1. Electrochemistry interests

Do istotnych elementów elektrochemii zaliczyć można:

- roztwór elektrolitu pozwalający na przewodnictwo jonowe
- metalowe przewodniki jako elektrody przewodzące elektrony, oraz
- międzyfaza metal/roztwór.

Prąd elektryczny płynący w postaci elektronów w metalowym przewodniku, po przejściu przez granicę faz metal/roztwór, zmienia swoją postać na jony, które są nośnikami ładunku elektrycznego w roztworze. W efekcie na granicy faz metal/roztwór ma miejsce reakcja elektrochemiczna. Będzie to reakcja redukcji, kiedy poruszający się jon otrzymuje elektrony, lub reakcja utleniania, gdy cząstka chemiczna traci elektrony. Zjawiskami redukcji i utleniania cząstek zajmuje się część elektrochemii zwana *elektrodyką* (rys. 1.2). W warunkach przemysłowych elektrodyka dotyczy procesów, gdzie uwalniana jest energia – elektrochemiczne źródła energii – lub zużywana energia elektryczna – procesy produkcji cynku, aluminium, chloru, itp.

Druga część elektrochemii koncentruje się na jonach w roztworze i nazywa się *joniką*. Jonika obejmuje dwie grupy zagadnień, jakimi są:



Rys. 1.2. Podział elektrochemii

Fig. 1.2. Electrochemistry divisions

- (1) badania elektrolitów oraz zachowanie się jonów w warunkach oddziaływania sił kulombowskich; z badań tych wynika np. koncepcja przyjęcia wykładnika jonów wodorowych pH, oraz
- (2) ruch jonów pod wpływem pola elektrycznego, lub przewodnictwo elektrolityczne; w warunkach elektrolizy przemysłowej duże znaczenie ma opór stawiany przepływającemu prądowi elektrycznemu.

Zrozumienie zjawisk i procesów elektrochemicznych z zakresu elektrodyki jak i joniki może odbywać się poprzez opis fenomenologiczny jak i badania doświadczalne. Zagadnienia elektrochemii mogą być dyskutowane z punktu widzenia termodynamiki oraz kinetyki procesów.

Termodynamika bada, które przekształcenia są możliwe w określonych warunkach ciśnienia, temperatury i otaczającego środowiska, jak również minimalną energię niezbędną do tych przekształceń. Umożliwia zatem określenie, np. czy w założonych warunkach będzie zachodził proces korozyjny, czy też nie.

Kinetyka dotyczy szybkości procesów elektrochemicznych. We wspomnianym przykładzie można więc określić, jak szybko będzie postępował rozpatrywany proces korozyjny. Innym przykładem użyteczności kinetyki będzie np. określenie ilości niezbędnej energii dla uzyskania określonej szybkości procesu produkcyjnego (elektrolitycznego aluminium), albo żądanej grubości powłoki galwanicznej.

1.2. Zakres elektrochemii powierzchni

W przeprowadzonej, bardzo pobieżnie i w sposób dalece niekompletny, analizie problemów związanych z granicą faz widać, jak duże znaczenie przywiązywać należy do zrozumienia zjawisk podstawowych, będących domeną elektrochemii powierzchni. W proponowanym przez Autora, niniejszym wydaniu książki *Elektrochemia Powierzchni* zostały zawarte zagadnienia podstawowe, rozwiązania praktyczne i wybrane metody badawcze powierzchni. Całość ujęto w dziesięciu rozdziałach. Po przedstawieniu przedmiotu elektrochemii w rozdziale pierwszym, rozdział drugi poświęcono termodynamice powierzchni w ujęciu modelowym, aby przejść do omówienia powierzchni rzeczywistej metali i stopów w ujęciu energetycznym. Rozdział drugi kończy się omówieniem zagadnień związanych z energią powierzchniową.

W rozdziale trzecim rozpatrywane są zagadnienia adsorpcji, problemy badania czystości powierzchni i praktyczne metody jej oceny. Podano wykorzystanie niektórych cieczy do szybkiej oceny czystości powierzchni. Rozdział trzeci zamyka przegląd technik badawczych dotyczących oceny powierzchni. W rozdziale czwartym omówiono efekty Rebintera i Roscoe, problemy polaryzacji oraz tryboelektrochemii i wstępne badania nanotrybologiczne z kontrolą elektrochemiczną. W dalszej części książki, w rozdziale piątym, podano równanie Nernsta oraz przedstawiono potencjały elektrochemiczne. Podano m.in. porównanie skali elektrochemicznej (w woltach względem standardowej elektrody wodorowej) ze skalą fizyczną (w elektronowoltach), wprowadzając pojęcie potencjału absolutnego. Przedstawiono ważniejsze elektrody odniesienia i na końcu szereg elektrochemiczny metali w stanie aktywnym oraz szereg galwaniczny metali i stopów technicznych.

Rozdział szósty poświęcono granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu oraz krzywej elektrokapilarnej. Następnie omówiono zagadnienia potencjału ładunku zerowego i metody jego oceny. Omówiono strukturę i modele granicy faz, oraz wpływ różnych czynników na przebieg krzywej elektrokapilarnej.

W rozdziale siódmym przedstawiono podstawy procesów elektrodowych. Przeanalizowano szybkość i stałe reakcji przejścia i procesy elektrodowe wodoru. Wprowadzono schematy zastępcze warstwy podwójnej oraz przedstawiono zagadnienia polaryzacji elektrod. W szczególności zajęto się polaryzacją anodową wprowadzając podstawowe informacje z zakresu polerowania elektrochemicznego. Dokładne przedstawienie zagadnień polerowania elektrolitycznego podano w innej pracy Autora [xxx]. W niniejszej książce zaprezentowano nową obiecującą metodę magnetoelektropolerowania, podano niektóre wyniki

doświadczeń, oraz zagadnienia związane z obróbką biomateriałów metalowych w kontekście ich bio- i hemokompatybilności.

Rozdział ósmy dotyczy stabilności fizykochemicznej materiałów. Analizie poddano różnorodne problemy i zagadnienia związane z korozją, mechanizmy roztwarzania metali w różnych środowiskach, zagadnienia pasywacji i depasywacji metali i stopów. W rozdziale tym przedstawiono podział i rodzaje korozji metali i stopów. Przeanalizowano zagadnienia korozji wysokotemperaturowej oraz problemy korozji w roztworach elektrolitów. Podano teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji, wybrane wykresy termodynamiczne Pourbaix jak i wykresy kinetyczne Evans'a-Hoar'a. Szczególną uwagę poświęcono mechanizmom korozji żelaza i stali, warunkom pasywacji i ochrony elektrochemicznej. Podano szereg pasywacyjny metali oraz mechanizmy depasywacji. Następnie omówiono inhibitory korozji, pewne aspekty uszkodzenia wodorowego metali i w końcu zagadnienia korozji biologicznej. Przedstawiono znaczenie metod badania korozji, w tym w szczególności metody impedancji elektrochemicznej (omówienie tej metody przedstawiono w rozdziale 10) oraz metod potencjodynamicznych oceny zmian korozyjnych na podstawie krzywych polaryzacji anodowej. Właśnie te metody badania korozji rozwijane są na szeroką skalę w ostatnich latach.

Rozdział dziewiąty dotyczy konwersji elektrochemicznej, sposobów wytwarzania i magazynowania energii, oraz budowy niektórych ogniw. Niektórzy z potencjalnych recenzentów poddawali w wątpliwość potrzebę zamieszczenia tego materiału w niniejszej książce. Jeżeli wziąć jednak pod uwagę, że książka ma służyć także studentom o kierunku *budowa i eksploatacja samochodów*, to oczywista wydaje się celowość włączenia tego rozdziału do książki. Rozdział ten rozpoczyna się od omówienia tradycyjnych ogniw i akumulatorów energii elektrycznej ze szczególnym uwzględnieniem akumulatorów stosowanych w pojazdach samochodowych. Dalej w rozdziale tym omówiono ogniwa foto-woltaiczne i zasady wykorzystania energii świetlnej w procesach fotoelektrochemicznych. Następnie omówiono podział i budowę ogniw paliwowych, zagadnienia magazynowania energii.

Rozdział dziesiąty i ostatni poświęcono aparaturze i technikom badawczym, stosowanym w elektrochemii w zastosowaniu do inżynierii powierzchni. Są to techniki stosowane do badań kinetyki procesów elektrochemicznych, metody badań *in situ*, oraz szeroki zestaw metod i aparatury do badań *ex situ*. Inny niezależny podział dotyczy technik obrazowych i technik próbkowych. Książkę zamyka spis ważniejszych pozycji literaturowych, z których korzystano przy niniejszym opracowaniu.

Współczesna literatura z dziedziny elektrochemii powierzchni obejmuje pewną liczbę podręczników, szereg monografii oraz ogromną i wciąż rosnącą liczbę prac oryginalnych publikowanych w materiałach konferencyjnych jak również w specjalistycznych czasopismach elektrochemicznych, spośród których warto wymienić takie periodyki jak np. *Electrochimica Acta*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Surface Electrochemistry*, *Journal of the Electrochemical Society*, *Journal of Applied Electrochemistry*, *Journal of the Electrochemical Society of Japan*, *Bulletin of Electrochemistry*, *Corrosion*, oraz *Elektrochimiya*. Spośród autorów podręczników, wymienić należy przetłumaczone na język polski prace S. Glastonea z 1956 roku, G. Kortüma

z roku 1970, czy obcojęzyczne prace D.A. McInnesa — 1961, J.O'M. Bockrisa i A.K.N. Reddy'ego — 1974; prace Pourbaix'a, Wranglena, Uhlig'a, E. Gileadi'ego i in., Barda i Faulknera, J.W. Dini'ego, Conway'a, Tobiasa, Parsonsa, Trasatti'ego, i in., oraz przynajmniej kilku autorów rosyjskojęzycznych — prace B.B. Damaskina, O.A. Petrijego, L.I. Antropova, czy V.S. Bagockiego.

Z wydawnictw polskich bardzo cenne są prace/książki Z. Galusa (wydane także w j. ang.), A. Cygańskiego, A. Staronki, i W. Ufnalskiego. Z nowszych wydań podręcznikowych na szczególną uwagę zasługuje ponad 1000-stronicowa praca J.O'M. Bockrisa i S.U.M. Khana *Surface Electrochemistry - A Molecular Level Approach* (1993).

Do badań elektrochemicznych nawiązują coraz częściej badacze nie stosujący dotychczas metod z zakresu elektrochemii, jak chociażby trybolodzy. Przykładem mogą być badania prowadzone w latach 1990-tych w Szwajcarskim Centrum Mikrotechniki i Elektroniki w Neuchâtel. Publikacje z zakresu *Elektrochemii Powierzchni* również ukazują się obecnie w czasopismach takich jak *TRIBOLOGY LETTERS*. Bardzo wnikliwym badaniom elektrochemicznym poddawane są biomateriały (stal 316L vm, Nitinol™, tantal), stosowane na narzędzia, przyrządy chirurgiczne, stenty, itp. Świadczy to o potrzebie znajomości metod badań elektrochemicznych, które stają się coraz bardziej interdyscyplinarne. Autor niniejszego opracowania książkowego chciałby podkreślić znaczenie interdyscyplinarnego podejścia do zagadnień elektrochemii ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb inżynierii powierzchni.

1.3. Etapy rozwoju w historii elektrochemii

Poniżej w historycznym ujęciu przedstawiono wybrane, znaczące wydarzenia w dziedzinie elektrochemii.

- 1791 L. Galvani: „elektryczność zwierzęca”, pierwszy eksperyment elektrochemiczny
- 1797-1800 A. v. Humboldt, A. Volta: pierwsze ogniwo galwaniczne
- 1800-1803 A. Carlisle, W. Nicholson, H. Davy: elektroliza wody
- 1809 J.Th.v. Grotthuss: elementarny mechanizm przepływu prądu przez elektrolity
- 1809 F. Reuss: odkrycie zjawisk elektroosmozy i elektroforezy
- 1833-1834 M. Faraday: podczas elektrolizy w roztworze są obecne jony; jony warunkują przewodnictwo elektrolitów; równoważność między przemianą na elektrodzie a przepływającą ilością elektryczności
- 1835 Schoenbein, M. Faraday: odkrycie pasywacji metali
- 1836 J.F. Daniell: ogniwo $(-)\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_{4(\text{w})} \mid \text{CuSO}_{4(\text{w})} \mid \text{Cu} \mid (+)$
- 1839 M. Faraday: wytwarzaniu energii elektrycznej przez ogniwo galwaniczne towarzyszy zawsze przemiana chemiczna
- 1847 H.L.F. Helmholtz: sformułowanie I zasady termodynamiki
- 1850 R.J.F. Clausius: sformułowanie II zasady termodynamiki, wprowadzenie pojęcia entropii
- 1859 G. Planté: konstrukcja kwasowego akumulatora ołowiowego (stosowany od 160 lat)
- 1861 G. Quincke: odkrycie potencjału przepływu
- 1865 A.E. Fick: prawa dyfuzji
- 1868 G. Leclanche: ogniwo $(-)\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{w})} \mid \text{MnO}_{2(\text{s})} \mid \text{C} \mid (+)$; jego modyfikacja tzw. ogniwo suche (Gassner, 1888) jest nadal najpopularniejszym typem baterii
- 1875 G. Lippmann: podstawowe równanie krzywej elektrokapilarnej
- 1875-1882 J.W. Gibbs, H.L.F. Helmholtz: związek entalpii swobodnej przemiany z SEM ogniwa ($\Delta G = -zFE$); podstawowa zależność opisu termodynamicznego ogniw odwracalnych
- 1879 H.L.F. Helmholtz: teoria zwartej/sztywnej warstwy podwójnej i pierwszy model elektrycznej warstwy podwójnej
- 1887 S. Arrhenius: teoria dysocjacji elektrolitycznej
- 1888-1890 W. Nernst i M. Planck: model teoretyczny potencjału dyfuzyjnego
- 1893-1896 W.F. Oswald, M. Le Blanc: termodynamika ogniw galwanicznych
- 1900 T.A. Edison: akumulator żelazoniklowy, tzw. *zasadowy*, nadal używany

- 1900 H.J.S. Sand: teoria elektrolizy przy stałym natężeniu prądu
1900 Równanie Nernst'a
1903 G. Gouy: adsorpcja substancji organicznych na elektrodzie
1903 W. Whitney: początki elektrochemicznej teorii korozji metali
1904 W.H. Nernst: prąd graniczny dyfuzyjny; warstwa dyfuzyjna Nernst'a
w dyfuzji konwekcyjnej
1905 J. Tafel: nadnapięcie wodoru, mechanizm rekombinacji w procesie
wydzielania wodoru
1906 W. Nernst: sformułowanie III zasady termodynamiki
1909 S.P.L. Sørensen: wykładnik jonów wodorowych, pH
1910 G. Gouy, D.L. Chapman: teoria rozmytej elektrycznej warstwy pod-
wójnej
1923 N.J. Brønsted: teoria kwasów i zasad
1923 P.J. Debye, E. Hückel: teoria mocnych elektrolitów, ich pełna dyso-
cjacja
1924 O. Stern: specyficzna adsorpcja na elektrodzie
1924 J.A.V. Butler: kinetyczna teoria potencjału elektrodowego
1925 USA anodowanie aluminium
1928 A.N. Frumkin, A. Gorodecka: teoria potencjału ładunku zerowego
1930 M. Volmer, T. Erdey-Grúz: teoria etapu wymiany ładunku (reakcji
przejścia)
1933 A.N. Frumkin: wpływ elektrycznej warstwy podwójnej na reakcję
przejścia
1935 M.A. Proskurin, A.N. Frumkin: teoria pojemności różniczkowej elek-
trycznej warstwy podwójnej
1940 P. Dolin, B. Erszler, A.N. Frumkin: prąd wymiany
1945 D.C. Grahame: połączenie teorii warstwy sztywnej/zwartej i rozmytej
elektrycznej warstwy podwójnej
1945 M. Pourbaix: obrona pracy doktorskiej - początek graficznej termo-
dynamicznej analizy warunków korozji i odporności metali [diagramy
Pourbaix $E = f(\text{pH})$]
1946 W.G. Lewicz: teoria dyfuzji konwekcyjnej
1946 B. Erszler: teoria specyficznej adsorpcji jonów
1961-1969 E. Pungor, W. Simon, M. Frant, J.W. Ross: elektrody jonose-
lektywne
1965 A.N. Frumkin: termodynamika powierzchni układów odwracalnych
1965 USA - ogniwo paliwowe w przestrzeni kosmicznej (Gemini)

- 1967 USA - General Motors demonstruje samochód elektryczny zasilany ogniwem paliwowym (*Electrovan*, 160 kW, 120 km/h, zasięg 200 km)
- 1977 USA - rozpoczęcie budowy siłowni 4,5 MW opartej na ogniwach paliwowych z kwasem ortofosforowym
- 1980 seryjna produkcja ogniw pierwotnych z anodą litową.

2. TERMODYNAMIKA POWIERZCHNI

2.1. Wstęp

Powierzchnia ciała stałego występuje w określonym układzie rzeczywistym. Zmianę stanu energetycznego powierzchni opisuje się za pomocą parametrów zmiennych niezależnych. W zależności od sposobów przekazywania energii do układu lub przez układ do otoczenia, zmianę entalpii swobodnej, zwanej także energią Gibbsa G , można zapisać jako [162]:

$$dG = -SdT + VdP + Qd\psi + BdM + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA + \dots$$

(2.1)

gdzie:

S – entropia,

T – temperatura,

V – objętość,

P – ciśnienie,

Q – ładunek elektryczny,

ψ – potencjał elektryczny,

B – indukcja magnetyczna,

M – potencjał magnetyczny,

μ_i – potencjał chemiczny składnika i ,

n_i – ilość składnika i (mol),

σ – napięcie powierzchniowe,

A – pole powierzchni.

Pierwszy wyraz równania (2.1) dotyczy transportu ciepła, drugi – pracy objętościowej, trzeci – pracy elektrycznej, czwarty – związany jest z pracą magnetyczną, piąty – opisuje zmianę energii, gdy skład układu ulega zmianie, a szósty – gdy powierzchnia układu zmienia się w procesie kondensacji lub dyspersji/rozdrabniania. Wymienione zmiany przelicza się na jednostkę powierzchni.

Układ opisany równaniem (2.1) może w różny sposób zmieniać swój stan energetyczny, pochłaniając energię – zmiana ma znak plus, lub przekazując energię do otoczenia – wówczas zmiana ma znak minus.

Badania Gibbsa doprowadziły do stwierdzenia, że praca potrzebna do utworzenia jednostkowego pola powierzchni na drodze przełomu różni się od pracy niezbędnej do utworzenia takiej jednostkowej powierzchni przez rozciąganie. Należałoby zatem najpierw podać równania, które będą użyte do opisu powierzchni ciała stałego/metalu [1-8, 19-22, 162, 209, 224].

Poza nielicznymi wyjątkami, powierzchnia ciał stałych nie jest płaska ani gładka. Iloczyn długości i szerokości prostokątnego fragmentu powierzchni A nie jest nigdy taki jak pole powierzchni rzeczywistej A_r , wyznaczonej przez wgłębienia i wzniesienia, określane jako chropowatości w obrębie tego prostokąta. Jeśli chropowatość powierzchni jest duża, wówczas pole geometryczne rozważanej powierzchni jest znacznie mniejsze niż pole rzeczywiste. Jest więc mało prawdopodobne, aby powierzchnia taka była w stanie równowagi.

2.2. Model granicy faz ciała stałe-otoczenie

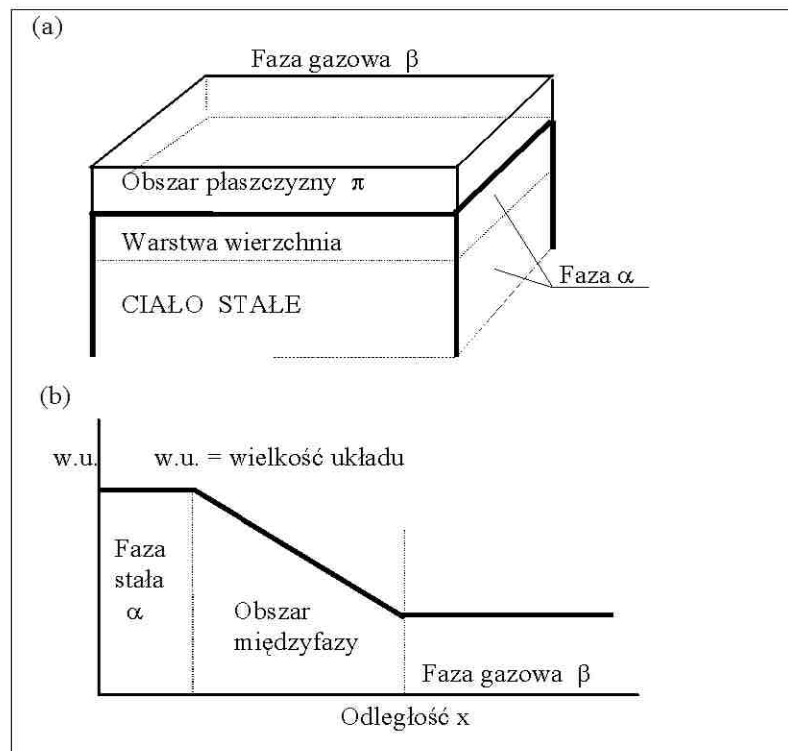
Powierzchnia nie występuje w izolacji. W układzie dwufazowym można wyróżnić obszar międzyfazowy, o cechach odrębnych od ciała stałego, oddzielającej ją od fazy ciekłej lub gazowej. Wyróżnia się powierzchnie zewnętrzne i wewnętrzne. Powierzchnie zewnętrzne występują w układach ciecz-gaz, ciecz-para, ciało stałe-para, czy ciało stałe-próżnia. Ostatni przypadek można nieraz zakwestionować, gdy występują własne pary danego ciała stałego (metal). W praktyce wiadomo jednak, że np. wolfram ma tak niskie ciśnienie pary w temperaturze pokojowej, że można uważać ten przypadek za prawdziwy.

Modelowe przedstawienie granicy faz oraz właściwości układu ciała stałe-otoczenie pokazano na rys. 2.1 [162, 209, 224].

Właściwa energia powierzchniowa Helmholtz'a a_π zdefiniowana jest jako iloraz

$$a_\pi = H_\pi / A \quad (2.2)$$

przy czym symbolem H_π oznaczono energię Helmholtz'a, a A jest wielkością pola powierzchni.



Rys. 2.1. Granica faz ciało stałe-otoczenie (a) oraz zmiana właściwości układu na granicy faz (b), wg [162, 209, 224]

Fig. 2.1. Solid-environment interface (a) and change in system properties on the phase borders (b), acc. to [162, 209, 224]

2.3. Odkształcenia powierzchni

Jeśli naruszy się powierzchnię cieczy, stan równowagi uzyskuje się niemal natychmiast. Ilość cząstek w obszarze powierzchni uległa zmianie, ale nie uległo zmianie pole ich powierzchni. W tym przypadku mówi się o odkształceniu plastycznym powierzchni, a odpowiada ono zmianie pola powierzchni przypadającej na pole jednostkowe; takie odkształcenie plastyczne powstaje również w metalu w pobliżu jego temperatury topnienia. Dla metalu, którego temperatura jest znacznie niższa od punktu topnienia, odkształcenie powierzchni może być wynikiem zmiany pola, którego nie można przyporządkować migracji atomów do i z powierzchni. Jeśli zakłócenie powodujące odkształcenie powierzchni trwa i postępuje a liczba cząstek pozostających w obszarze powierzchni jest stała, chociaż pole zajmowane przez każdą cząstkę

różni się od przypadku bez zakłóceń, wówczas takie odkształcenie powierzchni nazywa się sprężystym.

Jeśli usunąć naprężenie powodujące odkształcenie plastyczne, wówczas stan początkowy uzyskuje się poprzez zmianę liczby cząstek na powierzchni, podczas gdy po usunięciu naprężeń sprężystych pole zajmowane przez każdą cząsteczkę powraca do stanu pierwotnego bez żadnej migracji cząstek. Można więc zauważyć, że praca jednostkowa na utworzenie nowej powierzchni w warunkach odkształcenia plastycznego jest niezależna od pola tej nowej powierzchni. W warunkach odkształcenia sprężystego praca jednostkowa jest funkcją utworzonego pola powierzchni, ponieważ im większe jest nowo utworzone pole, tym większe odchylenie od równowagi w rozmieszczeniu sieci międzymolekularnej na powierzchni.

W niektórych pracach od pewnego czasu proponuje się [43, 77] przyjęcie do rozważań odkształceń plastycznych oraz sprężystych jako przypadków skrajnych odkształcenia uogólnionego, w podobny sposób jak traktuje się wiązania jonowe i kowalentne jako graniczne przypadki rozdziału elektronu pomiędzy parami atomów.

2.4. Rozciąganie i pękanie/lupanie

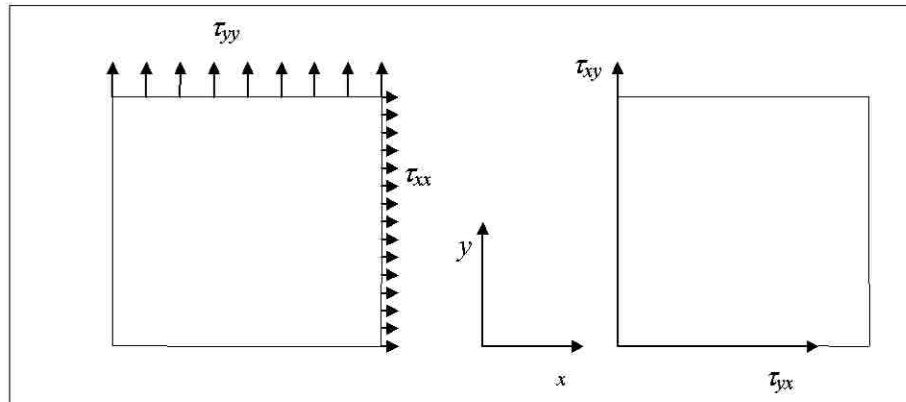
Praca potrzebna na powiększenie powierzchni przez rozciąganie w przypadku płynu jest równa pracy niezbędnej do wzrostu powierzchni. Nie ma takiej równości jeśli wziąć pod uwagę ciało stałe/metal. Napięcie powierzchniowe powstałe w wyniku rozciągania może mieć różne wartości w różnych kierunkach a więc nie może być identyfikowane z pracą σ niezbędną na utworzenie jednostkowej powierzchni w procesie odwracalnym.

Praca potrzebna na utworzenie nowej jednostkowej powierzchni, σ jest wielkością skalarną, i nazywa się ją czasem pracą powierzchniową, właściwą pracą powierzchniową, energią powierzchniową, swobodną energią powierzchniową, lub napięciem powierzchniowym.

Analogiczna wielkość, która odnosi się do sytuacji rozciągania, ma naturę tensorową i nazywa się naprężeniem powierzchniowym Υ . Tak więc, w przypadku cieczy, gdzie "rozciąganie" przy niskich szybkościach odkształceń nie różni się od "pękania", wielkości σ i Υ są identyczne, rozumiane jako "napięcie powierzchniowe".

2.5. Naprężenie powierzchniowe Υ_{xy}

Naprężenie powierzchniowe jest pracą odwracalną wymaganą do utworzenia jednostkowego pola nowej powierzchni przez rozciąganie z naprężeniem liniowym, lub siłą na jednostkę długości (rys. 2.2) działającą w kierunku y na krawędzi normalnej do kierunku x w płaszczyźnie powierzchni w stałych warunkach: temperatury T , pola elektrycznego E , oraz potencjału chemicznego μ .



Rys. 2.2. Ilustracja naprężeń τ działających na powierzchni ciała

Fig. 2.2. Stresses τ acting on the body surface

Rysunek 2.2 wyjaśnia naturę tensorową naprężeń Υ_{xy} . W przypadku izotropii ciała stałego/ metalu, znikają kierunkowe zależności i naprężenie powierzchniowe przyjmuje postać Υ , jako połowa sumy składowych diagonalnych tensora naprężeń powierzchniowych.

2.6. Uogólniony parametr powierzchni γ^s

Uogólniony parametr powierzchni γ^s jest wielkością tensorową, odnoszącą się do uogólnionego przypadku plastycznej jak i sprężystej zmiany pola powierzchni. Uogólniony parametr powierzchni można zdefiniować w funkcji pracy powierzchniowej σ i naprężenia powierzchniowego Υ jako

$$\gamma^s = (d\varepsilon_p/d\varepsilon_{tot})\sigma + (d\varepsilon_e/d\varepsilon_{tot})\Upsilon \quad (2.3)$$

gdzie: $d\varepsilon_p$ i $d\varepsilon_e$ są odpowiednio udziałami plastycznym i sprężystym odkształcenia całkowitego $d\varepsilon_{tot}$.

W dalszej części pracy parametr ten nazywany jest energią powierzchniową.

2.7. Efektywna energia powierzchniowa pęknięcia i moduł sprężystości powierzchniowej

Energia ta odnosi się do sytuacji inicjacji pęknięcia jak i propagacji przełomu. Takie pęknięcie może być zainicjowane poprzez ostrze skrawające, rozciąganie próbki na rozciągarec lub w inny analogiczny sposób. Można zmierzyć pracę potrzebną do propagacji pęknięcia i przedstawić ją jako:

- (1) pracę potrzebną do utworzenia dwu nowych powierzchni, gdzie wymagana jest energia σ na jednostkę powierzchni, oraz
- (2) pracę odkształcenia plastycznego.

Tak więc, efektywna energia pęknięcia powierzchniowego γ_{ef} zużyta w tym eksperymencie będzie znacznie większa niż σ .

Z równania Shuttlewortha [162, 221, 224], zakładając różniczkę pola odkształcenia plastycznego $(dA)_e = d \ln A$, otrzymuje się:

$$\Upsilon = \sigma + d\sigma/(dA)_e = \sigma + d\sigma/d \ln A = \sigma + E_\pi \quad (2.4)$$

wielkość $d\sigma/d \ln A \equiv E_\pi$ jest powierzchniowym modulem sprężystości i opisuje zmiany sprężyste na powierzchni. Wielkość E_π jest czasami nazywana sprężystością Gibbsa.

2.8. Równanie Gibbsa-Duhema dla powierzchni

Z pierwszego i drugiego prawa termodynamiki, przy pominięciu wpływów magnetycznych i grawitacji wynika, że [19-22]

$$dU = TdS + \sum \mu_i dn_i + EdQ - PdV \quad (2.5)$$

gdzie:

- U – wewnętrzna energia całego układu
- T – temperatura
- S – entropia całego układu
- μ_i – potencjał chemiczny i -tej cząstki
- n_i – ilość substancji i -tej
- E – pole elektryczne

Q – ładunek elektryczny całego układu

P – ciśnienie hydrostatyczne

V – objętość całego układu

a po scałkowaniu (2.5)

$$U = TS + \sum \mu_i n_i + EQ - PV$$

(2.6)

W warunkach stałego pola elektrycznego E uzyskuje się równanie

$$\sum n_i d\mu_i = VdP - SdT$$

(2.7)

które jest normalną postacią równania Gibbsa-Duhema. Po uwzględnieniu wcześniej podanych zależności otrzymuje się:

$$0 = s_\pi dT + \sum \Gamma_i d\mu_i + q_\pi dE + \sigma d\varepsilon_{tot} + d\sigma - \gamma^\beta d\varepsilon_{tot}$$

(2.8)

gdzie:

s_π – jest powierzchniową entropią,

Γ_i – powierzchniowa ilość cząstek i -tych,

q_π – ładunek powierzchniowy.

Podstawiając ładunek powierzchniowy

$$q_\pi = (Q - Q_\alpha - Q_\beta)/A \quad (2.9)$$

oraz

$$d\varepsilon_{tot} = d\varepsilon_p + d\varepsilon_e$$

(2.10)

do równania (2.8) otrzymuje się

$$0 = s_\pi dT + \sum \Gamma_i d\mu_i + q_\pi dE + d\sigma + (\sigma - \Upsilon)d\varepsilon_e$$

(2.11).

Jest to najbardziej rozwinięta forma równania Gibbsa-Duhema, z którego można łatwo uzyskać trzy główne równania termodynamiki powierzchni, mianowicie równanie Shuttlewortha, równanie adsorpcji Gibbsa, oraz równanie Lippmanna.

2.9. Równanie Lippmanna

Równanie Lippmanna, znane pod nazwą równania krzywej elektrokapilarnej, przedstawia się jako [12, 43, 44, 77]:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{T,\mu_1,\varepsilon_e} = -q_\pi \quad (2.12)$$

W przypadku ciał stałych (metali), po uwzględnieniu naprężeń powierzchniowych, równanie Lippmanna przyjmuje postać:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_{T,\mu_1} = -q_\pi - (\sigma - \Upsilon)\left(\frac{\partial\varepsilon_e}{\partial E}\right)_{\mu_1,T} \quad (2.13)$$

przy czym wg Shuttlewortha [43, 77]

$$\Upsilon = \sigma + A(d\sigma/dA) \quad (2.14)$$

lub jak zauważa Eriksson [43, 77]

$$\Upsilon = \sigma + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_e}\right)_{T,\mu_1,E} \quad (2.15)$$

2.10. Odkształcenia plastyczne i sprężyste

Z równań (2.3) i (2.15)

$$\gamma^s = \sigma + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_{tot}}\right)_{T,\mu_1,E} \quad (2.16)$$

Naprężenia powstałe w wyniku rozciągania i pęknięcia jednostkowej kostki materiału, przy założeniu stałych T , μ_1 , oraz E , wynoszą

$$\begin{aligned} \Upsilon_{xx} &= \sigma + [d\sigma/d\varepsilon_e]_{xx} \\ \Upsilon_{yy} &= \sigma + [d\sigma/d\varepsilon_e]_{yy} \\ \Upsilon_{zz} &= \sigma + [d\sigma/d\varepsilon_e]_{zz} \end{aligned} \quad (2.17)$$

W pozostałych płaszczyznach

$$\Upsilon_{xy} = [d\sigma/d\varepsilon_e]_{xy} \quad (2.18)$$

podobnie jak dla yz i xz.

2.11. Równanie adsorpcji Gibbsa

Przyjmując zależność termodynamiczną dla powierzchni [162, 209, 211]

$$\sigma = a_\pi - g_\pi \quad (2.19)$$

gdzie

$$g_\pi = \sum \Gamma_i \mu_i + q_\pi E \quad (2.20)$$

otrzymuje się równanie

$$\sigma = a_\pi - \sum \Gamma_i \mu_i - E q_\pi \quad (2.21)$$

które jest podstawowym równaniem termodynamiki powierzchni. Należy zauważyć, że jeśli odkształcenie sprężyste powierzchni przy rozciąganiu nie jest zerowe, występuje "zubożenie" materiału w obszarze powierzchni. Tak więc, nawet przy braku wyrażenia elektrochemicznego $E q_\pi$

$$\sigma \neq a_\pi \quad \text{jeśli } d\varepsilon_e \neq 0 \quad (2.22)$$

Z równania (2.11)

$$d\sigma = -s_\pi dT - \sum \Gamma_i d\mu_i - q_\pi dE + (\Upsilon - \sigma) d\varepsilon_e \quad (2.23)$$

które jest pełną postacią równania adsorpcji Gibbsa. Z równania (2.23) można zdefiniować entropię powierzchniową jako

$$s_\pi = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\mu_i, E, \varepsilon_e} \quad (2.24)$$

która jak widać musi być mierzona przy stałym odkształceniu sprężystym.

Ogólne wyrażenie na izotermę adsorpcji Gibbsa

$$\Gamma_i = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{T, E, \varepsilon_e, \mu_{j \neq i}} \quad (2.25)$$

Potencjał chemiczny otaczającej fazy gazowej β (zob. rys. 2.1)

$$\mu_\beta = \mu_\beta^\circ + RT \ln f_\beta \quad (2.26)$$

gdzie:

f_β jest lotnością składnika β .

Przy niskim ciśnieniu, lub dla gazu idealnego, f_β jest równe P_β tj. ciśnieniu cząstkowemu, a więc przy stałym T

$$d\mu_\beta = RT \ln f_\beta \quad (2.27)$$

a stąd

$$RT \frac{\Gamma_\beta}{P_\beta} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P_\beta} \right)_{T, E, \epsilon_e, \mu_j} \quad (2.28)$$

Z równania (2.28) wynika, że im więcej jest zaadsorbowanego gazu na powierzchni ciała stałego/metalu, tym większa jest redukcja energii σ . Oznacza to, że adsorpcja zmniejsza energię powierzchniową czyli, że zabrudzone powierzchnie mają mniejszą wartość σ niż powierzchnie czyste. Ma to olbrzymie znaczenie w przygotowaniu powierzchni pod powłoki ochronne i oznaczaniu czystości powierzchni z zastosowaniem prostych metod (zob. rozdz. 3).

2.12. Równanie kontrakcji sieci

Ściśliwość ciała stałego/metalu można zdefiniować jako [162, 211]

$$k' = \frac{-1}{V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \cong \frac{\Delta V}{V \Delta P} \quad (2.29)$$

gdzie:

V – objętość układu,

P – ciśnienie hydrostatyczne.

Mając stałą sieciową a ,

$$\frac{\Delta V}{V} \cong 3 \frac{\Delta a}{a} \quad (2.30)$$

gdzie Δa jest funkcją ΔP , natomiast

$$\Upsilon = -\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{\Delta a}{a}\right)\left(\frac{r}{k'}\right) \quad (2.31)$$

co pozwala na określenie Υ . Wielkość kontrakcji $\Delta a/a$ jest bardzo mała nawet dla stosunkowo ściśliwego materiału, jakim jest złoto i przy promieniu r równym jedynie 10 nm wynosi zaledwie około 0,1%.

2.13. Powierzchnia rzeczywista metali i stopów

Wiadomo [48], że adhezja, tarcie i zużycie materiału zależą od topografii powierzchni, składu chemicznego i właściwości mechanicznych. Zjawiska te pogłębiają się w przypadku stopów, gdzie na powierzchni może wystąpić segregacja składników stopu. Na granicy faz z otoczeniem mogą wystąpić trzy typy oddziaływań:

- (1) adsorpcja fizyczna,
- (2) chemisorpcja, i/lub
- (3) reakcja chemiczna.

Adsorpcja fizyczna dotyczy słabych sił wiązania Van der Waalsa i nie jest ona specyficzna. Z powodu wysokich stanów energetycznych powierzchni czystego metalu wystąpi jedynie adsorpcja gazów obojętnych (skroplenie).

Adsorpcja chemiczna lub chemisorpcja dotyczy bardzo silnych wiązań chemicznych, porównywalnych z reakcją chemiczną, czyli wysoce specyficzną.

2.13.1. Segregacja chemiczna przy powierzchni

Ogólnie biorąc, każdy materiał krystaliczny o wysokiej gęstości atomów na powierzchni będzie miał niską energię powierzchniową a więc i niską aktywność chemiczną. Z powodu segregacji stopów, nie można przewidywać zachowania się materiału jedynie na podstawie jego składu chemicznego. W zależności od strukturalnych, chemicznych i elektronowych zaburzeń w sieci krystalicznej metalu zmieniają się parametry sieci, gradient stężenia roztworu oraz elektryczna warstwa podwójna. Poza zanieczyszczeniami, które

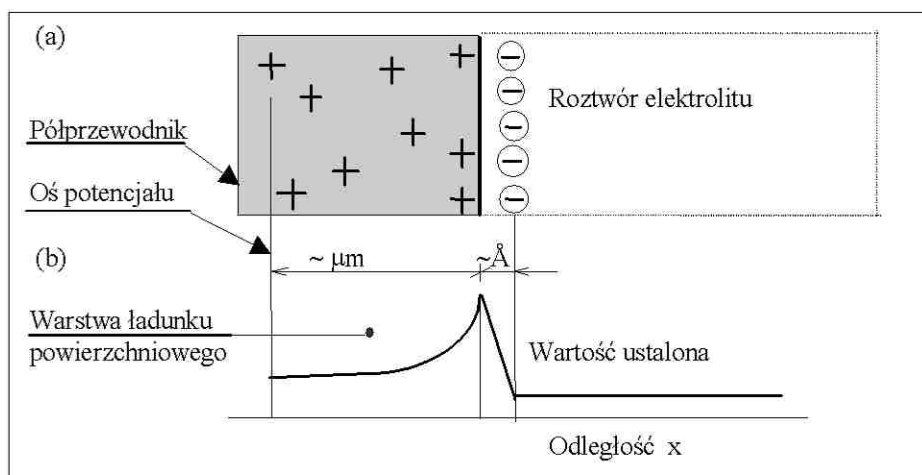
zaadsorbowane zostaną na powierzchni metalu z zewnątrz (otoczenie powierzchni przedmiotu), wtrącenia, które są wewnątrz materiału mogą także migrować

i gromadzić się na jego powierzchni. Segregacja zanieczyszczeń może wystąpić na powierzchni, granicach ziaren, granicach bliźniaków, itp. Siłą sprawczą tej segregacji jest często relaksacja naprężeń podpowierzchniowych zgodnie z równowagą adsorpcji Gibbsa. W sensie termodynamicznym można spodziewać się, że każdy roztwór, który obniża energię powierzchniową rozpuszczalnika podlega segregacji do wolnej powierzchni. Zniekształcenie sieci postępuje szybko od strony powierzchni w głąb aż do 4-tej lub 5-tej warstwy atomów.

2.13.2. Struktura elektronowa powierzchni

Na powierzchni metalu występuje także zmiana potencjału elektrostatycznego związana z pozostającym tam ładunkiem warstwy wierzchniej. Występuje nadmiar elektronów na powierzchni i ich niedobór tuż pod powierzchnią metalu. Opis granicy faz metal/roztwór elektrolitu wraz z modelami warstwy podwójnej podano w rozdz. 6 pracy, natomiast na rys. 2.3 przedstawiono schemat granicy faz półprzewodnik/roztwór elektrolitu.

Elektryczna warstwa podwójna występuje niemal we wszystkich układach na granicy faz. Z powodu wysokiej gęstości i ruchliwości elektronów w metalu, międzyfazowe pole elektryczne nie może sięgać głębiej niż około 10^{-10} m w głąb materiału typu metalicznego natomiast w przypadku niemetalu i materiałów izolacyjnych — nawet ponad 1 μm . Warstwa ta poważnie wpływa na zachowanie mechaniczne materiału.



Rys. 2.3. Rozkład ładunków (a) i odpowiadający im rozkład potencjału (b) na granicy faz między półprzewodnikiem a stężonym roztworem elektrolitu [211]

Fig. 2.3. Charge distribution (a) and corresponding potential distribution (b) in the interface between semiconductor and concentrated electrolyte solution [211]

2.13.3. Energia powierzchniowa

Nowo utworzona powierzchnia, powstała np. po przełamie, jest bardzo aktywna chemicznie, czyli posiada wysoką energię powierzchniową. Energia takiej powierzchni będzie zależała zarówno od elementarnej natury zerwanych wiązań jak i liczb koordynacyjnych atomów w powstałej warstwie wierzchniej. Energia powierzchniowa jest zależna zarówno od materiału jak i orientacji krystalograficznej.

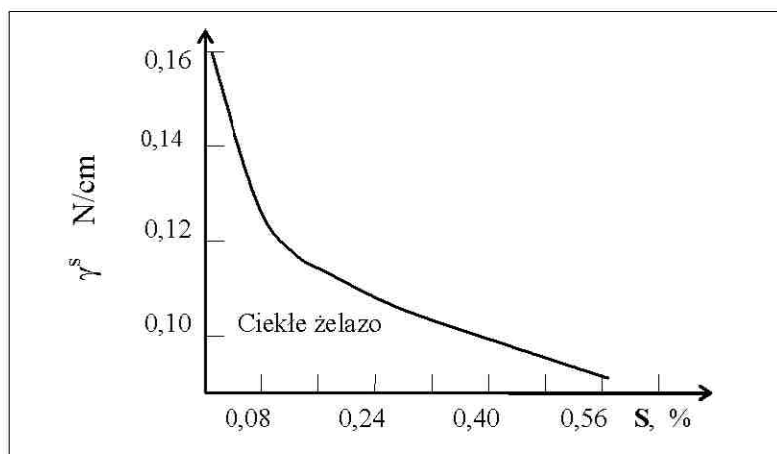
Znajomość wartości energii powierzchniowej może być bardzo przydatna w poznaniu zjawisk adhezji, tarcia, zużycia i smarowania materiałów. Trudność polega jednak na tym, iż uzyskanie wiarygodnych danych nie jest łatwe. Dane literaturowe wskazują na bardzo duże rozbieżności w podawanych wartościach dla danego materiału. W Tabelicy 2.1 [162, 211] pokazano minimalne i maksymalne wartości energii powierzchniowej jakie podają różni autorzy [1, 19, 55, 211] dla poszczególnych wybranych metali.

Tablica 2.1. Zestawienie wartości energii powierzchniowej dla wybranych metali [162, 211]

Table 2.1. Comparison of surface energy values for selected metals [162, 211]

Lp.	Pierwiastek	ENERGIA POWIERZCHNIOWA		Temperatura, °C
		od [J.m ⁻²]	do [J.m ⁻²]	
1	Cu	4,258	0,950	0
2	Ag	2,493	0,600	0
3	Au	2,540	0,590	0
4	Fe	5,276	1,980	0
5	Ti	2,730	1,330	0, +25
6	Cr	4,061	1,513	0
7	W	9,410	1,497	+3100

Jak już wcześniej wspomniano, energia powierzchniowa metali jest zależna od orientacji krystalograficznej. Jednym z najpoważniejszych powodów dużej rozbieżności w podawanych wartościach energii powierzchniowej przez różnych badaczy jest niedostateczna kontrola zanieczyszczeń i wtrąceń w badanych materiałach. Zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń bardzo znacznie wpływa na mierzone wartości energii powierzchniowej. Pokazano to na rys.2.3, na przykładzie zawartości siarki w żelazie. Wzrost zawartości siarki wyraźnie wpływa na zmniejszenie napięcia powierzchniowego, które jest funkcją energii powierzchniowej.



Rys. 2.4. Zależność napięcia powierzchniowego γ^s ciekłego żelaza od zawartości siarki [211]

Fig. 2.4. Dependence of surface tension γ^s of liquid iron vs. sulphur content [211]

Okazuje się, że nawet bardzo niska zawartość zanieczyszczeń w metalu, np. w żelazie może mieć znaczący wpływ na zanieczyszczenie powierzchni. Na przykład, nawet niewielka zawartość, 8 ppm węgla w żelazie powoduje jego dyfuzję do powierzchni, segregację na powierzchni i jej zanieczyszczenie. Wpływa to niewątpliwie na wielkość mierzonej energii powierzchniowej. Dla praktyki przemysłowej wydaje się zatem, iż pomiary względne zmiany energii powierzchniowej [43] byłyby bardziej korzystne niż wartości bezwzględne.

2.13.4. Wartości parametrów powierzchni

Niektóre parametry powierzchni związane z jej stanem energetycznym zostały zmierzone* i mogą być podane przynajmniej w pewnych granicach błędu. Głównym parametrem termodynamicznym jest energia powierzchniowa σ . Dla metali jest ona rzędu 1-2 J.m⁻² w pobliżu temperatury topnienia, a współczynnik temperaturowy w tym zakresie wynosi od -0,5 do -1,2 mJ.K.m⁻². Dla ciał stałych jonowych w temperaturze pokojowej te wartości σ wynoszą około 0,3 J.m⁻² (ze znacznym rozrzutem $\pm 0,2$ J.m⁻²) z przewagą raczej wyższych wartości przy pomiarach pękania, np. MgO. Materiały polimerowe mają niskoenergetyczne powierzchnie, o wartościach σ mieszczących się zazwyczaj w zakresie 20-40 mJ.m⁻².

Wartości γ_{ef} mogą różnić się bardzo znacznie w zależności od warunków doświadczeń, przy których powstaje pęknięcie jak również przy których ono postępuje. Zmierzone wartości γ_{ef} dla wolframu były w granicach od 2 do 24 J.m⁻². Jak widać, rozrzut wartości efektywnej energii pękania powierzchniowego jest znaczny. Parametr ten może być wykorzystywany przy badaniach zjawiska pękania. Zbadanie zjawiska pękania ma więc nie tylko znaczenie poznawcze ale również duże znaczenie praktyczne.

Różne warunki doświadczeń, dotyczące zarówno otoczenia jak też składu i struktury badanego materiału muszą wpływać na kierunek postępowania w celu efektywnego określenia stanu energetycznego powierzchni. W badaniach granicy faz przyjmuje się zatem, że dla celów praktycznych lepiej jest mierzyć względną zmianę stanu powierzchni niż mierzyć wartości bezwzględne energii powierzchniowej. Takie podejście gwarantuje dużą efektywność wykorzystania wyników doświadczeń dla praktyki przemysłowej, poczynając od obróbek mechanicznych czy cieplno-chemicznych, poprzez ocenę plastyczno-sprężystej struktury materiału aż po pęknięcie materiałów i to w skali od mikropęknięcia po ocenę trzęsienia ziemi. Można więc doprowadzić do wzmocnienia warstwy wierzchniej (efekt Roscoe), albo spowodować znaczne jej osłabienie (efekt Rebintera), (zob. rozdz. 4).

Właściwości energetyczne powierzchni ciał stałych są szczególnie istotne, ponieważ znajomość tych parametrów pozwala na bardziej właściwe projektowanie wielu procesów technologicznych. Istnieje jednak pilna potrzeba rozwoju nowych praktycznych metod badawczych, które dawałyby pewniejsze dane termodynamiczne dotyczące powierzchni. Zagadnienia te znacznie wybiegają poza zakres badania np. stanu naprężeń w warstwie wierzchniej, które to naprężenia są tylko objawem, nie dającym wglądu w kompleksową ocenę stanu powierzchni i jej wpływu na zachowanie się elementu, przedmiotu, czy całego urządzenia.

*Korzystając z techniki kontrakcji sieci [1, 21] dokonano pomiarów średniego naprężenia powierzchniowego Υ , które wynosi na przykład dla złota $1,14 \text{ J.m}^{-2}$ w temperaturze $50 \text{ }^\circ\text{C}$ i $0,41 \text{ J.m}^{-2}$ przy $985 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\sigma = 1,4 \text{ J.m}^{-2}$ przy $1040 \text{ }^\circ\text{C}$).

Współczynnik temperaturowy dla Υ wynosi około $-0,8 \text{ mJ.K.m}^{-2}$ i jest podobny jak dla σ . Moduł sprężystości powierzchniowej E_π dla złota w temperaturze $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ jest zadziwiająco wysoki i wynosi 1 J.m^{-2} . Analogiczne wartości dla srebra wynoszą: $\Upsilon = 1,415 \pm 0,3 \text{ J.m}^{-2}$, $\sigma = 1,14 \pm 0,09 \text{ J.m}^{-2}$ przy $930 \text{ }^\circ\text{C}$, natomiast ma wartość $1,563 \text{ J.m}^{-2}$ przy $55 \text{ }^\circ\text{C}$, oraz $E_\pi = -148 \text{ mJ.m}^{-2}$ w tej temperaturze. Nie jest zupełnie jasne, dlaczego autorzy tych badań podają ujemne wartości modułu sprężystości.

W konkluzji, do przedstawionych wyników doświadczeń różnych ośrodków należałoby zauważyć, iż są one przeprowadzane w wysokich temperaturach i następnie ewentualnie ekstrapolowane do temperatury pokojowej. Nie jest zatem pewne czy takie postępowanie jest właściwe dla oceny poszczególnych wartości σ , Υ oraz E_π .

3. ZAGADNIENIA STANÓW POWIERZCHNIOWYCH

W rozdziale tym rozpatruje się następujące zagadnienia: adsorpcja i chemisorpcja, czystość i aktywność powierzchni, oraz metody oceny czystości powierzchni [1, 8, 26, 44, 54, 55, 209, 224].

3.1. Adsorpcja

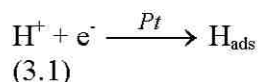
Adsorpcją nazywa się zagęszczenie substancji ciekłej lub gazowej na powierzchni ciała stałego lub w objętości jego mikroporów wskutek działania sił przyciągających [1]. W procesie adsorpcji uczestniczą co najmniej dwa składniki:

- (1) ciało, na którego powierzchni lub w objętości jego porów następuje zagęszczenie substancji nazywane adsorbentem i
- (2) substancja zaadsorbowana, nazywana adsorbatem.

Wiele procesów przemysłowych przebiega w warunkach adsorpcji lub chemisorpcji. Adsorpcja jest właściwością różnego rodzaju cząstek, elektroaktywnych lub obojętnych, do adsorbowania się na powierzchni elektrody, tzn. tworzenia pewnego typu wiązania z materiałem elektrody. Rola adsorbowanych cząstek sprowadza się do przyspieszenia albo spowolnienia szybkości reakcji,

a w przypadkach szczególnych może prowadzić do całkowitej zmiany przebiegu reakcji w procesie elektrolizy. Istotnymi przykładami wykorzystania adsorpcji w technologii elektrochemicznej jest elektrokataliza, hamowanie korozji, oraz sterowanie procesami nakładania powłok galwanicznych poprzez dodatki organiczne, albo wprowadzanie zmian w elektrosyntezie organicznej [12, 14, 19-22, 33, 34, 41, 44, 51-55].

Adsorpcja może być wynikiem bardzo różnorodnych oddziaływań pomiędzy cząstkami adsorbowanymi a powierzchnią elektrody. W niektórych przypadkach są to oddziaływania elektrostatyczne, np. adsorpcja kationów i/lub anionów na powierzchni o przeciwnym ładunku. W innym przypadku są to oddziaływania ładunek-dipol, np. przy adsorpcji amin czy węglowodorów aromatycznych. Cząstki adsorbujące mogą tworzyć wiązania kowalentne z powierzchnią elektrody, np. adsorpcja atomów wodoru



lub adsorpcja dysocjacyjna metanolu



która uważana jest jako pierwszy stopień w całkowitym utlenianiu anodowym metanolu do dwutlenku węgla. Siła wiązania zaadsorbowanych cząstek, czyli adsorbatu, do elektrody jak i zakres możliwości odwrócenia procesu adsorpcji mogą być bardzo różne.

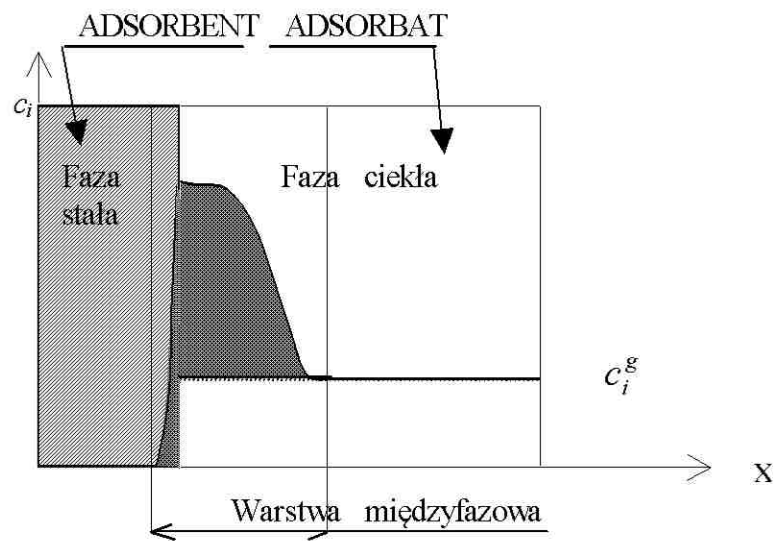
Niektóre jony, np. ClO_4^- , I^- , deformują tetrahedryczną strukturę wody. Entalpia swobodna roztworu maleje gdy jony te gromadzą się na powierzchni. Analogicznie jak jony, zbierają się na powierzchni roztworu również składniki elektrobojętne, gdy są mniej polarne niż rozpuszczalnik. Na adsorpcję tych substancji na granicy faz elektroda/roztwór wpływa również oddziaływanie występującego w warstwie podwójnej pola elektrycznego. Pole elektryczne oddziałuje na dipole adsorbowanych substancji. Substancje gromadzące się na granicy faz, w wyniku oddziaływania na powierzchni przedmiotu innych sił niż siły elektrostatyczne, noszą nazwę *substancji powierzchniowo-czynnych*.

3.2. Nadmiar powierzchniowy

Substancja i wprowadzona do roztworu elektrolitów będzie adsorbować się na powierzchni ciała stałego/elektrody do momentu uzyskania stanu równowagi między powierzchnią adsorbentu a pozostałymi w roztworze niezaadsorbowanymi cząstkami substancji i .

Na rys. 3.1 przedstawiono schematycznie granicę dwu faz: stałej i ciekłej. Jeżeli fazą ciekłą jest woda to jej skład przy powierzchni adsorbentu jest taki sam jak wewnątrz roztworu. Gdy do wody wprowadzić substancję i , będzie zachodzić jej adsorpcja na powierzchni ciała stałego do czasu uzyskania stanu równowagi między powierzchnią adsorbentu a pozostałymi w roztworze niezaadsorbowanymi cząstkami substancji i . Na rys. 3.1 linią ciągłą podano stężenie substancji c_i w funkcji odległości od powierzchni ciała stałego/elektrody, zaś przerywaną – stężenie równowagowe c_i^s . Po osiągnięciu maksimum c_i na powierzchni ciała stałego, stężenie substancji i maleje do wartości c_i^s , tj. do stężenia równowagowego, będącego w równowadze z powierzchnią adsorbentu; dalsze zmniejszanie stężenia substancji i w roztworze nie zachodzi. Po na-

łożeniu obu wykresów (pole zaciemnione na rys. 3.1), otrzymuje się nadmiar powierzchniowy Γ_i^σ zwany też *adsorpcją Gibbsa*



Rys. 3.1. Adsorpcja na granicy fazy stałej i ciekłej: ———— stężenie rzeczywiste c_i
 stężenie równowagowe c_i^g [1]

Fig. 3.1. Adsorption on solid-liquid interface: ———— real concentration c_i
 equilibrium concentration c_i^g [1]

$$\Gamma_i^\sigma = \Gamma_i - c_i^g V \quad (3.3)$$

gdzie:

Γ_i – liczba wszystkich moli składnika i w układzie,

c_i^g – stężenie równowagowe, mol/dm³,

V – objętość roztworu, dm³.

Jeżeli Γ_i^σ podzielić przez pole powierzchni granicy faz A , to otrzymuje się wielkość zwaną stężeniem powierzchniowym, w mol/m², oznaczoną symbolem $\Gamma_i^{*\sigma}$

$$\Gamma_i^{*\sigma} = \frac{\Gamma_i^\sigma}{A} \quad (3.4)$$

$\Gamma_i^{*\sigma}$ jest to powierzchniowy nadmiar stężenia substancji i w stosunku do jej stężeń w graniczących fazach objętościowych.

3.3. Izotermy adsorpcji

Izotermy adsorpcji stosuje się do powierzchni, które mają równomiernie rozłożone miejsca adsorpcji oraz gdzie skupiska adsorbentu/poszczególne cząstki są zbyt odległe od siebie aby mogły skutecznie oddziaływać na siebie. Podstawową izotermą adsorpcji jonów lub cząstek molekularnych na powierzchni metalu/ elektrody jest izoterma Langmuira.

Izoterma Frumkina uwzględnia przypadek oddziaływania na siebie zaadsorbowanych cząstek, a więc przyciąganie jak i odpychanie. Temkin zauważa jednak [12], że dodatkową wadą izotermy Langmuira był brak uwzględnienia nie tylko oddziaływania wzajemnego zaadsorbowanych cząstek, ale również nierównomierności powierzchni ciała stałego/ metalu, posiadającego miejsca o różnej sile adsorpcji, czyli heterogeniczności.

W izotermie adsorpcji Temkina ogranicza się poza tym pokrycie względne θ do zakresu $0,2 < \theta < 0,8$ i przy takich ograniczeniach okazuje się, że izoterma adsorpcji jest funkcją liniową logarytmu stężenia $\log(c)$ przy stałym potencjale.

W badaniach nad adsorpcją podstawowe znaczenie ma powierzchniowy nadmiar Γ substancji powierzchniowo-czynnej [8, 12, 19, 51-55, 150-152, 224]. Przy powstawaniu jednocząsteczkowej warstwy substancji zaadsorbowanej maksymalna wartość nadmiaru powierzchniowego Γ_{\max} zostaje osiągnięta przy pełnym obsadzeniu warstwy granicznej. Ważną wielkością jest pokrycie względne θ , zwane również stopniem pokrycia, zdefiniowane zależnością:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} \quad (3.5)$$

Najprostszą *izotermą adsorpcji* jest liniowa izoterma adsorpcji odpowiadająca prawu Henry'ego

$$\Gamma_1 = \beta c_1 \quad (3.6)$$

gdzie:

β – oznacza stałą równowagi adsorpcji,
indeks 1 – dotyczy substancji powierzchniowo-czynnej.

W *izotermie Langmuira* uwzględnia się ograniczoną liczbę wolnych miejsc dla substancji zaadsorbowanej:

$$\Gamma_1 = \frac{\beta c_1 \Gamma_{\max}}{1 + \beta c_1}$$

(3.7)

gdzie:

$$\beta c_1 = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

(3.8)

Izoterma adsorpcji Langmuira jest oparta na założeniu, że zaadsorbowane cząsteczki nie oddziałują na siebie wzajemnie. Warunek ten w procesie adsorpcji na elektrodach jest spełniany tylko wyjątkowo. Wzajemne oddziaływanie cząsteczek w warstwie zaadsorbowanej jest uwzględnione w *izotermie adsorpcji Frumkina*

$$\beta c_1 = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-a\theta) \quad (3.9)$$

Współczynnik oddziaływania a ma wartość dodatnią, gdy cząsteczki przyciągają się wzajemnie, co ułatwia adsorpcję, jest zaś ujemny, gdy cząsteczki odpychają się. Można stwierdzić, że izoterma adsorpcji Langmuira stanowi szczególny przypadek izoterm adsorpcji Frumkina dla $a = 0$; dla małego pokrycia powierzchni ($\theta \rightarrow 0$) obie te izotermy przechodzą w liniową izotermę adsorpcji.

Współczynnik adsorpcji β' jest funkcją powinowactwa adsorpcyjnego w przypadku, gdy cząsteczki nie wpływają na siebie wzajemnie i gdy adsorpcja przebiega bez ograniczenia, tj. przy bardzo małym pokryciu elektrody. Wyraża to zależność:

$$\beta = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (3.10)$$

Standardowa entalpia swobodna adsorpcji (ΔG_{ads}^0) jest funkcją potencjału elektrody. W najprostszym przypadku można przedstawić adsorpcję substancji obojętnej jako zastąpienie dielektryka o większej stałej dielektrycznej (rozpuszczalnika) przez dielektryk o mniejszej stałej dielektrycznej (substancję powierzchniowo-czynną) w utworzonym przez podwójną warstwę „kondensatorze” płytkowym.

Potencjał chemiczny μ_i adsorbentu, dla izotermy Langmuira, można zapisać jako:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \left(\frac{\frac{\theta}{1-\theta}}{\frac{\theta^o}{1-\theta^o}} \right) \quad (3.11)$$

gdzie:

θ^o – pokrycie w temperaturze pokojowej i ciśnieniu normalnym,

μ_i^o – standardowy potencjał chemiczny.

W warunkach innych niż izoterma Langmuira, potencjał chemiczny μ_i oblicza się z zależności:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \left[\frac{f(\theta)}{f(\theta^o)} \right] \quad (3.12)$$

3.4. Badanie adsorpcji

Powierzchniowe nadmiary składników roztworu można wyznaczyć drogą pomiarów elektrokapilarnych. Do badania adsorpcji substancji powierzchniowo-czynnych, w szczególności substancji organicznych o dużej masie cząsteczkowej, opracowano następującą metodę. Ładunek powierzchniowy elektrody

w zakresie dostatecznie odległym od potencjału desorpcji można wg Frumkina określić wzorem [12, 33]:

$$q = q_o(1 - \theta) + q_{max} \theta \quad (3.13)$$

gdzie:

q_o – ładunek powierzchniowy w roztworze elektrolitu podstawowego,
 q_{\max} – ładunek powierzchniowy przy pełnym pokryciu elektrody jedną warstwą cząstek substancji powierzchniowo-czynnej.

Różniczkując równanie (3.13) względem potencjału elektrody otrzymuje się:

$$C = C_o(1 - \theta) + C_{\max}\theta - q_o \frac{d\theta}{dE} + q_{\max} \frac{d\theta}{dE} \quad (3.14)$$

W równaniu (3.14) C_o oznacza pojemność różniczkową w elektrolicie podstawowym, C_{\max} – pojemność przy pełnym pokryciu powierzchni substancją powierzchniowo-czynną. Ponieważ dla zakresu potencjału dostatecznie odległego od potencjału desorpcji można przyjąć $d\theta/dE = 0$, na stopień pokrycia otrzymuje się wyrażenie:

$$\theta = \frac{C - C_o}{C_{\max} - C_o} \quad (3.15)$$

3.5. Równowaga adsorpcyjna pod nieobecność transferu elektronu

Rozmiar adsorpcji opisuje wielkość θ czyli pokrycie względne powierzchni. Pod nieobecność procesu transferu elektronu, ilość zaadsorbowanych cząsteczek określają dwa czynniki, powinowactwo elektrody i roztworu, oraz zdolność wszystkich innych cząstek w roztworze do adsorbowania się. Ustala się zatem równowaga. Nawet w najprostszym przypadku adsorpcja jest procesem przemieszczenia cząstek adsorbatu z roztworu podstawowego do granicy faz.

Wynikiem tego przemieszczenia pokrycie przez cząstki obojętne będzie maksymalne tam, gdzie oddziaływanie rozpuszczalnika i elektrolitu z elektrodą jest minimalne. Występuje to przy potencjale ładunku zerowego E_z , a więc potencjale przy którym ładunek powierzchniowy jest taki, że żadna naładowana cząstka nie jest przyciągana do powierzchni. W przypadku cząstek naładowanych albo gdy dipol wykazuje preferowaną orientację w polu potencjału, adsorpcja nastąpi po odpowiedniej stronie maksimum krzywej elektrokapilarnej (zob. rozdz. 6.4), jej części wznoszącej lub opadającej.

Dotychczasowe rozważania prowadzą do wniosku, że pokrycie powierzchni będzie zależało od natury i stężenia adsorbatu, oraz potencjału elektrody (gęstości ładunku powierzchniowego), materiału elektrody, rozpuszczal-

nika, elektrolitu, pH roztworu, temperatury i obecności ewentualnych innych cząstek w roztworze.

Izotermi adsorpcji opisują zależność pokrycia powierzchni od stężenia adsorbentu w roztworze i entalpii swobodnej adsorpcji, która to entalpia określona jest

- (a) oddziaływaniem między cząstkami a powierzchnią, oraz
- (b) oddziaływaniem pomiędzy sąsiadującymi cząstkami zaadsorbowanymi na powierzchni.

3.6. Wpływ cząstek neutralnych na proces transferu elektronu

Obecność cząstek organicznych, zaadsorbowanych na powierzchni elektrody, powoduje zmniejszenie szybkości transferu elektronu. Kiedy na powierzchni elektrody pozostaje warstwa adsorbentu, wówczas redukcja lub utlenianie wystąpi poprzez transfer elektronu na znacznie większej odległości. Zgodnie z modelem przedstawionym w rozdz. 6 (rys. 6.3) oznacza to, iż różnica potencjałów, która może powodować transfer elektronu wynosi tylko $(\Phi_2 - \Phi_r)$, a nie $(\Phi_M - \Phi_r)$. Warstwa adsorbentu spowoduje także spadek potencjału Φ_2 (zob. rys. 6.3), co w przypadku granicznym może całkowicie zahamować transfer elektronu. Poza tym sam adsorbent może też oddziaływać jako ligand dla utleniacza lub reduktora a tworzenie kompleksu na powierzchni elektrody może powodować przyspieszenie lub spowolnienie transferu elektronu.

3.7. Adsorpcja w obecności prądu faradajowskiego

Losowe rozmieszczenie dipoli wody wewnątrz roztworu elektrolitu spowoduje równowagę prowadzącą do elektroneutralności (idealna izotropia). Siły oddziałujące na cząstki spowodują zatem anizotropię. Całkowity prąd I_t

$$I_t = I_{wp} + I_{Fr} \quad (3.16)$$

gdzie:

- I_{wp} – prąd ładowania warstwy podwójnej,
- I_{Fr} – prąd faradajowski.

W czasie wzrostu napięcia

$$I_{wp} = C \frac{dE}{dt} \quad (3.17)$$

a w czasie spadku napięcia

$$I_{wp} = -C \frac{dE}{dt} \quad (3.18)$$

W przypadku, gdy na powierzchni elektrody adsorbują się cząstki naładowane elektrycznie, wówczas proces adsorpcji staje się zwykle integralną częścią procesu transferu ładunku, a zatem nie można go rozpatrywać bez określonego oddziaływania prądu faradajowskiego. W tej sytuacji pokrycie powierzchni θ nie może być mierzone bezpośrednio. Co więcej, parametry kinetyczne, prąd wymiany, stała szybkości reakcji stają się zazwyczaj funkcją materiału elektrody i zmianie mogą ulec nawet produkty końcowe. Z szerszą dyskusją tych zagadnień można zapoznać się w materiałach poświęconych elektrokatalizie [1, 5, 8, 10-12, 19-22, 51-55, 209, 215-224].

3.8. Rodzaje adsorpcji

Zgodnie z dotychczasową wiedzą, adsorpcja jest zjawiskiem powierzchniowym wywołanym jednym z trzech rodzajów oddziaływań między adsorbentem i adsorbatem: (1) przyciąganiem elektrostatycznym, (2) działaniem sił Van der Waalsa, oraz (3) reakcją chemiczną.

Wyróżnia się następujące rodzaje adsorpcji [1]:

- (a) adsorpcja jonowymienna, określana jako wymiana jonowa; w procesie tym jony adsorbentu koncentrują się na powierzchni adsorbentu, jako wynik elektrostatycznego przyciągania, do wyznaczonych miejsc na powierzchni lub w jego porach,
- (b) adsorpcja fizyczna, jako wynik działania międzycząsteczkowych sił Van der Waalsa,
- (c) adsorpcja chemiczna, gdy między powierzchnią adsorbentu a adsorbentem zachodzi reakcja chemiczna; jest to zwykle proces nieodwracalny, związany z przejściem elektronów między ciałem stałym/ adsorbentem a adsorbentem,
- (d) adsorpcja sitowa, która zachodzi w wyniku rozdziału wg mechanizmu zwanego sitem molekularnym; podstawową rolę odgrywa wielkość

porów usieciowanego polimeru, pozwalająca na zasadach mechanicznej selekcji zatrzymywać cząstki większe a przepuszczać mniejsze.

Często adsorpcja chemiczna i adsorpcja fizyczna następują po sobie lub zachodzą równocześnie.

Adsorpcja jonów lub dipoli na powierzchni, zarówno stała jak i ta wynikająca z polaryzacji w polu elektrycznym, wprowadza zmianę, czyli modyfikuje elektryczną warstwę podwójną. Jeśli składowa momentu dipola prostopadła do powierzchni jest M a stężenie dipoli wynosi S_d na jednostkę powierzchni, wówczas potencjał powierzchniowy ulegnie zmianie o $\Delta\chi$ gdzie

$$\Delta\chi = 4\pi MS_d \quad (3.19)$$

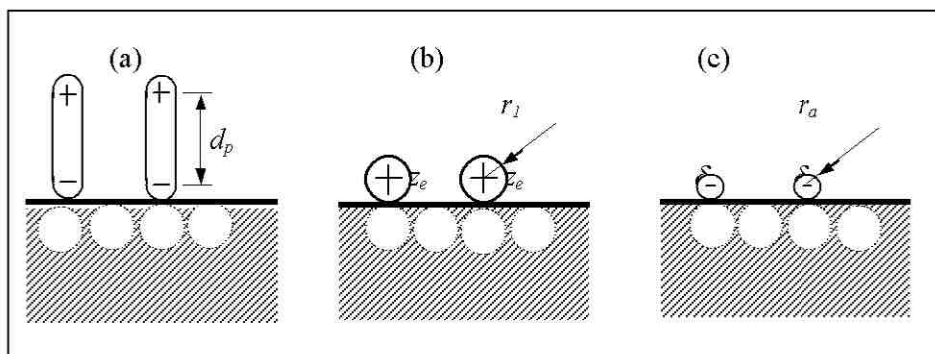
Jeśli dodatni koniec dipola jest bardziej oddalony od powierzchni (rys. 3.2), wówczas M będzie dodatnie, jeśli natomiast bliżej powierzchni – będzie ujemne. Potencjał powierzchniowy χ będzie więc zależał od stopnia pokrycia

$$\chi = 4\pi M \theta S_{max} \quad (3.20)$$

gdzie:

θ – jest częścią całkowitej liczby miejsc S_{max} pokrytych przez dipole.

Zakłada się w tym przypadku, że M jest niezależne od stopnia pokrycia, oraz że lokalne zmiany gęstości dipoli mogą zostać uśrednione. Jeśli założenia te są spełnione, to M odnieść można do trzech typowych przypadków adsorpcji (rys. 3.2): (a) fizycznej, (b) jonowej, oraz (c) kowalentnej.



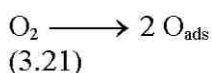
Rys. 3.2. Dipole na powierzchni metalu dla następujących wiązań pomiędzy adsorbatem i metalem: (a) Van der Waalsa, (b) jonowego, (c) kowalentnego [19, 44, 52]

Fig. 3.2. Dipoles on metal surface for the following bonds between adsorbate and metal: (a) Van der Waals', (b) ionic, (c) covalent [19, 44, 52]

Dla cząstek adsorbowanych fizycznie (rys. 3.1a) M jest momentem dipola cząstki adsorbatu, przy czym $M = Z_e d_p$, gdzie d_p jest rozstawem ładunków w dipolu. Przy pełnym zjonizowaniu adsorbatu na metalu, M wyrażone jest iloczynem promienia jonu r_i i jego ładunku Z_e , co pokazano na rys. 3.1b dla jonu dodatniego (kationu). W przypadku adsorpcji kowalentnej o charakterze częściowo jonowym, efektywna odległość ładunku jest równa promieniowi zaadsorbowanego atomu r_a . Moment $M = r_a \delta_e$, gdzie δ_e jest ładunkiem cząstkowym przenoszonym przez zaadsorbowany atom (rys. 3.1c) [44].

3.9. Adsorpcja dysocjacyjna

Adsorpcja niektórych cząstek występuje w procesie bardziej złożonym, gdzie zrywane są wiązania a fragmenty adsorbowane są w różnych miejscach na powierzchni elektrody. W przypadku małych cząstek, takich jak tlen czy wodór, jest to proces stosunkowo prosty

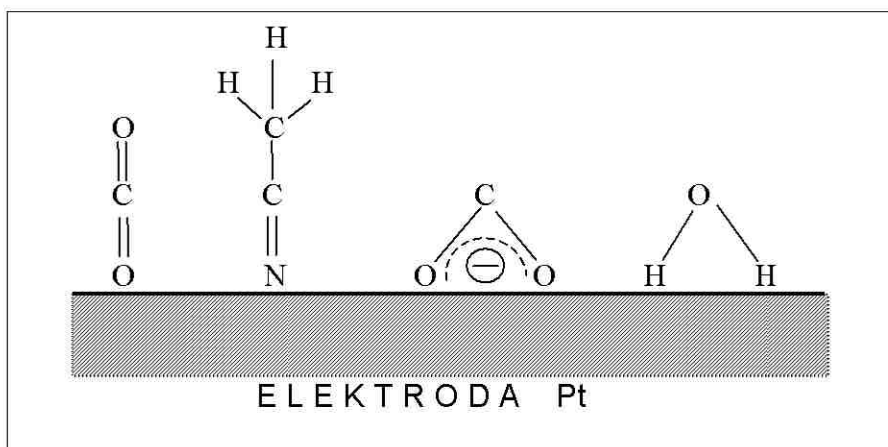


choć energia wiązania takich dwuatomowych gazów jest wysoka. Bardzo nieliczne materiały, takie jak platyna, charakteryzują się zdolnością do urzeczywistnienia takiej reakcji w katalizie redukcji tlenu lub utleniania wodoru. Należy dodać, że jest to również pierwszy etap utleniania metali. W przypadku cząstek organicznych możliwa jest następująca reakcja adsorpcji, np.



3.10. Przykłady adsorpcji cząstek

Na rys. 3.3 pokazano kilka przykładów możliwych struktur zaadsorbowanych cząstek na elektrodzie platynowej.

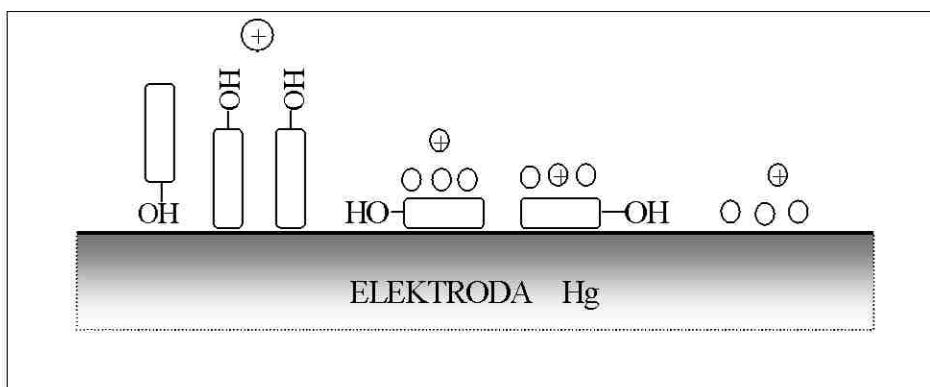


Rys. 3.3. Możliwe struktury zaadsorbowanych cząstek na Pt, wg [19]

Fig. 3.3. Possible structures of adsorbed particles on Pt, acc. to [19]

Zaadsorbowane cząstki na powierzchni metalu spełniają różną rolę, jak np. inhibowanie korozji metali poprzez związki organiczne, m.in. triazole (zob. rozdz. 8 książki dot. mechanizmów hamowania korozji). Wiele związków organicznych, takich jak pirazyna $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$, kumaryna $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, czy pirydyna $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, adsorbują się *specyficznie*.

W wielu przypadkach wykorzystuje się adsorbowanie się związków chemicznych na powierzchni elektrody. Na rys. 3.4 przedstawiono możliwe ułożenia cząstek fenoli na powierzchni elektrody rtęciowej.

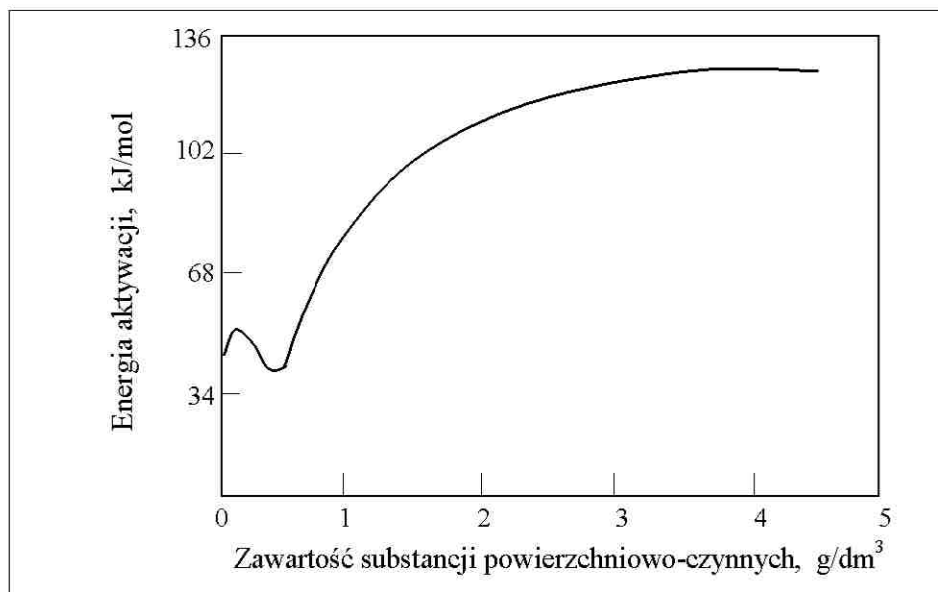


Rys. 3.4. Schematyczne przedstawienie różnych możliwych położeń zaadsorbowanych fenoli na powierzchni rtęci [19]

Fig. 3.4. Various positions of adsorbed phenols on the mercury electrode surface [19]

W wielu przypadkach wykorzystuje się adsorbowanie się związków chemicznych na powierzchni elektrody. Na rys. 3.4 przedstawiono możliwe ułożenia cząstek fenoli na powierzchni elektrody rtęciowej.

W procesie polerowania elektrolitycznego metali [32, 34, 62-68, 230] stosowane są nieraz dodatki powierzchniowo-aktywne (rys. 3.5), których działanie polega na blokowaniu określonych punktów na powierzchni (zob. rys. 7.17) a tym samym łatwiejszego roztwarzania wierzchołków mikronierówności powierzchni a nie całej powierzchni.

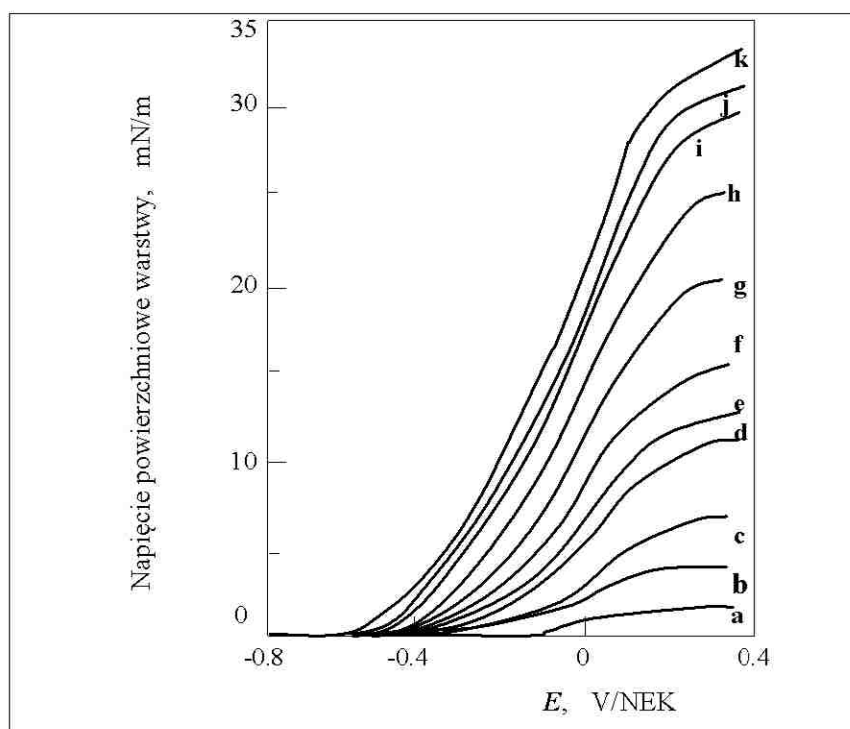


Rys. 3.5. Wpływ dodatku karboksymetylocelulozy na energię aktywacji powierzchni w procesie elektropolerowania stali węglowej w roztworze do polerowania zawierającym $H_3PO_4+H_2SO_4+H_2O$ [62]

Fig. 3.5. Effect of carboxymethyl cellulose addition on activation energy of surface during electropolishing of carbon steel in the $H_3PO_4+H_2SO_4+H_2O$ solution [62]

Adsorpcję związków organicznych z roztworu bada się zwykle w roztworach podstawowych, tzn. nieadsorbujących się [55-57]. W badaniach adsorpcji kumaryny $C_9H_6O_2$ w funkcji potencjału elektrody, otrzymuje się krzywe „dzwonowe” (nazwa – od kształtu krzywych pokazanych na rys. 3.6).

Taki kształt krzywych (rys. 3.6) wskazuje na kwadratową funkcję/wielomian drugiego stopnia zależności entalpii swobodnej adsorpcji od potencjału elektrody. Wielkość napięcia powierzchniowego warstwy używa się do obliczenia względnego nadmiaru powierzchniowego Gibbsa, Γ [144]. Tak otrzymane wartości Γ wykorzystuje się następnie do zbudowania izoterm adsorpcji w układzie przestrzennym. Przy stałym potencjale, izoterm adsorpcji przedstawiają charakterystyczny kształt (nazwany przez autorów badań sigmoidalnym) wraz z występującym *plateau* przy wysokich stężeniach kumaryny. Zbadana [60] graniczna wartość nadmiaru powierzchniowego Γ_{\max} wynosi $2,2 \times 10^{-10}$ mol/cm², co oznacza, że każda cząstka kumaryny zajmuje pole o powierzchni około 76 Å², co świadczy o płaskiej adsorpcji cząstek kumaryny, z pierścieniami aromatycznymi zorientowanymi równoległe do powierzchni elektrody.



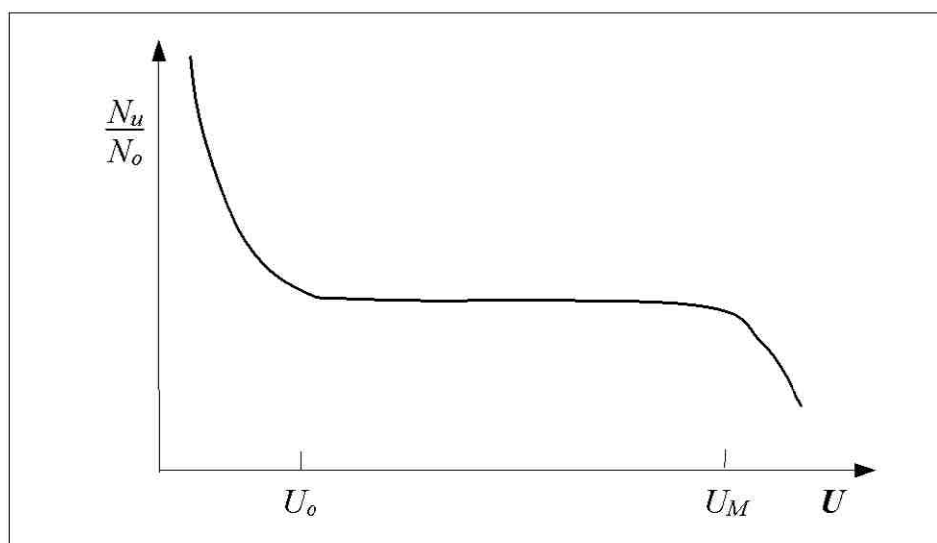
Rys. 3.6. Krzywe napięcia powierzchniowego warstwy w funkcji potencjału elektrody w roztworach 0,1M KClO₄ o różnych stężeniach kumaryny c , mol/dm³: (a) $1,0 \times 10^{-6}$, (b) $2,3 \times 10^{-6}$, (c) 5×10^{-6} , (d) $7,5 \times 10^{-6}$, (e) $1,1 \times 10^{-5}$, (f) $2,5 \times 10^{-5}$, (g) $5,5 \times 10^{-5}$, (h) $1,2 \times 10^{-4}$, (i) $2,7 \times 10^{-4}$, (j) $4,1 \times 10^{-4}$, (k) $1,0 \times 10^{-3}$, wg [144]

Fig. 3.6. Curves of film surface tension vs. electrode potential in 0.1M KClO₄ solution with different coumarin concentrations c , mol/dm³: (a) 1.0×10^{-6} , (b) 2.3×10^{-6} , (c) 5×10^{-6} , (d) 7.5×10^{-6} , (e) 1.1×10^{-5} , (f) 2.5×10^{-5} , (g) 5.5×10^{-5} , (h) 1.2×10^{-4} , (i) 2.7×10^{-4} , (j) 4.1×10^{-4} , (k) 1.0×10^{-3} , acc. to [144]

3.11. Podsumowanie zagadnień adsorpcji

Zagadnieniami adsorpcji zajmowali się między innymi Trasatti [219-222] i Nikitas [178], którzy sformułowali prawo rozkładu liczby miejsc charakterystycznych na powierzchni elektrody w funkcji ich energii (rys. 3.7). Zbadali oni, że większość punktów na powierzchni elektrody, niezależnie czy są to punkty o maksymalnej energii N_u czy też minimalnej N_o , adsorbują cząstki niezależnie od energii wiązania z powierzchnią w zakresie od U_o kilku dżuli do U_M odpowiadającego energii kilkudziesięciu dżuli.

Na przedstawionym wykresie (rys. 3.7) w zakresie energii od U_o do U_M (niewielki zakres około 42 J) znajduje się obszar, w którym ilość miejsc o różnej energii, reprezentowanej przez stosunek N_u/N_o , jest niezależna od energii (wiązania z powierzchnią). Wyniki badań [189, 221] wskazują, że miejsca na powierzchni metalu o niskiej energii nie biorą udziału w adsorbowaniu cząstek, a miejsca o wysokiej energii nie wpływają na równowagę stanu oddziaływania. Jedynie cząstki w miejscach o średniej energii – dla rozkładu równomiernego – są aktywne w adsorbowaniu cząstek na heterogenicznej powierzchni.



Rys. 3.7. Rozkład ilości miejsc adsorpcji w funkcji ich energii, wg [189, 221]

Fig. 3.7. Distribution of adsorption spot number vs. their energy, acc. to [189, 221]

Adsorpcja może także zmieniać się w czasie t , zgodnie z zależnością

$$\theta_t = A'' + B'' \log t \quad (3.24)$$

gdzie:

A'' , B'' – odpowiednie stałe.

Z powyższego wzoru widać, dlaczego adsorpcja do stanu ustalonego na elektrodzie zachodzi powoli, oraz dlaczego stan ustalony w typowych układach przy adsorpcji cząstek organicznych na elektrodzie nie jest uzyskiwany dla czasów kilkudziesięciu minut.

3.12. Czystość powierzchni metali i metody jej oceny

Powierzchnie ciał stałych, a zwłaszcza powierzchnie metali są zawsze silnie zanieczyszczone związkami powstającymi w wyniku oddziaływania powierzchni z otoczeniem, a w tym w szczególności z gazami. Na powierzchni powstają warstwy związane siłami Van der Waalsa (adsorpcja tlenu, pary wodnej, itp.), oraz warstwy związane siłami chemicznymi (chemisorpcja – warstwy tlenków, wodorotlenków, siarczków, itp.). Współczesne wymagania dotyczące powierzchni wyrobów wiążą się z estetyką i wyglądem zewnętrznym. Wiele wyrobów pokrywa się różnego typu powłokami ochronno-dekoracyjnymi. Aby powłoka trwale była związana z podłożem, musi być położona na jego czystą powierzchnię [55].

Dla różnych potrzeb, wymagana czystość powierzchni może się znacznie różnić. Powierzchnia ciał stałych krystalicznych różni się od powierzchni cieczy tym, że jej atomy lub cząsteczki mają bardziej ograniczoną swobodę poruszania. Poruszanie się cząsteczek na powierzchni ciała stałego odbywa się w bardzo ograniczonym zakresie. Cząsteczki „uwięzione” są w siatce krystalicznej i nie mają swobody ruchu. Wzrost temperatury powoduje wzrost ruchliwości cząsteczek lub atomów powierzchniowych.

Zmniejszenie powierzchni, a tym samym zmniejszenie wartości napięcia powierzchniowego, występuje np. przy ogrzewaniu drutów lub folii do temperatury zbliżonej do temperatury topnienia. Jeżeli ciało stałe stwarza się warunki, w których może się ono odkształcać jak ciecz, to można zmierzyć na-

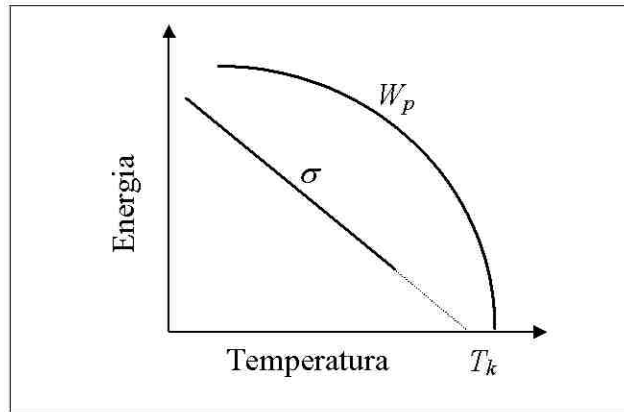
pięcie powierzchniowe takiego ciała. Napięcie powierzchniowe tych ciał mierzy się określając siłę, jaką należy przyłożyć, aby folia lub drut metalowy ani się nie rozciągały ani kurczyły.

Warstwa wierzchnia ciała stałego pozostaje w stanie pewnego naprężenia wynikającego z nierównomiernego rozkładu sił działających na atomy powierzchniowe, powodującego zazwyczaj przesunięcie ich położenia w siatce krystalicznej. Różnorakie sposoby obróbki powierzchni lub oddziaływań na powierzchnię czynników zewnętrznych mogą ten stan naprężeń zwiększyć lub zmniejszyć. Przykładem zwiększenia stanu naprężeń wskutek przesunięć atomów w powierzchniowej siatce krystalicznej może być adsorpcja CO_2 na powierzchni srebra poddawanej uderzeniom kulek stalowych spadających z różnej wysokości. Z kolei jako przykład zmniejszenia naprężeń w warstwie wierzchniej przedmiotu jest zastosowanie elektropolerowania po obróbce szlifowaniem, po walcowaniu lub po innych metodach obróbki mechanicznej.

3.12.1. Powierzchnia i jej własności energetyczne

Z budową ciała związane są dwa rodzaje energii: wewnętrzna i powierzchniowa. Energia wewnętrzna jest to całkowity zasób energii zmagazynowany we wnętrzu ciała i nie jest ona przedmiotem rozważań niniejszej pracy.

Energia powierzchniowa jest to różnica pomiędzy całkowitą energią wszystkich atomów lub cząsteczek warstwy powierzchniowej a energią, którą by one miały znajdując się we wnętrzu ciała. Miarą energii powierzchniowej jest praca, którą trzeba wykonać, aby przenieść atomy lub cząsteczki z wnętrza ciała na jego powierzchnię. Energia atomów warstwy powierzchniowej rośnie wraz ze wzrostem temperatury, a energia powierzchniowa W_p maleje (rys. 3.8). Energia powierzchniowa w stanie krytycznym, tj. przy ciśnieniu i temperaturze krytycznej, równa się zero (rys. 3.8), gdyż zanika różnica między fazami, a więc zanika i sama powierzchnia.



Rys. 3.8. Zależność napięcia powierzchniowego σ i energii powierzchniowej W_p od temperatury T , [59]

Fig. 3.8. Dependence of surface tension σ and surface energy W_p on temperature T , [59]

Praca potrzebna do utworzenia nowej powierzchni jednostkowej jest wielkością skalarną i nazywa się pracą powierzchniową, energią powierzchniową, lub swobodną energią powierzchniową (zob. rozdz. 2).

Zależność wartości napięcia powierzchniowego od temperatury podaje wzór Etvösa [59]:

$$\sigma_T = \sigma_o \cdot a(T_k - T - 6) \quad (3.25)$$

gdzie:

- σ_T – napięcie powierzchniowe w temperaturze T ,
- σ_o – napięcie powierzchniowe w temperaturze odniesienia,
- a – wartość stała,
- T – rozpatrywana temperatura,
- T_k – temperatura krytyczna.

Zgodnie z zasadami termodynamiki:

$$\sigma = W_p + T \frac{d\sigma}{dT} \quad (3.26)$$

Tylko w temperaturze 0 K występuje zależność $\sigma = W_p$. W temperaturach wyższych, stosunek $d\sigma/dT$ jest ujemny, a $\sigma < W_p$. Ponieważ $\sigma = W_p + Ts_p$, to

$$s_p = -\frac{d\sigma}{dT} \quad (3.25)$$

gdzie:

s_p – entropia na jednostkę pola powierzchni.

3.12.2. Napięcie powierzchniowe cieczy

Wewnątrz cieczy występują siły Van der Waalsa. Są to siły kulisto-symetryczne rozdzielone naokoło cząsteczki. Siły te dążą do zmniejszenia powierzchni cieczy. Aby powiększyć tę powierzchnię o dA , należy przesunąć cząsteczki na powierzchnię, czyli wykonać pracę W_p pokonując siły Van der Waalsa. Zmianie powierzchni fazy o dA odpowiada zmiana energii powierzchni o dW_p gdzie $dW_p = \sigma dA$ czyli

$$\sigma = \frac{dW_p}{dA} \quad (3.28)$$

gdzie:

σ – napięcie powierzchniowe.

Napięcie powierzchniowe czystych cieczy nie zmienia się w czasie, bowiem w miarę jego upływu nie następuje adsorpcja substancji rozpuszczonej na powierzchni, jak to zachodzi w roztworach.

Dla roztworów aktywnych, w których napięcie powierzchniowe znacznie różni się od napięcia czystego rozpuszczalnika, istnieje zależność napięcia powierzchniowego od stężenia roztworu wg wzoru:

$$\frac{\sigma}{\sigma_r} = 1 - b' \ln \left(1 + \frac{c}{a'} \right) \quad (3.29)$$

gdzie:

σ – napięcie powierzchniowe roztworu,

σ_r – napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika,

c – stężenie roztworu,
 a', b' – stałe charakterystyczne dla substancji rozpuszczonej.

3.12.3 Metody badań stanu energetycznego powierzchni

Metody badania energii powierzchni ciał stałych można podzielić na dwie grupy: metody obliczeniowe i metody eksperymentalne. Jedynie metody eksperymentalne można zastosować przy badaniu stanu energetycznego powierzchni jako funkcji jej zanieczyszczenia.

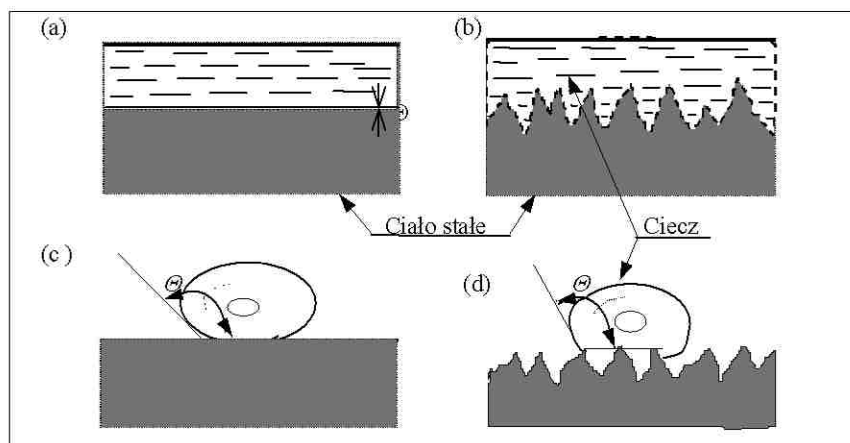
Energię powierzchniową można wyznaczyć na podstawie kąta zwilżania Θ , który tworzy kropla nie reagująca z badaną powierzchnią metalu. Przy obliczaniu energii powierzchniowej na podstawie kąta zwilżania Θ korzysta się ze wzoru na napięcie powierzchniowe σ_{sg} między ciałem stałym a gazem:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{lg} \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \quad (3.30)$$

gdzie:

σ_{lg} – napięcie powierzchniowe między cieczą a gazem, $N \cdot m^{-1}$.

Kąt Θ nazywa się kątem granicznym lub kątem zwilżania. Jeżeli kąt zwilżania $\Theta = 0$, to istnieje pełne zwilżenie (rys. 3.9 a,b). Jeżeli kąt $\Theta = 180^\circ$ (rys. 3.9c,d), to wtedy istnieje absolutna niezwilżalność.



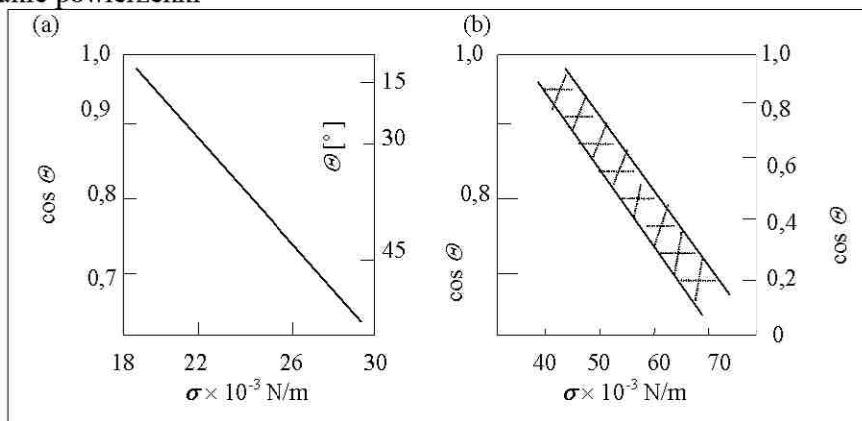
Rys. 3.9. Kąt zwilżania Θ ciała stałego: (a, b) cieczy zwilżającej, (c, d) cieczy niezwilżającej. Rysunki: a, c - dla powierzchni idealnie płaskiej, b, d - dla powierzchni rzeczywistej [59]

Fig. 3.9. Contact angle Θ of solid: (a, b) wetting liquid, (c, d) non-wetting liquid. Figures: a, c – for an ideal flat surface, b, d – for a real surface [59]

Badania doświadczalne wykazują, że między kątem zwilżania Θ a napięciem powierzchniowym σ istnieje prostoliniowa zależność (rys. 3.10a). W przypadku gdy zwilża się jedną powierzchnię cieczami należącymi do jednego szeregu homologicznego, zależność ta jest bardzo ścisła, natomiast w przypadku różnych powierzchni i różnych cieczy poszczególne wartości układają się w pasie o określonej szerokości (rys. 3.10b).

3.12.4. Ocena czystości powierzchni w przemyśle

Metale stosowane w przemyśle podlegają procesom przeróbki i obróbki mechanicznej, chemicznej, elektrochemicznej, cieplnej, itp. Końcowym etapem obróbki przedmiotu jest nadanie mu odpowiednich cech warstwy wierzchniej poprzez wypolerowanie, położenie powłoki metalowej, konwersyjnej lub malarskiej albo powłoki z tworzywa sztucznego. W tym celu powierzchnia przedmiotu musi być odpowiednio przygotowana, oczyszczona i odłuszczona [1, 12, 30-34, 60, 76, 143, 178, 189]. Stopień oczyszczenia powierzchni, szczególnie pod różnego rodzaju powłoki musi być inny. Każdy typ powłoki wymaga użycia odpowiedniego środka lub zespołu środków i metod oczyszczania a więc całego procesu składającego się z kolejnych etapów cyklu przygotowawczego. Przygotowanie powierzchni pod niektóre powłoki wymaga nieraz zastosowania bardzo wielu zabiegów. Z drugiej jednak strony, oczyszczanie powierzchni



Rys. 3.10. Zależność między kątem zwilżania Θ a napięciem powierzchniowym σ : (a) dla powierzchni teflonu i serii n-alkanów, (b) dla innych powierzchni i różnych cieczy [59]

Fig. 3.10. Dependence between contact angle Θ and surface tension σ : (a) for teflon surface and n-alkanes series, (b) for other surfaces and different liquids [59]

ponad wymagany etap procesu technologicznego niepotrzebnie zwiększa koszty produkcji. Z kolei niedostateczne oczyszczenie powierzchni poprzez niewłaściwy dobór środków i materiałów oraz metod obróbki spowoduje w konsekwencji odrzucenie wyrobów z powodu słabej adhezji powłoki.

Tak więc, czysta powierzchnia dla jednego zastosowania (pod powłoki galwaniczne), może być nadmiernie czysta dla drugiego (powłoki organiczne), albo też nie do przyjęcia – zbyt zanieczyszczona – dla innego zastosowania (powłoki typu CVD – *Chemical Vapour Deposition*, PVD – *Physical Vapour Deposition*). Znacznie mniejszego przygotowania wymagają również przedmioty podlegające ochronie czasowej przed korozją.

Czystość powierzchni jest bezpośrednią funkcją jej entalpii swobodnej [76, 143-144]. Im wyższa jest entalpia swobodna powierzchni metalu, tym powierzchnia jest bardziej czysta. Jeśli na powierzchni metalu zaadsorbowane zostaną cząstki substancji z otoczenia, wówczas energia swobodna tej powierzchni znacznie się zmniejszy, ponieważ znaczna jej część zostanie zużyta na związanie adsorbatu z powierzchnią. Powierzchnia staje się zatem „mniej czysta” i wykazuje niższe napięcie powierzchniowe σ .

W aspekcie przedstawionych faktów, w warunkach przemysłowych istotnym jest posiadanie prostych i pewnych metod oceny czystości powierzchni. W tym celu w większości przypadków stosowana jest metoda przerw wodnych. W metodzie tej wykorzystuje się napięcie powierzchniowe kropli wody, które wynosi $7,2 \times 10^{-2}$ N/m. Metoda ta pozwala na stwierdzenie, że powierzchnia jest „czysta” albo „zanieczyszczona”. Stopień tej „czystości” lub „zanieczyszczenia” nie jest dokładnie oceniony. Gdy kropla wody rozlewa się na powierzchni, oznacza to, że powierzchnia ciała stałego/metalu jest „czysta”. Pozostawanie kropli na powierzchni metalu oznacza wystąpienie „zanieczyszczenia”. Metoda z użyciem kropli wody, polegająca na badaniu kąta zwilżania Θ nie jest polecana do stosowania w praktyce przemysłowej. Można posłużyć się nią w laboratoriach zaopatrzonych w odpowiednie instrumenty badawcze.

Proces oczyszczania powierzchni można rozważać jako „energetyczne zwiększenie” energii wiązania adsorbatu z powierzchnią. Energię oczyszczania można rozważać jako sumę energii cieplnej, chemicznej i mechanicznej, uży-

tych w określonym czasie. Tak więc, jeśli energia mechaniczna (mieszanie, owiewanie) i czas czyszczenia są stałe, wówczas pożądane zmniejszenie zużycia energii cieplnej, jak np. obniżenie temperatury wody płuczącej z 70 °C do 50 °C, wymaga proporcjonalnego wzrostu energii chemicznej dla uzyskania porównywalnej efektywności oczyszczania powierzchni.

W celu dokładniejszego zbadania stopnia oczyszczenia powierzchni w praktyce przemysłowej przyjmuje się zestaw odpowiednich roztworów o znanych właściwościach – przede wszystkim o znanym napięciu powierzchniowym. Dla powierzchni metali i stopów na bazie żelaza, w pracy [71] zaproponowano przyjęcie 12 roztworów standardowych o różnym napięciu powierzchniowym σ , od około $2,7 \times 10^{-2}$ N.m⁻¹ do ponad 10×10^{-2} N.m⁻¹. Osiem z nich jest mieszaniną destylowanej wody z czystym etanolem. Ich napięcie powierzchniowe jest mniejsze niż $7,2 \times 10^{-2}$ N/m. Pozostałe trzy roztwory składają się z rozpuszczonego węgla potasu K₂CO₃ w wodzie dejonizowanej. Napięcie powierzchniowe tych roztworów jest wyższe niż σ wody destylowanej. Składy roztworów wraz z ich charakterystyką podano w Tabelicy 3.1.

Wodne roztwory etanolu gotowe są do badania zaraz po ich sporządzeniu. Roztwory K₂CO₃ wymagają natomiast przefiltrowania ich przez aktywowany węgiel drzewny w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń pochodzących z węgla potasu.

Stosując przedstawione w Tabelicy 3.1 roztwory można zbadać stopień przygotowania każdej stali, podając dane liczbowe o wielkości energii powierzchniowej. Wybór jednej z metod przygotowania i oczyszczenia powierzchni stali można dokonać na podstawie zaplanowanego procesu technologicznego części czy elementu maszyny lub urządzenia. Powierzchnia stali testowana jest następnie przy pomocy kropli odpowiedniego roztworu. Jeśli na

Tabela 3.1. Skład roztworów i ich dane charakterystyczne, wg [76, 128]
Table 3.1. Solution compositions and their characteristics, acc. to [76, 128]

Nr roztworu	Stężenie etanolu % obj.	Zmierzone napięcie powierzchniowe $\sigma \times 10^{-2}$ N/m	Masa właściwa g/cm ³
1	80	2,72	0,850
2	51	3,12	0,922
3	33	3,60	0,955
4	21,5	4,19	0,970
5	14,3	4,73	0,978
6	9,3	5,34	0,985

7	4,5	6,13	0,991
8	1	7,01	0,995
9	<i>Woda destylowana</i>	7,20	1,000
<i>Stężenie K_2CO_3, g/dm³</i>			
10	220	8,00	1,171
11	520	9,12	1,377
12	800	10,67	1,535

powierzchni tworzy się kropla, bada się roztwór następny z podanych w Tabelicy 3.1, aż do uzyskania efektu rozlewania się kropli na podłożu. Ostatni z roztworów, który tworzył kroplę świadczy o energii powierzchniowej oczyszczonej powierzchni stali.

Do oznaczania stopnia czystości, a więc pośrednio także energii powierzchniowej, na powierzchni płaskiej badanej próbki wykonuje się testy przy pomocy 6-7 kropeł w kilku punktach powierzchni. Czas badania powierzchni nie może przekraczać 15 minut od chwili jej oczyszczenia, gdyż wyniki uzyskane później nie będą prawdziwe (uzyska się niższe wartości). Próbki stalowe należy więc oczyścić, odtłuścić, wypłukać, osuszyć przez nawiew ciepłego powietrza i po tym natychmiast przystąpić do oceny czystości.

Bardzo istotnym jest utrzymanie w czystości samego roztworu [1-5, 11, 17-20, 27, 28, 50-52]. Nawet niewielkie ilości zanieczyszczeń pochodzenia organicznego, w szczególności środki powierzchniowo-aktywne, mogą zasadniczo zmniejszyć napięcie powierzchniowe danego roztworu czyniąc go bezużytecznym. Naczynia szklane, w których przetrzymywane są roztwory, powinny być dokładnie oczyszczone z użyciem kwasów chromowego i siarkowego cz.d.a. Należy zastosować niewielką ilość roztworu w celu przepłukania naczynia tuż przed napełnieniem pojemnika właśnie tym roztworem do testowania.

3.12.5. Techniki kontroli czystości powierzchni próbek

Po dokładnym przygotowaniu powierzchni próbek poprzez obróbkę mechaniczną wymagane jest często bardzo staranne oczyszczenie. Dostępne obecnie, czułe techniki badawcze są w stanie zweryfikować czystość powierzchni próbki. Czysta powierzchnia próbki powinna być wolna od śladów oleju, wody,

oraz różnego rodzaju cząstek stałych. Jak już wspomniano powyżej (p. 3.12.4), różne wymagania dotyczące czystości stwarzają konieczność zastosowania odpowiedniej technologii oczyszczania powierzchni. Wiadomo bowiem, że nie ma najlepszego sposobu przygotowania/oczyszczania powierzchni pod różnego rodzaju powłoki ochronne czy dekoracyjne [50].

Procesy przygotowania powierzchni obejmują odfuszczenie w rozpuszczalnikach, oczyszczanie zanurzeniowe, odfuszczenie w parach rozpuszczalnika, oczyszczanie i płukanie z użyciem ultradźwięków, oczyszczanie przez napyłanie (*spray*), nagrzewanie i napromieniowanie, oraz oczyszczanie przy użyciu wyładowań elektrycznych.

Oprócz cząstek stałych osadzonych na powierzchni, może być ona pokryta ciągłą bardzo cienką warstewką. Kilka technik inspekcyjnych powierzchni próbek stosowanych w optyce pokazano w Tablicy 7.2.

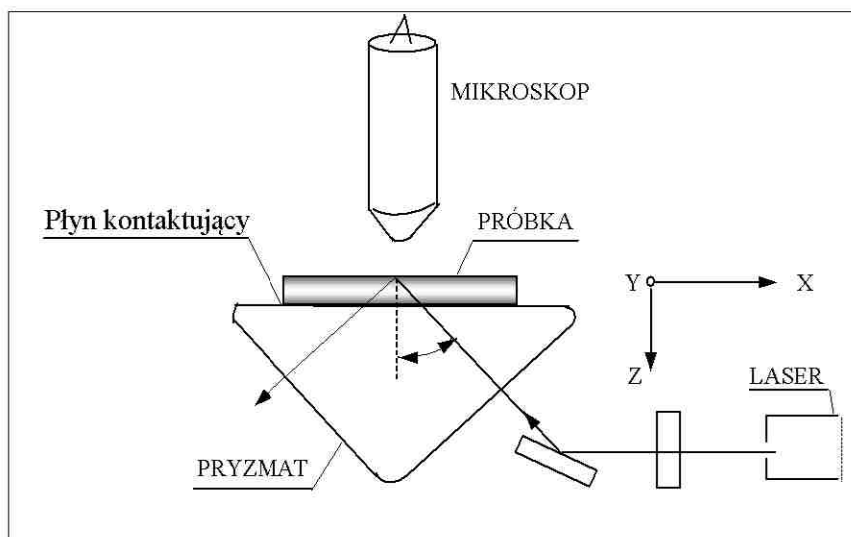
Tablica 3.2. Techniki inspekcyjne czystości powierzchni, wg [16]

Table 3.2. Inspection techniques for surface cleanness, acc. to [16]

Lp.	Nazwa urządzenia/techniki	Cząstki	Warstewki
1	Oświetlenie równoległą wiązką światła	x	x
2	Mikroskop Nomarskiego	x	x?
3	Mikroskop TIMR	x	x?
4	Elipsometria	x	x

Oko ludzkie może dostrzec bardzo drobne cząstki stałe na powierzchni. Mikroskop optyczny znacznie zwiększa te możliwości. Różne cząstki stałe, ich aglomeracje, pozostałości cieczy po płukaniu, ślady odcisków palców, oraz inne defekty powierzchniowe mogą być obserwowane przy użyciu mikroskopu Nomarskiego [9].

Powierzchnia ciał przezroczystych może być obserwowana z użyciem techniki TIMR (*total-internal-reflection microscopy*). Schemat takiego zestawu TIMR do inspekcji powierzchni próbki, składającego się z lasera, polaryzatora, pryzmatu i mikroskopu pokazano na rys. 3.11.



Rys. 3.11. Schemat zestawu do obserwacji defektów na powierzchni przezroczystej z użyciem mikroskopu TIRM (total-internal-reflection microscope), [16]

Fig. 3.11. Diagram of system schematic to observe defects on a transparent surface using TIRM (total-internal-reflection-microscope), acc. to [16]

Światło lasera po przejściu przez układ płytek i pryzmat odbija się od powierzchni próbki pod kątem krytycznym. Każda cząstka stała lub defekt powierzchniowy wpływa na wiązkę światła a efekt może być zaobserwowany poprzez okular mikroskopu.

Elipsometria jest bardzo czułą techniką pomiarową do wykrywania bardzo cienkich warstwek powierzchniowych o grubości rzędu monowarstwy lub nawet części monowarstwy.

Nie jest to typowa technika inspekcyjna, ale możliwa do wykorzystania w przypadku posiadania elipsometru zautomatyzowanego.

Informacje bardziej szczegółowe na temat elipsometrii podano w dalszej części pracy, dotyczącej współczesnych technik badawczych powierzchni (zob. rozdz. 10.10).

4. TRYBOELEKTROCHEMIA

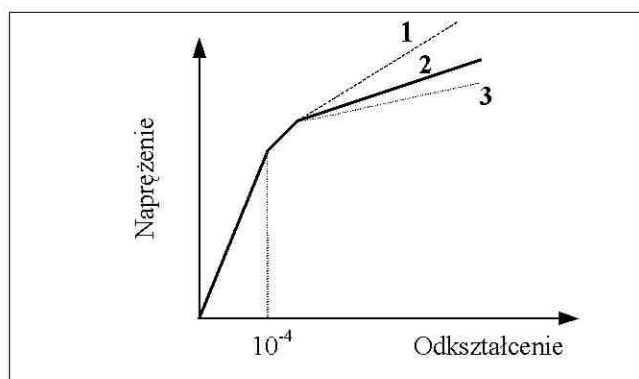
Liczne zjawiska adsorpcji cząstek na powierzchni ciała stałego mogą być zbadane z zastosowaniem metod typowych dla mechaniki i trybologii [54, 72-79]. W szczególności wykorzystuje się zjawisko tarcia przy różnych stanach powierzchniowych na próbkach, które są spolaryzowane elektrycznie. Takie połączenie metod badawczych stosowanych w trybologii i elektrochemii nazywa się tryboelektrochemią [12]. W ostatnich kilku dziesięcioleciach metody tryboelektrochemiczne były rozwijane w różnych krajach [12, 38, 72-79, 172], we Francji nazwano je polaromikrotrybometrią [38]. Dubois i Lacaze [38] zastosowali metody tryboelektrochemiczne do wykrywania warstewek zaadsorbowanych specyficznie. Włączenie nanotechnologii [16] daje duże możliwości przeprowadzania badań na poziomie molekularnym. Tryboelektrochemia stwarza także dodatkowe możliwości badań potencjału ładunku zerowego E_z (zob. również rozdz. 6). W przypadku badań granicy faz metal/roztwór elektrolitu, możliwość określenia potencjału ładunku zerowego jest jedną z ciekawszych propozycji zastosowania tryboelektrochemii. W pracy [75] zaproponowano m.in. aktywny sposób sterowania niektórymi właściwościami powierzchni przewodzących ciał stałych, głównie w zakresie zmian mikrotwardości.

4.1. Efekty Rebintera i Roscoe

Pomimo, że zarówno efekt Rebintera jak i efekt Roscoe [75, 191] są luźno związane z potencjałem ładunku zerowego, zostały one włączone do tego rozdziału ze względu na bardzo istotne odniesienie do praktyki.

Na wykresie (rys. 4.1) pokazano typowe zachowanie się metalu/stopu w układzie naprężenie-odkształcenie oraz wpływ warstewek powierzchniowych na przebieg krzywej. Pewne warstewki powierzchniowe, np. tlenki, powodują mechaniczne umocnienie materiału i takie zachowanie materiału nazywano efektem Roscoe. To właśnie Roscoe po raz pierwszy zaobserwował umocnienie kryształów kadmu pod wpływem jego tlenków. W przeciwieństwie do tego, pewne ciecze na powierzchni ciała stałego powodują „efekt mięknięcia”. Wiele z tych cieczy to środki smarujące, jak np. kwas oleinowy. Rebinder był jednym z pierwszych badaczy, który zaobserwował takie zachowanie się na

wielu metalach i ciałach stałych z użyciem różnych cieczy – stąd efekt Rebindera.

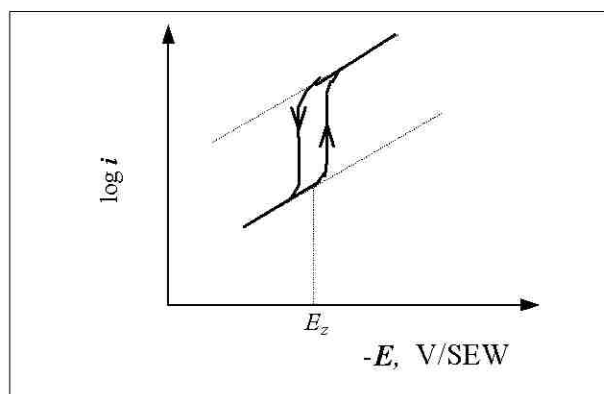


Rys. 4.1. Schematyczne ujęcie niesamoistnych efektów powierzchniowych: 1 – z warstwą twardą (efekt Roscoe), 2 – normalne, 3 – z warstwą cieczy powierzchniowo-aktywnej (efekt Rebindera), [75, 191]

Fig. 4.1. Non-intrinsic surface effects schematic: with a hard film (Roscoe effect), 2 – standard, 3 – with surface active liquid film (Rebinder's effect), [75, 191]

Krzywe naprężenie-odkształcenie na rys. 4.1 wskazują, że stan powierzchni i występujące na niej warstewki mogą wpływać na zachowanie się materiału — może się on umacniać, tak jak w przypadku efektu Roscoe, lub wykazywać osłabienie, zwane efektem Rebindera. Ten rodzaj wpływu na właściwości powierzchni został określony „sterowaniem pasywnym” [75-78], w odróżnieniu od „sterowania aktywnego”, w którym poza stanem chemicznym powierzchni (lub niezależnie od tego stanu), można wpływać na właściwości materiału poprzez przyłożenie pewnego ładunku elektrycznego i , zależnie od potencjału ładunku zerowego badanego materiału, wpływać na jedną z zasadniczych właściwości materiału – jego mikrotwardość. W ten sposób, przykładając do próbki odpowiedni potencjał elektryczny, można w określonym zakresie zwiększyć mikrotwardość (maksimum krzywej elektrokapilarnej), lub ją zmniejszyć. Bockris ze współpracownikami [17] zajmował się także badaniami tych zjawisk i potwierdza jedynie, że zależnie od potencjału elektrody, zmienia się współczynnik tarcia f . Według niektórych badaczy nie wydaje się pewne, czy zmienia się także mikrotwardość a w związku z tym wiele innych właściwości powierzchni. Niemożliwość jednoznacznej oceny związana jest z brakiem stałej odtwarzalności wyników badań [17, 74-79].

Wiadomo [1-5, 9-12], że przy potencjale $E > E_z$ występuje adsorpcja specyficzna anionów. Badania zależności gęstości prądu od potencjału próbki, $\log i = f(E)$ [172] przeprowadzone na niektórych metalach (Tl, Pb, Mn) wykazują, że w pobliżu potencjału ładunku zerowego E_z pojawia się pętla histerezy. Tego rodzaju przebiegi krzywych prezentowane były ostatnio przez Petrii'ego [172] i nazywa się to efektem Kolotyrykina (rys. 4.2).



Rys. 4.2. Efekt Kolotyrykina obserwowany wokół punktu ładunku zerowego E_z dla niektórych metali [172]

Fig. 4.2. Kolotyrkin effect observed near zero charge point E_z for some metals [172]

4.2. Podstawy elektrochemicznego oddziaływania na materiał

Jednym z ciekawszych zjawisk którymi zajmuje się tryboelektrochemia jest zmiana współczynnika tarcia od warunków elektrycznych w jakich znajdują się dwie części metalowe lub para ślizgacz/niemetal-metal w czasie ruchu posuwistego (przesuwania się) obu elementów względem siebie. Idea nie jest nowa, ponieważ już w roku 1877 Edison odnotował, że siła tarcia zależy od warunków elektrycznych przesuwających się po sobie mokrych powierzchni. Badania zjawiska prowadzili m.in. Rebinder i Wenström [za 17, 75-78] z użyciem oscylującego wahadła Katera. W przyrządzie tym jedno z ramion zakończone elementem trącym stykało się z powierzchnią próbki zanurzoną w cieczy. Badano logarytmiczny dekrement tłumienia* (see next page), który zależał od potencjału próbki, przy zanikaniu szybkości oscylacji. Na podstawie wyników badań sformułowano teorię o zależności twardości od przyłożonego potencjału. Zmiana potencjału powodowała zmianę swobodnej energii powierzchniowej. Ta z kolei wpływa na ruch dyslokacji [17, 191] a więc pełzanie

i zmianę twardości. Twardość materiału osiąga swoje maksimum w punkcie ładunku zerowego.

4.2.1. Zmiana własności mechanicznych materiału

Energia odkształcenia sprężystego metalu, U_{spr} jest określona zależnością

$$U_{spr} = \frac{\sigma_1^2}{2Y} \quad (4.1)$$

na jednostkę objętości, gdzie

σ_1 – jest naprężeniem jednoosiowym w N.m^{-2} , natomiast
 Y – jest modułem Younga (N.m^{-2}).

W ten sposób, dla równomiernego naprężenia hydrostatycznego 10^4 N.m^{-2} , $Y \cong 10^6 \text{ N.m}^{-2}$, otrzymuje się $U_{spr} \text{ cm}^{-3} \cong 0,5 \times 10^{-1} \text{ J}$. Przyjmując objętość molową metalu 10 cm^3 , energia odkształcenia molowego wyniesie $0,5 \text{ J.mol}^{-1}$. W przykładzie tym, $0,5 = -nF\Delta E$, gdzie ΔE jest zmianą potencjału elektrodowego spowodowaną naprężeniem 10^4 N.m^{-2} . Dla $n = 2$, $\Delta E \cong -2 \mu\text{V}$, czyli występuje niewielka zmiana potencjału. Bezpośredni wpływ zewnętrznego naprężenia w obszarze sprężystym jest zatem mały. Jednak naprężenia lokalne, wywołane często krzepnięciem metalu, mogą mieć znaczenie zasadnicze. Przykładem może być rozwój mikropęknięć szlifierskich w warstwach powierzchniowych, wzrost szybkości roztwarzania anodowego niektórych metali jako wynik zmiany naprężenia w czasie, oraz wzrost roztwarzalności, szczególnie w obszarach dyslokacji i defektów, gdzie naprężenia lokalne mogą być bardzo duże.

Rzadko zwraca się uwagę na to, że pole elektryczne występujące na granicy faz w warstwie podwójnej (10^7 - 10^8 V.cm^{-1}) może spowodować ciśnienie elektrostrykcyjne rzędu $\sim 10^3 \text{ MPa}$.

W punkcie ładunku zerowego E_z , zmniejsza się ruch/przesuw dyslokacji, pełzanie pojedynczych kryształów osiąga minimum, a twardość – maksimum.

*Uwaga: dekrement tłumienia = wielkość charakteryzująca zanikanie drgań lub ruchów swobodnych wahadła w układzie drgającym. Logarytmiczny dekrement tłumienia

$\delta = \ln \frac{x_n}{x_{n-1}}$ jest logarytmem naturalnym stosunku dwu kolejnych maksymalnych wy-

chyień, x_n i x_{n-1} (w tę samą stronę) odpowiednich wielkości fizycznych; zależy on od wielkości strat wywołujących tłumienie drgań lub, tak jak w omawianym przypadku, wychyleń wahadła.

Zgodnie z tym faktem, gdy powierzchniowy ładunek nadmiarowy osiąga zero, redukcja ruchu dyslokacji powoduje przełom między płaszczyznami kryształów.

Zmiana swobodnej energii powierzchniowej σ wraz ze zmianą potencjału ma bardzo istotne znaczenie. Wartość σ dla granicy faz metal-roztwór wynosi około 10^{-4} J.cm⁻², czyli w przeliczeniu na jednostkę objętości 10^4 J.cm⁻³. Dla metalu, którego objętość molowa wynosi 10 cm³, energia powierzchniowa na mol równa się około $10^4 \times 10 = 10^5$ J.mol⁻¹, lub 100 kJ.mol⁻¹ (\cong 24 kcal.mol⁻¹). Zmiana energii σ dla powierzchni metalu spowodowana zmianą potencjału na granicy faz wyniesie zatem około 25%, lub 25 kJ.mol⁻¹ (\cong 6 kcal.mol⁻¹). Jeśli L_{subl} jest ciepłem sublimacji, a F_w jest siłą wiązania międzymolekularnego (mol⁻¹), można wówczas zapisać

$$L_{subl} = \frac{1}{2} c_{ko} F_w \quad (4.2)$$

gdzie:

c_{ko} – jest liczbą koordynacji atomów w metalu.

Wartości L_{subl} dla metali wynoszą od 100 do 400 kJ.mol⁻¹, przy czym metale o większej twardości, takie jak Fe lub Pt, mają wartości bliższe górnej granicy podanego zakresu. Przyjmując $L_{subl} = 400$ kJ.mol⁻¹, $c_{sieć} = 12$, $F_w \cong 66$ kJ.mol⁻¹, a zatem różnica potencjału na granicy faz metal-roztwór może zmniejszać siłę wiązania w warstwie wierzchniej o $1/4 \times 66 \cong 16$ kJ/wiązanie, czyli o około 40%. Taka zmiana siły wiązania może pomagać rozprzestrzenianiu się mikropęknięć powierzchniowych, itp.

Powyższe rozważania dają pogląd na znaczenie takich zjawisk, jak wpływ adsorpcji anionów, które obniżają energię powierzchniową σ wraz z siłą wiązania powierzchniowego, dając początek zerwaniu wiązań, wzmagając mikropęknięcia.

4.2.2. Polaromikrotrybometria

Opisane powyżej zależności niektórych właściwości powierzchniowych materiału od warunków elektrochemicznych mają duże znaczenie praktyczne. Badania tymi zajmowało się wielu badaczy w ciągu dziesięcioleci (Rebinder, Bockris, Parry-Jones, Lacaze) [16, 17, 26, 38, 73-81, 191, 211]. Dość powszechnie wykorzystywana jest metoda badania zmiany współczynnika tarcia z użyciem bardzo różnych przyrządów i aparatury. We Francji, głównie w CNRS [25, 26, 38] metoda polaromikrotrybometrii stosowana jest od ponad ćwierć wieku do badań, głównie adsorpcji. Często stosuje się też wahadło Kater'a, którego jedno z ramion zaopatrzone jest w odpowiedni ślizgacz stykający się z badaną powierzchnią próbki pokrytej warstewką cieczy. Zmiana okresu zanikania oscylacji pod wpływem przyłożonego do próbki potencjału świadczy o zmianie ładunku elektrycznego na badanej powierzchni, pozwalając na określenie potencjału ładunku zerowego E_z .

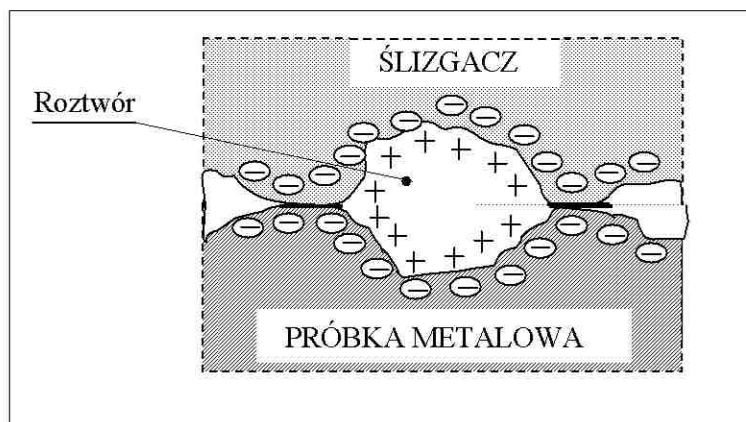
Inne wykorzystanie zjawiska tarcia w badaniach elektrochemicznych, to użycie metalowego przewodu/druku pokrytego roztworem, na którym przesuwana się ślizgacz. Zmiana potencjału próbki (w postaci drutu) daje także możliwość znalezienia zależności współczynnika tarcia od przyłożonego potencjału.

Zmiana mikrotwardości materiału pod wpływem przyłożonego potencjału dała początek polaromikrorazometrii, głównie mikroskrawania próbek zanurzonych w różnych roztworach [7, 17, 75-78, 132, 190]. Obecnie dąży się do poprawy powtarzalności wyników doświadczeń, a jedną z dróg poprawy efektywności badań może być użycie nanoindentera wraz z oprzyrządowaniem dodatkowym (*nanoscratch tester*) oraz elektrochemicznego STM (*Scanning Tunneling Microscope* -zob. rozdz. 10).

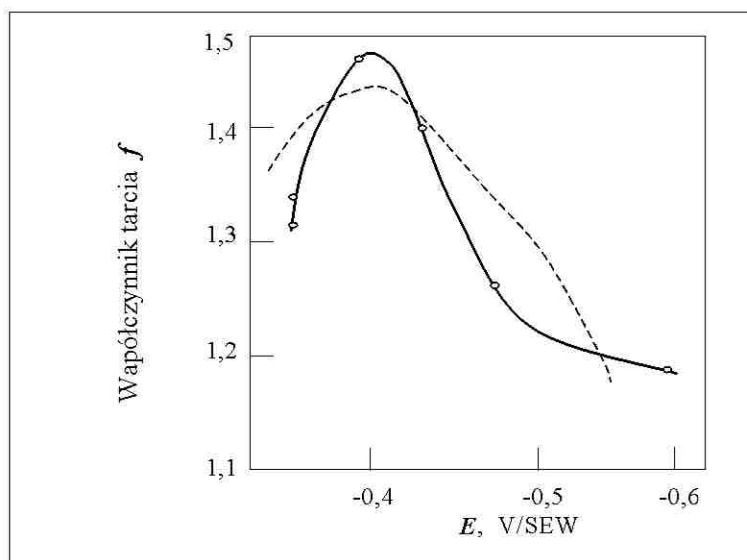
4.3. Podstawy teoretyczne tryboelektrochemii

Podstawy teoretyczne tryboelektrochemii podali Bockris i Sen [17] przed ponad trzydziestoma laty. Wiadomo, że kontakt rzeczywisty dwu stykających się ciał stałych jest niewielką częścią stykających się powierzchni geometrycznych (rys. 4.3). Główny ciężar przenoszą wystające fragmenty par trącej. Na mokrej powierzchni, elektryczna warstwa podwójna oddziela dwa stykające się ciała, a oddziaływanie pomiędzy warstwami rozmytymi należącymi do każdego z ciał odbywa się przeciwko sile ciężkości. Jednakże siły tarcia – te, które spowalniają ruchy oscylacyjne wahadła Kater'a, lub zapobiegają zsuwaniu się pierścienia na drucie zawieszonym pod niezbyt ostrym kątem do poziomu – zależą od składowej siły ciężkości mg , gdzie m jest masą wspomnianego pierścienia, g jest przyspieszeniem ziemskim. Jeśli siła ciężkości zmniejszy się – dzięki oddziaływaniu warstwy podwójnej – siła tarcia również

ulegnie zmniejszeniu. W punkcie odpowiadającym potencjałowi ładunku zerowego E_z nie ma ładunku na powierzchni, a więc przy tym potencjale nie ma elektrycznych oddziaływań między powierzchniami, czyli siła tarcia powinna osiągnąć maksimum (rys. 4.4).



Rys. 4.3. Schemat obszaru powierzchni stykającego się ślizgacza z próbką [17]
Fig. 4.3. The area of slider-sample contact schematic [17]



Rys. 4.4. Wykres zmiany współczynnika tarcia w funkcji potencjału metalu (Pt na Pt) w roztworze HClO_4 ; ---- wykres teoretyczny, — wykres doświadczalny [17]

Fig. 4.4. Change of friction coefficient vs. metal potential (Pt on Pt) in HClO₄ solution; ---- theoretical plot, ——— experimental plot [17]

Wychodząc z zależności fizycznej

$$f = \frac{F}{R} \quad (4.3)$$

Jeżeli, $F = \sigma_T A_0$ gdzie σ_T jest naprężeniem rozciągającym bardziej miękkiego z dwu stykających się materiałów, A_0 jest polem powierzchni mikrostryku, R jest siłą/reakcją normalną opisaną zależnością

$$R = [w \cos \Theta_s - F_a (A - A_0)] - \rho_0 A_0 + F_{el} (A - A_0) \quad (4.4)$$

przy czym

w – jest ciężarem ślizgacza,

Θ_s – kątem odchylenia ślizgacza od poziomu,

F_a – jest siłą przyciągania na jednostkę pola powierzchni bez kontaktu między ciałami,

ρ_0 – jest siłą przyciągania na jednostkę pola powierzchni w strefie mikrostryku,

F_{el} – jest odpychaniem elektrostatycznym „netto” między warstwami podwójnymi na jednostkę pola.

Jednakże współczynnik tarcia jest niezależny od pola geometrycznego styku, a zatem ciężar ślizgacza musi spełniać zależność

$$w \cos \Theta_s + F_{el} (A - A_0) \gg \rho_0 A_0 + F_a (A - A_0) \quad (4.5)$$

czyli

$$f = \frac{\sigma_T A_0}{w \cos \Theta_s + F_{el} (A - A_0)} \quad (4.6)$$

Siłę odpychania elektrostatycznego między dwoma warstwami podwójnymi Gouy'a F_{el} można obliczyć przyjmując, że pole jednej z nich znajduje się w odległości x i oddziałuje na drugą warstwę podwójną i zakładając q_r jako pewne pole ładunku w odległości $1/\kappa$ od powierzchni metalu. Jeśli zatem $q_m = q_r$, to

$$F_{el} = -q_r [(-\kappa \psi_0 e^{-\kappa x}) - (+\kappa \psi_0 e^{-\kappa[x+(1/\kappa)]})]$$

$$= q_r \kappa \psi_0 (e^{-\kappa x} - e^{-\kappa[x+(1/\kappa)]}) \quad (4.7)$$

Podstawiając

$$\kappa = \frac{4\pi}{\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon n_0 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{ne_0}{kT} \quad (4.8)$$

oraz

$$q_r = \frac{(\varepsilon n_0 kT)^{1/2}}{(2\pi)^{1/2}} \psi_0 \frac{ne_0}{kT} \quad (4.9)$$

to zależność (4.7) przyjmuje postać

$$F_{el} = \kappa \left(\frac{\varepsilon n_0 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{ne_0}{kT} \psi_0^2 (e^{-\kappa x} - e^{-\kappa[x+(1/\kappa)]}) \quad (4.10)$$

$$\kappa \psi_0 = \frac{4\pi}{\varepsilon} q_r \quad (4.11).$$

Wyrażając teraz $\kappa \psi_0$ z równania (4.11) w funkcji q_r otrzymuje się

$$F_{el} = \frac{4\pi q_r^2}{\varepsilon} \{e^{-\kappa x} - e^{-\kappa[x+(1/\kappa)]}\} \quad (4.12)$$

Podstawiając równanie (4.10) lub (4.12) do równania (4.6) otrzymuje się

(4.13)

i (4.14)

$$f = \frac{\sigma_T A_0}{w \cos \Theta_s + \kappa (\varepsilon n_0 kT / 2\pi)^{1/2} (ne_0 / kT) \psi_0^2 (e^{-\kappa x} - e^{-\kappa[x+(1/\kappa)]}) (A - A_0)} \quad (4.13)$$

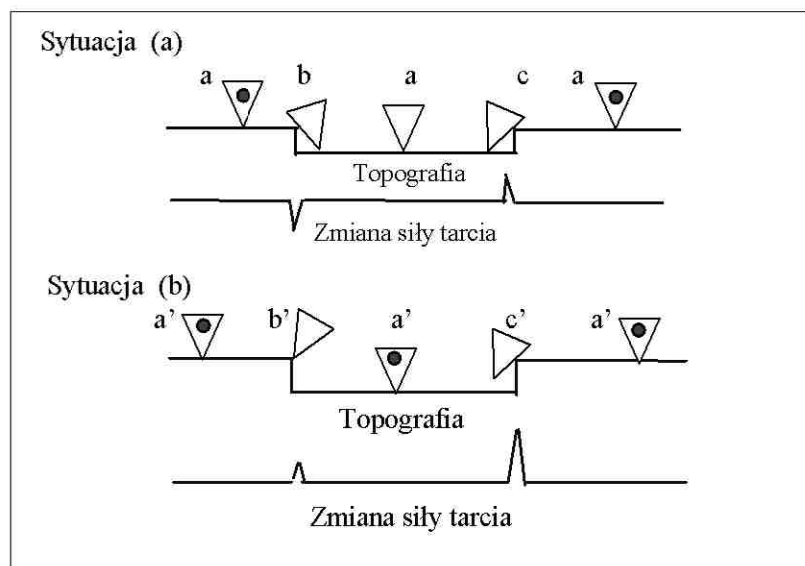
$$f = \frac{\sigma_T A_0}{w \cos \Theta_s + (4 \pi q_f^2 / \varepsilon)(e^{-\kappa x} - e^{-\kappa[x+(1/\kappa)]})(A - A_0)} \quad (4.14)$$

Bockris i Sen [17] uzyskali dobrą zgodność między wyprowadzonymi zależnościami teoretycznymi i wynikami doświadczeń dla pary powierzchni trących Pt na Pt w HClO₄ (zob. rys. 4.4).

4.4. Nanotrybologia z kontrolą elektrochemiczną – przykład praktyczny

Poza polaromikrotrybometrią, coraz częściej badania efektów powierzchniowych wykonuje się w skali zbliżonej do atomu. Przykładem są ostatnie badania nanotrybologiczne, w ustalonych cyklicznie warunkach elektrochemicznych, prowadzone przez *Szwajcarskie Centrum Mikrotechniki i Elektroniki* w Neuchâtel [16] oraz badania przeprowadzone przez Wrighta i Page'a [211].

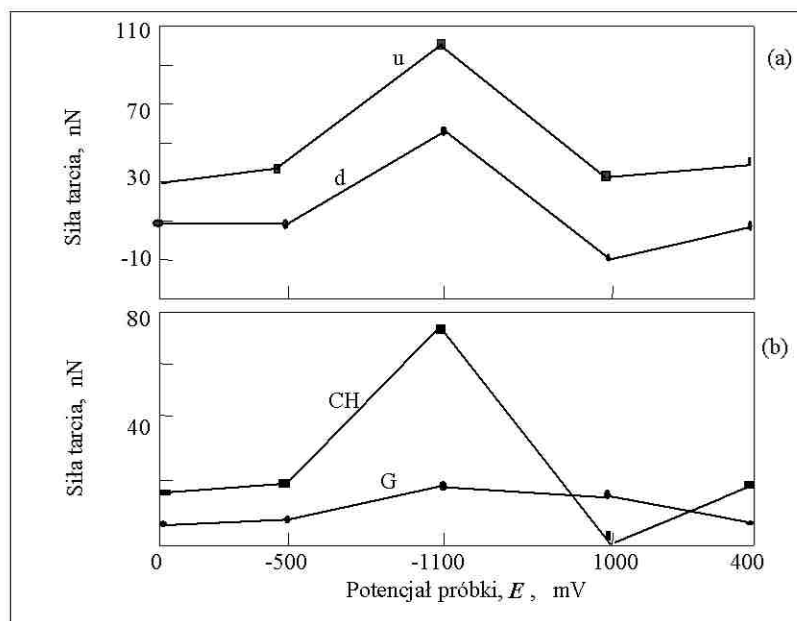
Do badań [16] użyto specjalnego mikroskopu do pomiaru sił tarcia w skali atomowej AST (*Atomic Scale Tribometer*^m), mierząc zmianę siły spowodowanej uskokiem na powierzchni próbki (rys. 4.5). Konstrukcja mikroskopu pozwalała na skanowanie powierzchni próbki osadzonej w celce elektrochemicznej i rejestrację składowych siły w układzie XY z bardzo wysoką rozdzielczością.



Rys. 4.5. Zachowanie się końcówki igły na powierzchni próbki z uskokiem i odpowiadająca jej zmiana siły. Małymi literami oznaczono zmianę wartości siły tarcia (przechył końcówki igły) w następujących sytuacjach: (a) $b < a < c$, oraz (b) $a' < b' < c'$, wg [16]

Fig. 4.5. Needle tip behaviour on sample surface with a step and corresponding force changes. Small letters are referred to change of friction force (needle tip tilt) with: (a) $b < a < c$, and (b) $a' < b' < c'$, [16]

Do badań użyto [16] grafitu pirolitycznego (HOPG), który jest substancją bardzo interesującą ze względu na zastosowanie jako smar stały. W materiale tym w prosty sposób można było utworzyć płaskie tarasy. Wysokość stopni wynosiła odpowiednio jedną warstwę atomową ($\sim 3.5 \text{ \AA}$), i dwie warstwy atomowe ($\sim 7 \text{ \AA}$). Poza tym wcześniej znane były charakterystyki elektrochemiczne grafitu. Jako elektrolit zastosowano nieadsorbujący się roztwór $0,1M \text{ NaClO}_4$ dający przewodnictwo jonowe. Przed doświadczeniem badano [16] charakterystyki woltamperometryczne (CV – *Cyclic Voltametry*) w celu znalezienia charakterystyki obszaru idealnie polaryzowalnego próbki (brak reakcji elektrochemicznej, rys. 4.6).



Rys. 4.6. Zmiana siły tarcia w funkcji potencjału przyłożonego do próbki grafitowej: (a) absolutne wartości siły mierzonej przy przesuwie igły „u” w górę próbki, „d” w dół próbki, oraz (b) zmierzona siła tarcia zależna od czynnika geometrycznego G i chemicznego CH, wg [16]

Fig. 4.6. Change in friction force vs. potential applied to a graphite sample: (a) absolute force values measured at needle movement „u” up to the sample top, „d” down the sample, and (b) measured friction force dependent on geometric G, and chemical CH factors, acc. to [16]

Woltamperometria CV służy nie tylko do monitorowania zachowania elektrochemicznego, ale jest także czułym narzędziem analitycznym do wykrywania nawet minimalnych zanieczyszczeń elektrolitu oraz ewentualnych zmian w morfologii próbki (rys. 4.6)

Badania prowadzono dla kilku ustalonych potencjałów próbki względem elektrody AgCl/Ag. Wyniki pomiarów zmiany siły przy przesuwie końcówki igły w górę stopnia i w dół – przedstawiono na rys. 4.6. Na rys. 4.6 b dodatkowo wydzielono wpływy: geometryczny (G), związany z pokonaniem przez igłę instrumentu przyjętego progu próbki, oraz chemiczny (CH), odpowiadający wpływowi użytego roztworu elektrolitu.

Uzyskano dobrą powtarzalność doświadczeń a rozrzut wyników mieścił się w granicach 10% ich wielkości. Wyniki pomiarów wyraźnie wskazują [16], że udział „czynnika geometrycznego” (G), zależnego od topografii próbki, jest zdecydowanie mniejszy, niż wpływ „czynnika chemicznego” (CH).

Autorzy tych badań [16] tłumaczą tę zmianę siły „tarcia chemicznym” będącym odpowiedzią na ruch końcówki igły w płynie na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu. Siła adhezji tych warstw, a zatem i opór na przesuwanie końcówki igły po powierzchni jest funkcją przyłożonego do próbki potencjału (w układzie potencjostatycznym). W pewnym zakresie potencjałów (–1100 mV) obserwuje się gwałtowny wzrost siły tarcia, co oznaczałoby, że jest to zakres potencjału ładunku zerowego. Z kolei przy wartości potencjału +1000 mV udział „czynnika chemicznego” spada do zera (rys. 4.6 b). Takie zachowanie się autorzy badań [16] tłumaczą poślizgiem „naturalnym”.

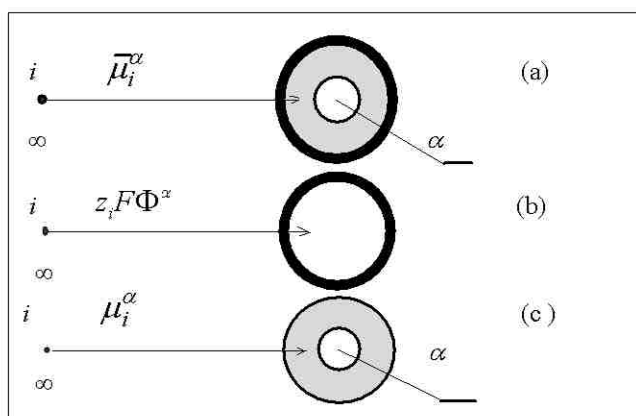
Należy wyraźnie stwierdzić, że są to dopiero doświadczenia wstępne w nano-skali. Istotną cechą tego rodzaju badań jest możliwość wyeliminowania znacznej liczby czynników lub parametrów nieznanych albo nie dających się kontrolować. Dalsze systematyczne badania powinny dotyczyć wpływu pH roztworu elektrolitu jak i samego elektrolitu oraz stosowanych dodatków. Nie ulega również wątpliwości, że badania na graficie, podobnie jak uprzednio dość szerokie badania na złocie, czy platynie, są znacznie łatwiejsze ze względu na odporność materiału na utlenianie i reakcje chemiczne. Na podstawowe badania czeka wciąż szeroka grupa materiałów metalowych, zarówno czystych jak i stopów.

5. POTENCJAŁ ELEKTROCHEMICZNY

Potencjał elektrochemiczny $\bar{\mu}_i^\alpha$ definiuje się jako sumę potencjału chemicznego μ_i^α cząstki i fazy α i pracy elektrycznej $z_i F \Phi^\alpha$ niezbędnej do przeniesienia mola naładowanych cząstek e przez granicę faz [18, 31, 194]

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \Phi^\alpha \quad (5.1)$$

Przyjmując swobodną cząstkę i (jon, elektron, cząsteczkę obojętną elektrycznie) w nieskończoności, przypisuje się jej zerową wartość energii, następnie rozważa się pracę przeniesienia 1 mola cząstek ze stanu odniesienia do wnętrza jednorodnej fazy α . Fizyczne znaczenie składowych potencjału elektrochemicznego można zobrazować przy pomocy rysunku (rys. 5.1) [49]. Niech faza α ma kształt kuli (rys. 5.1 a).



Rys. 5.1. Schematyczne przedstawienie rozdziału potencjału elektrochemicznego cząstki i w fazie α na część chemiczną i elektrochemiczną, wg [31]

Fig. 5.1. Schematic presentation of electrochemical potential distribution of a particle i in the α phase into chemical and electrochemical parts, acc. to [31]

Z kuli tej można zdjąć warstwę wierzchnią, w skład której wchodzi dipole jak i swobodne ładunki elektrostatyczne fazy α . Wg teorii Ostrogradskiego-Gaussa [29], elektrostatyczna składowa potencjału elektrochemicznego reprezentuje pracę wprowadzenia cząstki i do wnętrza hipotetycznej powłoki (rys. 5.1 b).

Z drugiej strony praca wprowadzenia tej cząstki i do wnętrza pozostałej nienaładowanej kuli będzie równa potencjałowi chemicznemu cząstki i w fazie α , to jest μ_i^α (rys. 5.1 c).

Potencjał wewnętrzny fazy α można podzielić na dwa udziały [31, 189]

$$\Phi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha \quad (5.2)$$

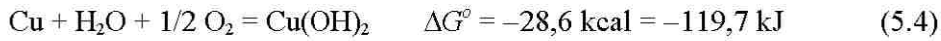
Symbolem ψ^α oznaczono potencjał zewnętrzny fazy α (Volty). Jest to potencjał elektrostatyczny w odległości 10^{-4} cm od geometrycznej granicy faz. Wynika on z wypadkowego ładunku fazy i można go obliczyć metodami klasycznej elektrostatyki na podstawie znajomości rozkładu ładunków w fazie α . Iloczyn $z_i F \psi^\alpha$ jest równy pracy elektrycznej sprowadzenia 1 mola jonów z nieskończoności do granicy fazy α na wzmiarkowaną powyżej odległość 10^{-4} cm. Symbolem χ^α oznaczono natomiast potencjał powierzchniowy fazy α . Iloczyn $z_i F \chi^\alpha$ jest równy pracy elektrycznej związanej z przekroczeniem przez 1 mol jonów granicy faz. Nawet wówczas, gdy faza α nie jest obdarzona wypadkowym ładunkiem elektrycznym, jej potencjał powierzchniowy jest różny od zera, z powodu orientacji dipoli cząsteczkowych i lokalnych różnic stężeń jonów lub elektronów w warstwie powierzchniowej [205].

Potencjał elektrody definiuje się natomiast jako siłę elektromotoryczną ogniwa (SEM) złożonego z danej elektrody i odpowiedniej elektrody porównawczej. Jako elektrodę porównawczą wybiera się zwykle standardową elektrodę wodorową (SEW), dla danej temperatury.

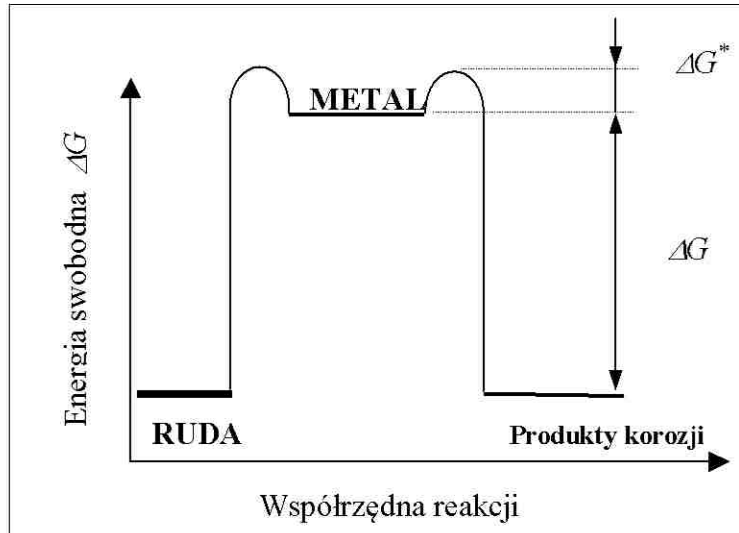
5.1. Potencjał termodynamiczny i równanie Nernsta

Tendencja do zajścia reakcji chemicznej, w szczególności reakcji metalu z otoczeniem pod stałym ciśnieniem wyraża zmiana potencjału termodynamicznego ΔG . Im wartość ta jest bardziej ujemna, tym metal wykazuje większą skłonność do reakcji ze środowiskiem. Jako przykład mogą posłużyć reakcje magnezu i miedzi z wodą w temperaturze 25 °C:





Porównując wartości ΔG° obu reakcji można stwierdzić, że z punktu widzenia termodynamicznego skłonność magnezu do reakcji z wodą jest dużo większa niż miedzi. Jednakże duża ujemna wartość ΔG° niekoniecznie oznacza dużą szybkość utleniania metalu, na co mogą mieć wpływ również czynniki kinetyczne reakcji. Jeżeli ΔG° reakcji metalu ze środowiskiem jest wartością dodatnią, to można powiedzieć, że metal w środowisku wodnym nie utlenia się, np.:



Rys. 5.2. Poglądowy schemat zmiany energii swobodnej metalu na skutek utleniania

Fig. 5.2. Change in metal free energy due to oxidation schematic

Skłonność metalu do utleniania może być wyrażona również za pomocą siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa elektrochemicznego, występującego w procesie. Zmiana potencjału termodynamicznego reakcji utleniania ΔG odpowiada wielkości energii elektrycznej reakcji i wyraża się wzorem:

$$\Delta G = -zFE \quad (5.6)$$

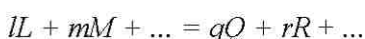
gdzie:

z – liczba elektronów, biorących udział w reakcji, lub liczba ładunkowa reakcji ogniwa,

F – stała Faradaya (96.484 C.mol⁻¹),
 E – siła elektromotoryczna ogniwa.

Potencjał elektrodowy metalu zanurzonego w roztworze elektrolitu, zawierającego jego własne jony, może być odwracalny, chociaż zwykle zakładana odwracalność jest rzadko spełniana w warunkach rzeczywistych. Potencjały elektrodowe metali w roztworach ich jonów o aktywności równej 1 w temperaturze 25 °C nazywa się standardowymi. Potencjały te mierzy się względem standardowej elektrody wodorowej, której potencjał przyjęto umownie za równy zeru.

Można wyprowadzić równanie, wyrażające SEM ogniwa w funkcji stężenia reagentów i produktów reakcji:



tj. l moli substancji L plus m moli substancji M daje q moli substancji Q plus r moli substancji R plus ... Odpowiadająca zmiana entalpii swobodnej, ΔG dla tej reakcji wyniesie:

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R + \dots) - (lG_L + mG_M + \dots) \quad (5.7)$$

gdzie:

G_Q – odpowiada molarnej entalpii swobodnej substancji Q , itd. Entalpię swobodną ($G = H - TS$) nazywa się również energią swobodną Gibbsa lub potencjałem termodynamicznym.

Dla warunków standardowych, przyjmując symbol G° , otrzymuje się:

$$\Delta G^\circ = (qG_Q^\circ + rG_R^\circ + \dots) - (lG_L^\circ + mG_M^\circ + \dots) \quad (5.8)$$

Niech a_L będzie stężeniem skorygowanym lub ciśnieniem substancji L , zwanym dalej aktywnością. Dla substancji L otrzymuje się:

$$l(G_L - G_L^\circ) = lRT \ln a_L = RT \ln a_L^l \quad (5.9)$$

gdzie:

R – stała gazowa (8,314 J.(deg mol)⁻¹,
 T – temperatura (deg C + 273,16).

Odejmując (5.5) od (5.4) i uwzględniając odpowiednio aktywności a , otrzymuje się:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln [(a_Q^q \times a_R^r \times \dots) / (a_L^l \times a_M^m \times \dots)] \quad (5.10)$$

W stanie równowagi, reakcja utleniania nie zachodzi, $\Delta G = 0$, a więc

$$[(a_Q^q \times a_R^r \times \dots) / (a_L^l \times a_M^m \times \dots)] = K \quad (5.11)$$

gdzie K jest stałą równowagi tej reakcji. Zatem

$$\Delta G^\circ = RT \ln K \quad (5.12)$$

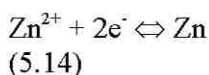
Z drugiej strony, jeśli wszystkie aktywności reagentów i produktów są jednostkowe, wyrażenie logarymiczne się zeruje

$$(\ln K = \ln 1 = 0) \text{ i } \Delta G = \Delta G^\circ, \Delta G = -zEF, \Delta G^\circ = -zE^\circ F$$

czyli E° jest siłą elektromotoryczną (SEM) reagentów i produktów w stanie standardowym (aktywności = 1). Odnosząc to do (5.7) otrzymuje się:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_Q^q \times a_R^r \times \dots}{a_L^l \times a_M^m \times \dots} \quad (5.13)$$

Jest to równanie Nernsta, które wyraża SEM ogniwa w funkcji aktywności produktów i reagentów. Siła elektromotoryczna jest zawsze sumą algebraiczną potencjałów dwu elektrod, zatem oblicza się potencjał każdej elektrody oddzielnie, np. dla reakcji:



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Zn})}{(\text{Zn}^{2+})} \quad (5.15)$$

gdzie:

(Zn^{2+}) – aktywność jonów cynku=(molarność×współczynnik aktywności)

(Zn) – aktywność metalicznego cynku=1 (z definicji*)

$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$ – standardowy potencjał półogniwa cynkowego (potencjał równowagi cynku na styku z Zn^{2+} przy jednostkowej aktywności).

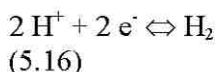
Przy przejściu z logarytmów normalnych na dziesiętne, wartość współczynnika RT/F mnoży się przez 2,303. Mając $R=8,314 \text{ J} \cdot (\text{deg} \times \text{mol})^{-1}$, $T=298,16 \text{ K}$,

$F=96.484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,303\times(RT/F)= 0,0592 \text{ V}$ i jest to współczynnik, który pojawia się często w wyrażeniach dotyczących potencjału lub SEM.

*Uwaga: z definicji, aktywność czystych metali oraz wody = 1

5.2. Elektroda wodorowa i inne elektrody

Arbitralnie zakłada się, że potencjał standardowy reakcji



jest równy zero we wszystkich temperaturach. Zatem

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{(\text{H}^+)^2} \quad (5.17)$$

przy aktywności jonów wodorowych i ciśnieniu cząsteczkowym gazowego wodoru równych jednościami, otrzymuje się potencjał elektrody wodorowej równy zero, który jest potencjałem standardowym tej elektrody.

Drugą elektrodą uczestniczącą często w procesach korozyjnych jest elektroda tlenowa



Ogólne równanie na potencjał tej elektrody jest następujące:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{1/4}}{(\text{OH}^-)} \quad (5.19)$$

Potencjały elektrod wodorowej i tlenowej zależą od pH środowiska (Tabl. 5.1).

Potencjał elektrody ustala się na podstawie pomiaru różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą badaną a elektrodą odniesienia. Jako elektrody odniesienia, obok standardowej elektrody wodorowej (SEW), stosuje się również inne elektrody charakteryzujące się większą dogodnością stosowania.

Tablica 5.1. Potencjały elektrod wodorowej i tlenowej [18, 146]

Table 5.1. Potentials of hydrogen and oxygen electrodes [18, 146]

pH	$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ [V]	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ [V]
----	---------------------------------	----------------------------------

0	0,00	+1,23
7	-0,41	+0,82
14	-0,83	+0,40

Potencjał elektrody wodorowej mierzy się zanurzając płytkę z platyny pokrytą czernią platynową w nasyconym roztworze obmywaną wodorem gazowym przy normalnym ciśnieniu, albo elektrodą szklaną, której potencjał jest odwracalny w stosunku do jonów wodorowych.

Różnicę potencjałów, między elektrodą badaną i elektrodą odniesienia, mierzy się w obwodzie kompensacyjnym bez pobierania prądu z badanego ogniwa. Na granicy zetknięcia dwu elektrolitów badanego ogniwa tworzy się, jako wynik różnej ruchliwości ich jonów, potencjał dyfuzyjny. Aby zmniejszyć jego wartość, stosuje się mostek elektrolityczny (klucz) wypełniony najczęściej roztworem KCl, ponieważ ruchliwości jonów K^+ i Cl^- są bardzo zbliżone. W Tabelicy 5.2 podano potencjały kilku częściej stosowanych elektrod. Z wyjątkiem roztworów silnie kwaśnych i silnie alkalicznych (duża ruchliwość jonów H^+ i OH^- w porównaniu z innymi jonami), wartości potencjałów dyfuzyjnych są małe. Porównanie niektórych ważniejszych potencjałów można również przedstawić w postaci zestawienia ich na osi względem standardowej elektrody odniesienia (rys. 5.3).

Tablica 5.2. Potencjały częściej stosowanych elektrod odniesienia [18, 146]

Table 5.2. Potentials of commonly used reference electrodes [18, 146]

Elektroda	Skład	Potencjał elektrody względem SEW, V	Współczynnik temperaturowy [mV/°C]
Kalomelowa nasycona	Hg, Hg ₂ Cl _{2(s)} /KCl _(nasyce)	+0,2446	-0,76
Kalomelowa 0,1 M	Hg, Hg ₂ Cl _{2(s)} /KCl _(0,1 M)	+0,3338	-0,07
Siarczanowo-rtęciowa	Hg, HgSO _{4(s)} / /K ₂ SO _{4(0,1 M)}	+0,6601	-0,80

Siarczanowo- miedziowa nasycona	Cu/CuSO ₄ (nasyc)	+0,320	-
---------------------------------------	------------------------------	--------	---

Standardowa elektroda wodorowa	-1,8	-1,4	-1,0	-0,6	-0,2	0	0,2	0,6	1,0	
Hg-HgO-KOH			-0,8	-0,6	-0,4	-0,11	0	0,2	0,4	0,6
Ag-AgCl M/10 KCl			-0,8	-0,6		-0,292	0	0,2	0,4	
Hg-Hg ₂ Cl ₂ M/10 KCl			-1,0	-0,8	-0,6	-0,34	-0,2	0	0,2	0,4
Hg-Hg ₂ Cl ₂ -1M KCl			-0,8	-0,6		-0,285	0	0,2	0,4	
Hg-Hg₂Cl₂-nasyc.KCl			-0,8	-0,6		-0,239		0	0,2	0,4
Zn-ZnCl ₂ +NH ₄ Cl	-0,2	0	0,2	0,4	0,6	+0,83	1,0	1,2	1,4	1,6
Hg-Hg ₂ SO ₄ -SO ₄ ²⁻						+0,61		0,8	1,0	

Rys. 5.3. Zestawienie porównawcze potencjałów częścię stosowanych elektrod odniesienia, wg N.C. Cahoon'a [46]

Fig. 5.3. Comparison of commonly used reference electrodes, acc. to N.C. Cahoon [46]

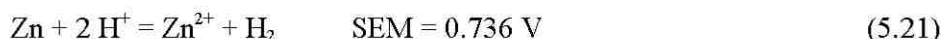
Inne zestawienie przykładów typowych elektrod odniesienia, wraz z ich krótką charakterystyką, podają źródła internetowe (Tablica 5.3). Zamieszczono je w niniejszym opracowaniu jako szczególnie użyteczne dla potrzeb inżynierii powierzchni.

5.3. Potencjał elektrody

Standardowy potencjał utleniania metalu, np. cynku, odnosi się do siły elektromotorycznej ogniwa, w którym drugą elektrodą jest standardowa elektroda wodorowa SEW:



Odpowiednią reakcję można zapisać:

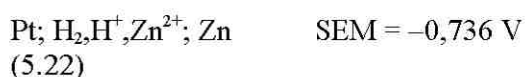


Tablica 5.3. Charakterystyka elektrod odniesienia wg [1, 11, 12]

Table 5.3. Characteristics of reference electrodes, [1, 11, 12]

Nazwa	Elektroda	V vs SEW	Uwagi
Nasycona Elektroda Kalomelowa NEK (SCE)	Hg/Hg ₂ Cl ₂ /nasyc. KCl	+0.241	Najbardziej powszechnie stosowana elektroda odniesienia. Rtęć stwarza jednak niebezpieczeństwo
Kalomelowa	Hg/Hg ₂ Cl ₂ /1 M KCl	+0.280	Lepsza stabilność temperaturowa niż NEK
Siarczanowo-rtęciowa	Hg/Hg ₂ SO ₄ /nasyc. K ₂ SO ₄	+0.640	Korzystna ze względu na zanieczyszczenie roztworu testującego jonami Cl ⁻
	Hg/Hg ₂ SO ₄ /0.5M H ₂ SO ₄	+0.680	
Tlenek rtęci	Hg/HgO/1M NaOH	+0.098	Dobra dla roztworów alkalicznych
Chlorek srebra	Ag/AgCl/nasyc. KCl	+0.197	Łatwa w przygotowaniu, mała czułość
Siarczan miedzi	Cu/nasyc. CuSO ₄	+0.316	Do zastosowań "zgrubnych", zwykle w ochronie katodowej
Cynk/woda morska	Cynk/woda morska	-0.8	Nie jest to prawdziwa elektroda odniesienia, ale zachowuje się stabilnie

Energia swobodna $\Delta G^{\circ} = -0,736 \times 2F$ [J], przy czym znak minus wskazuje na termodynamiczną możliwość zajścia tej reakcji. Z drugiej strony, dla ogniwa:

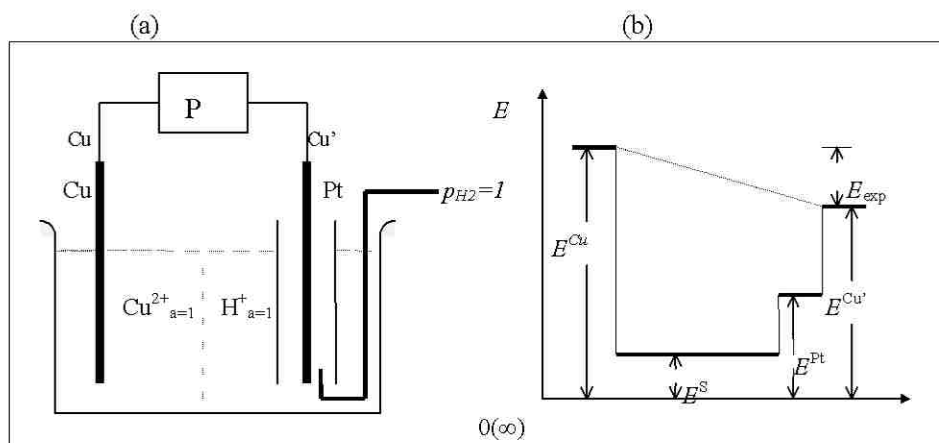


odpowiadająca reakcja to $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 = \text{Zn} + 2\text{H}^+$, siła elektromotoryczna jest ujemna, ΔG° natomiast dodatnia. Widać więc, że standardowy potencjał utleniania ma znak przeciwny do standardowego potencjału redukcyjnego.

Przyjęto, że potencjał redukcyjny reakcji elektrodowej nazywa się potencjałem elektrody. Potencjał reakcji utleniania nazywa się często potencjałem korozyjnym.

5.4. Potencjał absolutny

Przez dłuższy czas trwały dyskusje nad możliwością pomiaru potencjału absolutnego (rys. 5.4, rys. 5.5) [49, 201, 202]. Wątpliwości polegały na



Rys. 5.4. Stanowisko do pomiaru potencjałów elektrodowych (a) oraz graficzna ilustracja zmiany potencjałów na granicy faz (b), wg [49]

Fig. 5.4. Set-up to measure electrode potentials (a) and graphical illustration of potential change on the interface (b), [49]

tym, że potencjał elektrody interpretowano jako różnicę potencjałów pomiędzy punktem na przewodniku (elektrodzie) i punktem w roztworze elektrolitu. W rzeczywistości przeniesienie cząstki naładowanej przez granicę faz elektroda/elektrolit zależy od różnicy poziomów energetycznych cząstek w tych dwóch fazach (przy stałych T i p), co wiąże się nie tylko z różnicą potencjału elektrycznego, lecz także chemicznego. Wiadomo, iż obie te fazy różnią się zasadniczo i nie są spójne kompozycyjnie. W elektrochemii można zmierzyć jedynie potencjał względny (rys. 5.4, rys. 5.5). W praktyce, oprócz dwu przewodników elektronicznych zanurzonych

w roztworze, powstają dwie nowe granice faz (rys. 5.4), co można zapisać jako:

$$R'/M/S/R \quad (5.23)$$

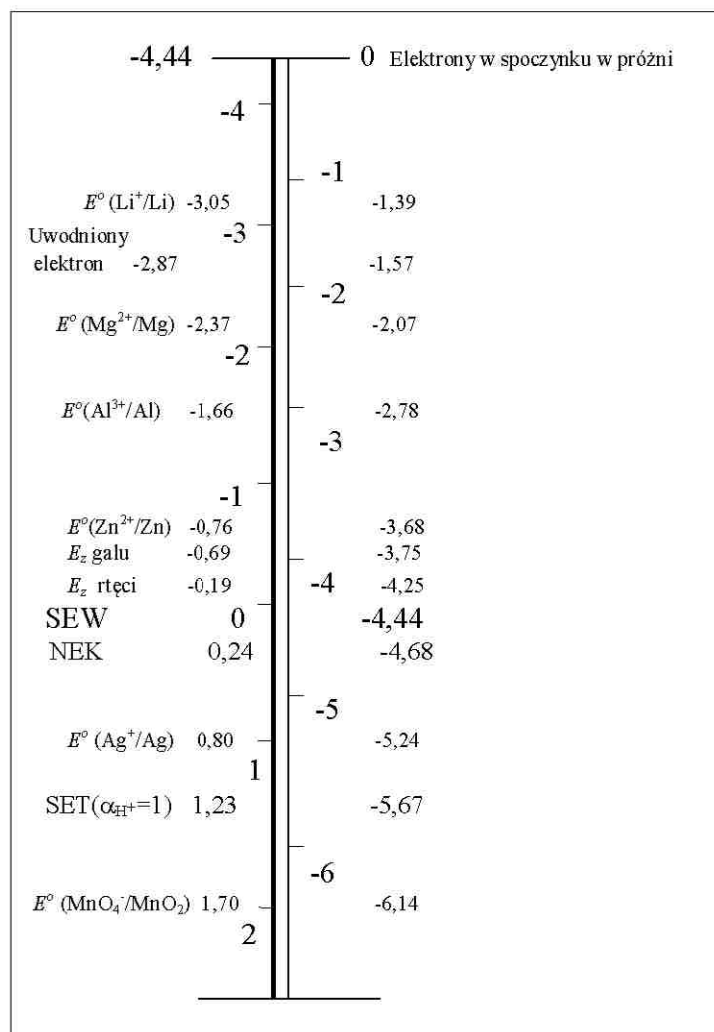
gdzie:

R',R – ten sam materiał przewodnika, oddzielony granicami R/M, i S/R

M – materiał elektrody

S – roztwór elektrolitu.

$$\begin{aligned} & \text{Skala elektrochemiczna/V} \quad \text{Skala fizyczna/eV} \\ \text{(Skala potencjału absolutnego)} &= -(\text{Skala fizyczna}) \\ \text{E(abs)/V} &= \text{E(SEW)/V} + 4,44 \end{aligned}$$



Rys. 5.5. Konwersja względnych potencjałów elektrodowych na energię elektronową dla układów wodnych; E_z - potencjał ładunku zerowego, SEW - standardowa elektroda wodorowa, NEK - nasycona elektroda kalomelowa, SET - standardowa elektroda tlenowa [201]

Fig. 5.5. Conversion of relative electrode potentials into electron energy for aqueous systems; E_z – zero charge potential, SEW – standard hydrogen electrode, NEK – saturated calomel electrode, SET – standard oxygen electrode [201]

Tak więc

$$\Delta E(\text{R}'/\text{R}) = \Delta E(\text{R}'/\text{M}) + \Delta E(\text{M}/\text{S}) + \Delta E(\text{S}/\text{R}) \quad (5.24)$$

Ostatecznie po wielu dyskusjach i badaniach dla roztworów wodnych ustalono (S.Trasatti), że potencjał absolutny normalnej elektrody wodorowej wynosi:

$$E_o(\text{H}^+/\text{H}_2)_{\text{H}_2\text{O}(\text{abs})} = (4,44 \pm 0,02) \text{ V} \quad \text{przy } 298,15 \text{ K} \quad (5.25)$$

Na rys. 5.5 przedstawiono zestawienie ważniejszych potencjałów elektrochemicznych z potencjałem absolutnym (skala fizyczna).

Przykładowe potencjały absolutne standardowej elektrody wodorowej w roztworach niewodnych wynoszą: w acetonie $4,13 \pm 0,06$ V, w etanolu $4,21 \pm 0,07$ V, w metanolu $4,19 \pm 0,07$ V [wg *Pure and Appl.Chem.* 1986, 58(7), 955-966].

Pokazany na rys. 5.5, potencjał ładunku zerowego E_z , jako jedna z bardzo istotnych wielkości w elektrochemii, był wzmiankowany w rozdziale 2; jest także szeroko omawiany w dalszej części książki (zob. rozdz. 6).

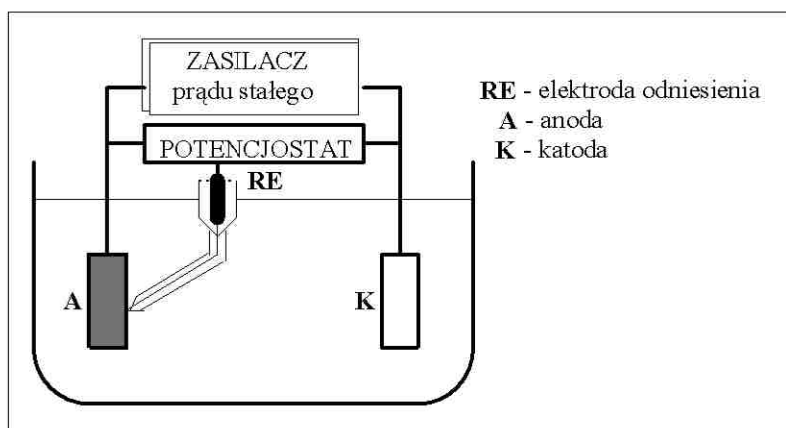
5.5. Pomiar potencjału elektrody

Szereg elektrochemiczny metali może być użyty do oceny tendencji do wystąpienia określonej reakcji, nie dając informacji odnośnie do szybkości przebiegu reakcji. Nie jest zatem możliwe, z punktu widzenia termodynamiki, określenie energii potrzebnej do przeprowadzenia reakcji przy określonej szybkości. Przykładem może być potencjał równowagowy związany z elektrolizą wody, wynoszący $-1,229$ V w temperaturze 25 °C. W celu przeprowadzenia elektrolizy przy określonej szybkości, konieczne jest podłączenie napięcia pomiędzy elektrodami znacznie przekraczającego potencjał równowagi, ponieważ wytwarzanie wodoru i tlenu nie jest procesem równowagowym. Wiadomo na przykład, że różnica potencjałów pomiędzy biegunami ogniwa maleje, gdy zaczyna płynąć prąd wyładowania. Nadpotencjał wymagany do przejścia prądu jest przynajmniej w części spowodowany spowolnieniem przenoszenia ładunku przy powierzchni elektrody. Związane jest to z kinetyką procesów elektrochemicznych przenoszenia ładunku i wpływa na odpowiednie doświadczalne projektowanie pomiarów. W tym przypadku bardzo istotną rolę odgrywa *elektroda odniesienia*.

Napięcie na końcówkach elektrolizera jest zawsze sumą napięć wszystkich źródeł pochodzących z reakcji odwracalnych i nieodwracalnych. Stosuje się zatem specjalne techniki badawcze w celu rozdzielenia całkowitego potencjału komórki elektrolitycznej na potencjały składowe. Na rys. 5.6 pokazano celkę elektrochemiczną, w której oprócz anody i katody, występuje trzecia

elektroda, połączona poprzez potencjostat z anodą. Płynne/ciekłe połączenie pomiędzy trzecią elektrodą i pozostałą częścią celki wykonuje się poprzez niewielką kapilarę, zwaną *kapilarą Luggina*, której końcówkę umieszcza się tuż przy powierzchni elektrody roboczej, tj. anody, lub katody. Ponieważ prąd elektryczny nie przepływa przez obwód trzeciej elektrody, odczytany potencjał na potencjometrze może być zapisany jako:

$$E_{A-3el}^{cel} = E_{A-3el}^{term} + \eta_{pow}^A \quad (5.26)$$



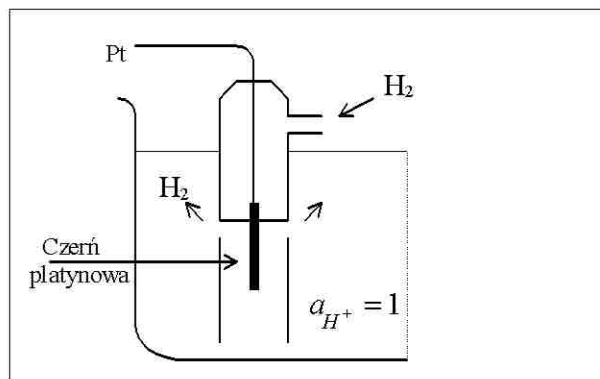
Rys. 5.6. Celka elektrochemiczna - stanowisko badawcze 3-elektrodowe
Fig. 5.6. Electrochemical cell – 3-electrode experimental set-up

Dla ścisłości należy zauważyć, że pozostałe trzy składniki nadpotencjału, po prawej stronie wzoru (5.26), zostały pominięte. Pomiary doświadczalne z użyciem 3-elektrodowej celki stosuje się do badania kinetyki elektrochemicznej związanej z reakcją na powierzchni elektrody roboczej, w tym przypadku anody. Katoda w tym przypadku (rys. 5.6) zwana jest *przeciwelektrodą*, natomiast trzecia elektroda zwie się *elektrodą odniesienia*.

Elektrody odniesienia są więc „półogniwami”, które dzięki swym właściwościom są bardzo wygodne w stosowaniu. Elektrody odniesienia powinny być zatem „odwracalne”, tak aby chwiejna równowaga w obwodzie potencjometrycznym nie wpływała zasadniczo na stan równowagi. Co więcej, różnica potencjałów pomiędzy elektrodami odniesienia i roboczą może być zminimalizowana poprzez odpowiedni dobór składników elektrody. Przykładem może

być elektroda wodorowa z rozpuszczonym gazowym wodorem, czy elektroda metalowa drugiego rodzaju (M/MX/X) z rozpuszczalną solą metalu.

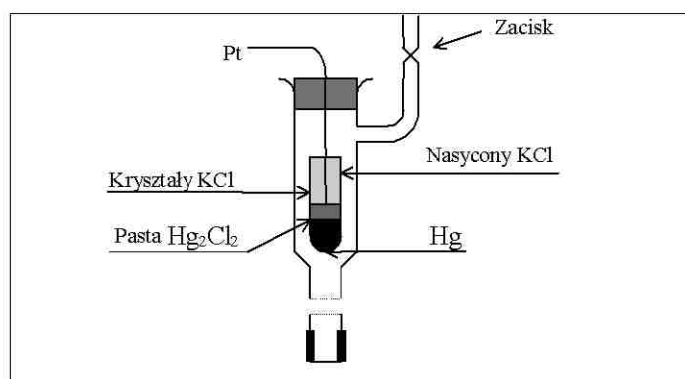
Spośród podanych powyżej elektrod odniesienia (Tablica 5.2 i rys. 5.2), standardowa elektroda wodorowa stosowana jest zazwyczaj do określenia potencjału standardowego metali i związków chemicznych w celu utworzenia szeregu elektrochemicznego (rys. 5.7).



Rys. 5.7. Niepolaryzowalna standardowa elektroda wodorowa SEW

Fig. 5.7. Non-polarizable standard hydrogen electrode SHE

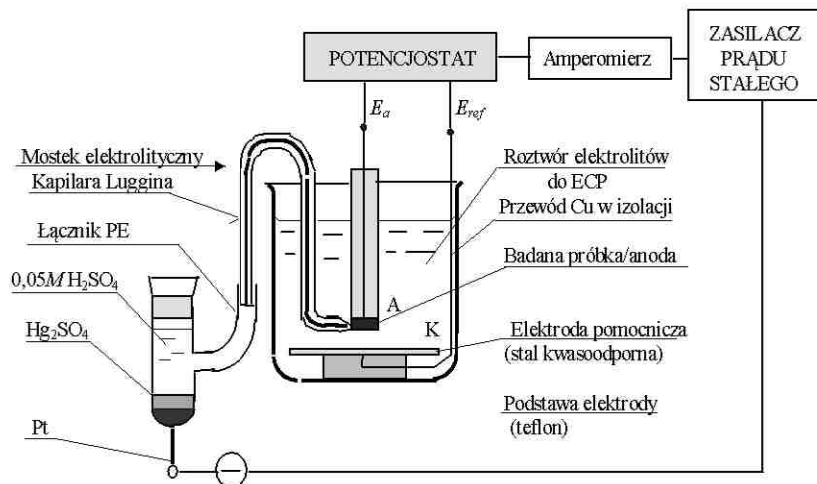
Elektroda kalomelowa NEK jest najbardziej znaną i najczęściej stosowaną elektrodą odniesienia (rys. 5.8). Jej potencjał względem standardowej elektrody wodorowej wynosi około $-0,239$ V.



Rys. 5.8. Niepolaryzowalna elektroda kalomelowa NEK

Fig. 5.8. Non-polarizable calomel electrode SCE/NEK

W badaniach procesu elektropolerowania, gdzie składnikiem roztworu elektrolitu jest zazwyczaj kwas siarkowy, jako elektrodę odniesienia stosuje się elektrodę siarczanową (rys. 5.9), której potencjał względem standardowej elektrody wodorowej SEW (przy zastosowaniu $0,2\text{ M H}_2\text{SO}_4$) wynosi $+0,6151\text{ V}$.



Rys. 5.9. Stanowisko badawcze z wirującą elektrodą dyskową RDE w układzie 3- elektrodowym; A – elektroda robocza, K – przeciwelektroda, wg [61]

Fig. 5.9. 3-electrode rotating disk electrode system; A – working electrode, K – counterelectrode [61]

5.6. Szereg elektrochemiczny i galwaniczny

W elektrochemii technicznej lub przemysłowej [1, 5, 145, 150, 205] wyróżnia się dwa rodzaje szeregów metali: szereg napięciowy (Tablica 5.4), lub elektrochemiczny oraz szereg galwaniczny. Pierwszy z nich oparty jest na potencjałach standardowych i dotyczy czystych metali/pierwiastków w roztworach soli – natomiast drugi został utworzony dla metali i stopów technicznych w różnych środowiskach. Warto również dodać, że utworzono także szereg pasywacyjny metali [13] dotyczący możliwości i tendencji pasywacyjnych ważniejszych metali w roztworze chlorku sodu (zob. Tabl. 7.4).

Jak widać z Tablicy 5.4, metale takie jak lit, potas, wapń, oraz sód mają wysokie ujemne potencjały elektrodowe a tym samym wysoką tendencję do utraty elektronów (utlenianie).

Tablica 5.4. Szereg elektrochemiczny/standardowe potencjały elektrodowe reakcji

Table 5.4. Electrochemical series/standard electrode potentials

L.p.	Proces elektrodowy	Potencjał standardowy E° , V w temperaturze 25 °C	L.p.	Proces elektrodowy	Potencjał standardowy E° , V w temperaturze 25 °C
1	2	3	1	2	3
1	$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}$	-3,045	26	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{In}$	-0,342
2	$\text{K}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{K}$	-2,925	27	$\text{Mn}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}$	-0,283
3	$\text{Cs}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cs}$	-2,923	28	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Co}$	-0,277
4	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ba}$	-2,90	29	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
5	$\text{Sr}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sr}$	-2,89	30	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
6	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	31	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
7	$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}$	-2,714	32	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0,036
8	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{La}$	-2,52	33	$\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow 1/2\text{H}_2$	0,000
9	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}$	-2,37	34	$\text{Sb}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Sb}$	+0,10
10	$\text{Am}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Am}$	-2,23	35	$\text{Bi}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Bi}$	+0,10
11	$\text{Th}^{4+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow \text{Th}$	-1,90	36	$\text{As}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{As}$	+0,10
12	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Be}$	-1,88	37	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
13	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}$	-1,66	38	$\text{Cu}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	+0,521
14	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ti}$	-1,63	39	$\text{I}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{I}$	+0,53
15	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zr}$	-1,53	40	$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
16	$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ti}$	-1,21	41	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}$	+0,799
17	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{V}$	-1,18	42	$\text{Pb}^{4+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$	+0,80
18	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	43	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pd}$	+0,82
19	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Nb}$	-1,10	44	$\text{Pt}^{4+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pt}$	+0,86
20	$\text{V}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{V}$	-0,876	45	$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ir}$	+1,00
21	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0,762	46	$1/2\text{Br}_2 + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Br}^{-}$	+1,07
22	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}$	-0,74	47	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pt}$	+1,19
23	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ga}$	-0,73	48	$2\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	+1,23
24	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	49	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}$	+1,36

25	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,402	50	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,68
----	--	--------	----	--	-------

Metale takie jak srebro, platyna i złoto mają dodatnie potencjały elektrodowe i wykazują małą tendencję do przejścia do roztworu. Odporne są zatem na korozję elektrochemiczną. Ustawione w takiej kolejności tworzą szereg elektrochemiczny o następujących cechach:

- (1) wyższy ujemny potencjał elektrochemiczny wskazuje na większą tendencję metalu do tworzenia jonów dodatnich i tym samym przejścia do roztworu,
- (2) metal stojący wyżej w szeregu, tj. posiadający wyższy potencjał ujemny wymieni metal stojący niżej w szeregu; na przykład, płytka stalowa zanurzona w roztworze siarczanu miedzi wymieni jony Cu^{2+} z roztworu i pokryje się miedzią metaliczną,
- (3) wszystkie metale powyżej wodoru w szeregu zastąpią wodór swoim jonem; jest to zjawisko roztwarzania się metalu w kwasach przy wydzielaniu gazowego wodoru; metale takie nazywa się „nieszlachetnymi”,
- (4) metale o wyższym potencjale ujemnym są zawsze bardziej aktywne chemicznie; konsekwencją tego jest fakt, że w ogniwie korozyjnym z dwu różnych pierwiastków ten, którego potencjał standardowy znajduje się wyżej jest anodą, a siła elektromotoryczna (SEM) tego ogniwa będzie tym większa, im pierwiastki te są bardziej oddalone od siebie.

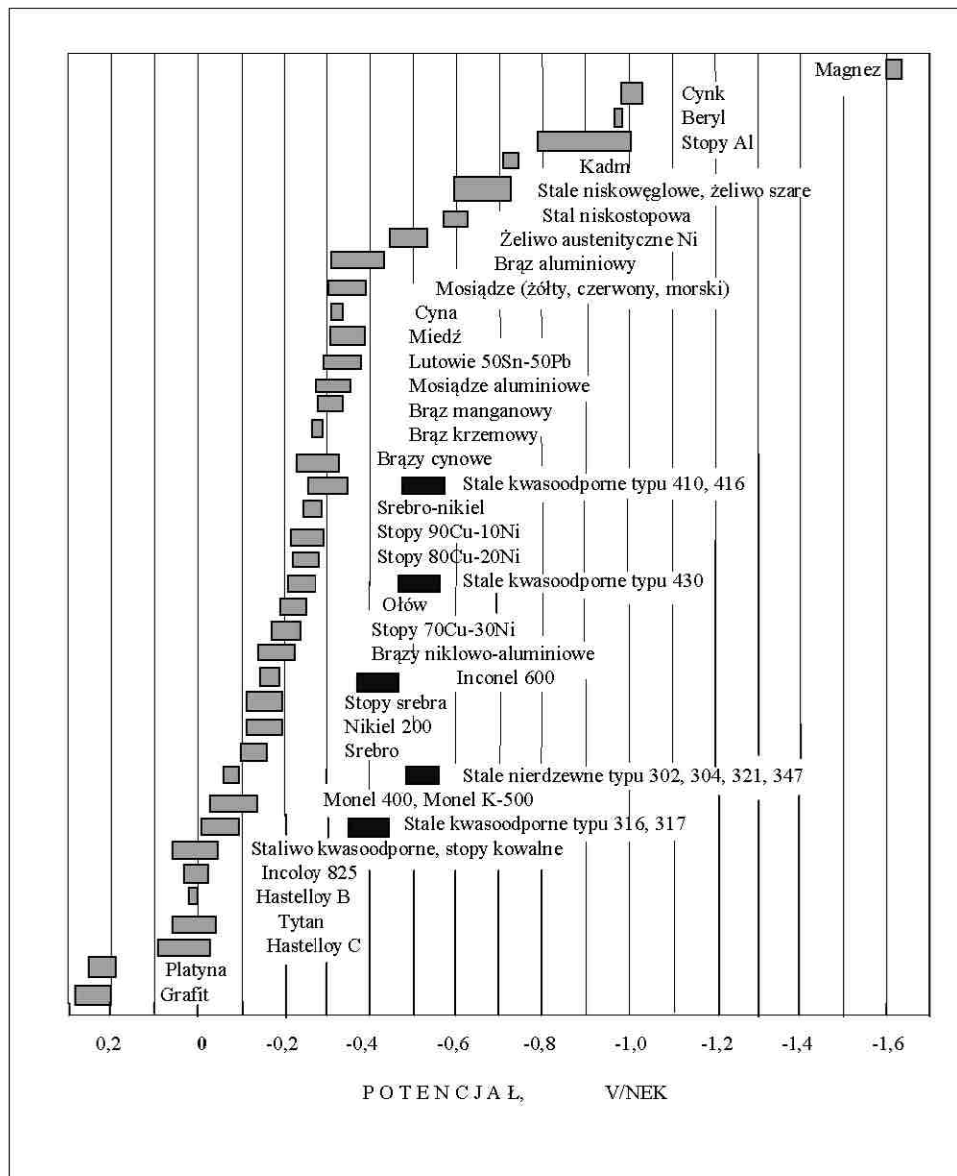
Większość potencjałów standardowych (Tabl. 5.4) nie została zmierzona lecz obliczona z wartości entalpii swobodnych odpowiednich reakcji [11, 176, 205]. Niektóre wartości standardowych potencjałów elektrodowych zostały zmierzone w ściśle określonych warunkach elektrochemicznych, w których stężenie roztworu i temperatura były ściśle ustalone, a metale całkowicie czyste, pozbawione tlenków i korozji. W praktyce, większość metali dąży do utworzenia tlenków lub innych związków na powierzchni (np. chlorków na powierzchni srebra). W innym środowisku i innych warunkach potencjały te przyjmą inne wartości (Tablica 5.5), rys. 5.10).

Tablica 5.5. Porównanie potencjałów standardowych i korozyjnych różnych materiałów — szereg galwaniczny

Table 5.5. Galvanic series - comparison of standard and corrosion potentials of different materials (metals and alloys)

Materiał	Potencjał standardowy E° , V	Potencjał w środowisku korozyjnym	
		woda zwykła 25 °C, pH=6 E , V	woda morska 25 °C, pH=7,5 E , V
Złoto	+1,68	+0,306	+0,243
Srebro	+0,799	+0,194	+0,149
Brąz cynowy 8% Sn	-	+0,156	-
Stop Al-Si (silumin lany z naskórkem odlewniczym)	-	+0,155	-
Mosiądz M63 (37%Zn)	-	+0,145	-
Miedź	+0,337	+0,140	+0,010
Nikiel 99,6%	-0,236	+0,118	+0,046
Stal nierdzewna H18N9	-	-0,084	-0,045
Silumin magnez. Al-Mg-Si	-	-0,124	-0,785
Aluminium 99,5%	-1,660	-1,69	-0,667
Cyna - anody	-0,140	-0,175	-
Chrom (powłoka 5 μ m na stali)	-0,710	-0,249	-0,291
Cyna 98%	-	-0,275	-0,809
Ołów 99,9%	-0,126	-0,283	-0,259
Stal węglowa 1,26% C	-	-0,377	-
Żeliwo perlityczne Z122 z naskórkem	-	-0,404	-0,351
Kadm - anody	-0,400	-0,574	-0,519
Cynk - powłoka 100 μ m na stali	-0,760	-0,794	-0,806

Cynk 99,995%	-0,760	-0,827	-
Stop ZnAl14	-	-0,853	-0,935



Rys. 5.10. Potencjały korozyjne metali i stopów w przepływającej wodzie morskiej względem NEK; ciemne pola oznaczają materiał, który może stać się aktywny przy małej szybkości przepływu wody lub niedoborze tlenu i w miejscach osłoniętych [164]

Fig. 5.10. Corrosion potentials of metals and alloys of flowing sea water against SCE/NEK; dark fields indicate materials which may be active at slow water flow or oxygen deficit and/or uncovered sites [164]

Z tych względów opracowano także praktyczne szeregi napięciowe dla typowych tworzyw metalicznych i środowisk korozyjnych. W odróżnieniu od poprzedniego, jest to tzw. *szereg galwaniczny*. Szereg galwaniczny tworzą zatem metale i stopy stosowane w technice.

Przy stosowaniu szeregu galwanicznego do interpretacji korozyjnego zachowania materiału należy mieć na uwadze następujące dwa czynniki:

- (1) szereg galwaniczny wskazuje który z dwu materiałów w złączu będzie anodą a który katodą, jednakże niewielka zmiana środowiska może być powodem znacznych zmian potencjałów elektrodowych a więc i szybkości korozji,
- (2) wartości potencjałów w szeregu galwanicznym należy traktować jakościowo; niektóre źródła nie podają w ogóle wartości potencjałów w szeregu.

W związku z powyższym, bardzo cenne może być użycie wykresu (rys. 5.9) pokazującego zakresy potencjałów w przepływającej wodzie morskiej w temperaturze 10-25 °C, szybkość przepływu wody 2,5-4 m.s⁻¹. Potencjały uszeregowano [150] względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Zakłada się wówczas, że potencjał NEK wynosi 0.

Uwzględniając szereg galwaniczny metali i stopów oraz zakładając minimalną różnicę potencjałów 50 mV pomiędzy poszczególnymi metalami/stopami w środowisku wodnym, można określić dopuszczalne połączenia. Przedstawiono to w Tablicy 5.6 na przykładzie dwudziestu wybranych metali i stopów najczęściej stosowanych w praktyce przemysłowej, lub wyrobów codziennego użytku.

Tablica 5.6. Zalecane, dopuszczalne i niezalecane połączenia metali i stopów (kryterium 50 mV)
Table 5.6. Advisable, admissible and non-advisable joints of metals and alloys (criterion 50 mV)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Kontaktujący się metal lub stop	Stopy Mg	Zn	Stal powłoczona Zn chromianem	Al	Stopy Al, Al-Pb, Al-Sn, Al-Mg	Cd	Stal powłoczona chromem	Stal nierostowa	Stal niskostopowa	Stal chromowa 2H113	Stal 304 (1H 18N 9J)	Cu	Brąz BK 31, Bn5	Mos 70, M63, M58	Ni powłoki	Cr powłoki	Sn powłoki	Pb powłoki	Ag powłoki	Au powłoki, Pt, Pd, Pt-Au, Pt-Pd
1. Mg i stopy	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Zn i stopy	0	0	0	x	x	0	0	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3. Stal Zn-chromian.	0	0	0	x	x	0	0	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4. Aluminian	0	x	x	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5. Stopy P-46, AK9 ..	0	x	x	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6. Kadm	0	0	0	x	x	0	0	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7. Stal Cd chromian.	0	0	0	x	x	0	0	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8. Stal niskostopowa	0	0	0	x	x	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9. Stal niskostopowa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10. Stal 2H13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11. Stal 1H18N9T	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12. Miedź	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13. Brąz (BK31, BN9)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14. Mosiądze M63, M60, M65, M639	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15. Ni, Ni powłoki	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16. Cr, Cr powłoki	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17. Sn, Sn powłoki	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18. Pb, Pb powłoki	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19. Ag, Ag powłoki	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20. Au, Pt, Pt powłoki	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

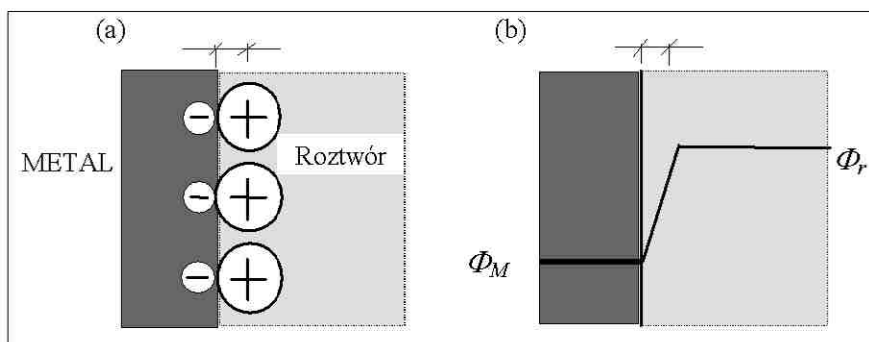
○ – połączenia zalecane
X – połączenia dopuszczalne

6. GRANICA FAZ ELEKTRODA/ROZTWÓR ELEKTROLITU I ZJAWISKA ELEKTROKAPILARNE

Obszar w pobliżu powierzchni ciała stałego/metalu stykający się z roztworem tworzy fazę przejściową, zwaną międzyfazą, która ma właściwości inne niż roztwór. Obszar ten charakteryzuje się zmiennym rozkładem jonów, rozpuszczalnika, i elektronów. Stężenie jonów i cząsteczek rozpuszczalnika, oraz ilość elektronów zależą od odległości od powierzchni metalu — największe stężenie obserwuje się przy samej powierzchni. W miarę oddalania się od powierzchni, stężenie to maleje aż do osiągnięcia stężenia roztworu. Obszar ten nazywa się *warstwą podwójną* lub *elektryczną warstwą podwójną* [1, 28-32, 65, 66, 98].

6.1. Modele warstwy podwójnej

Jeden z pierwszych modeli warstwy podwójnej zaproponował Helmholtz (rys. 6.1). Obok modelu warstwy podwójnej pokazano zmianę potencjału w głąb roztworu. Nazwa „warstwa podwójna” jest prawdziwa dla prostego

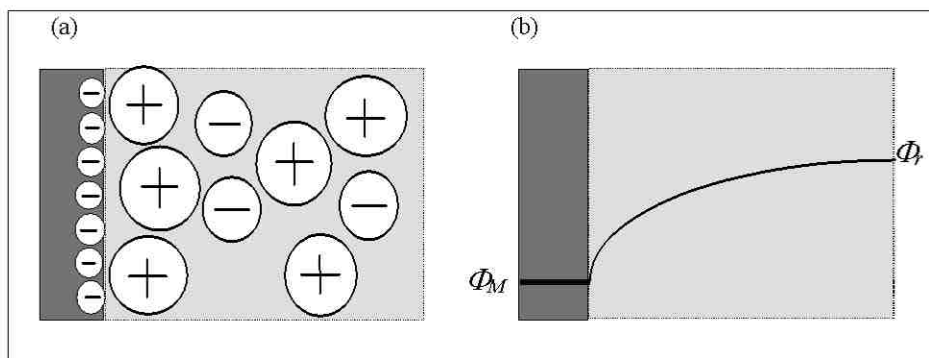


Rys. 6.1. Model warstwy podwójnej Helmholtza (a) i zmiana potencjału od Φ_M – potencjału metalu, do Φ_r - potencjału roztworu (b) [49]

Fig. 6.1. Helmholtz double layer model (a) and potential change from Φ_M – metal potential, to Φ_r - solution potential (b) [49]

modelu, w którym nadmiarowy ładunek od strony metalu zrównoważony jest podobnym ładunkiem o przeciwnym znaku po stronie roztworu elektrolitu.

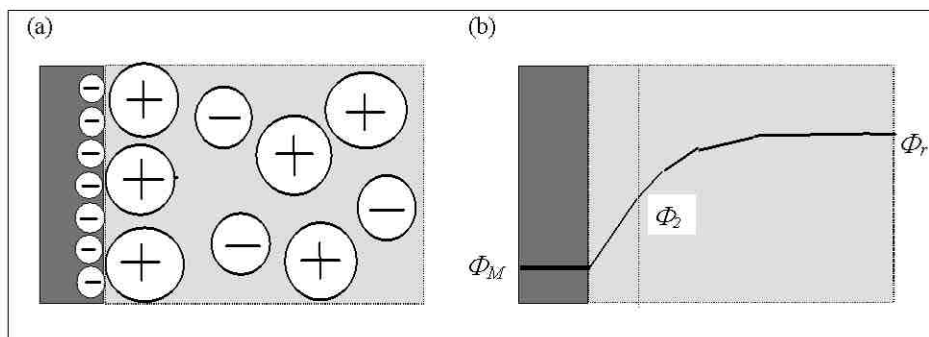
W 1910 roku Gouy podał bardziej rozwinięty model warstwy podwójnej, który następnie został sprecyzowany w postaci modelu Gouy-Chapmana (rys. 6.2). W modelu tym zakłada się, że ani jony ani cząsteczki wody nie występują w bezpośredniej bliskości metalu (brak warstwy Helmholtza) ale istnieje pewien rozkład ładunków w kierunku roztworu elektrolitu.



Rys. 6.2. Model Gouy-Chapmana (a) oraz zmiana potencjału na granicy faz (b) [49]

Fig. 6.2. Gouy-Chapman model (a) and potential change in the interface (b) [49]

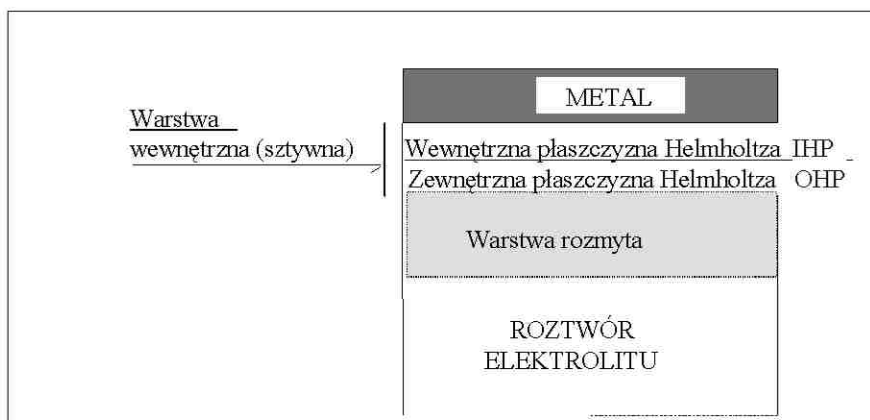
W roku 1924 Stern dokonał połączenia obu wcześniejszych modeli warstwy podwójnej, a jego teoria przetrwała do połowy naszego wieku. Model Sterna oraz odpowiadający temu modelowi rozkład potencjału przedstawiono na rys. 6.3.



Rys. 6.3. Model Sterna (a) oraz zmiana potencjału na granicy faz (b) [49]

Fig. 6.3. Stern model (a) and potential change in the interface (b) [49]

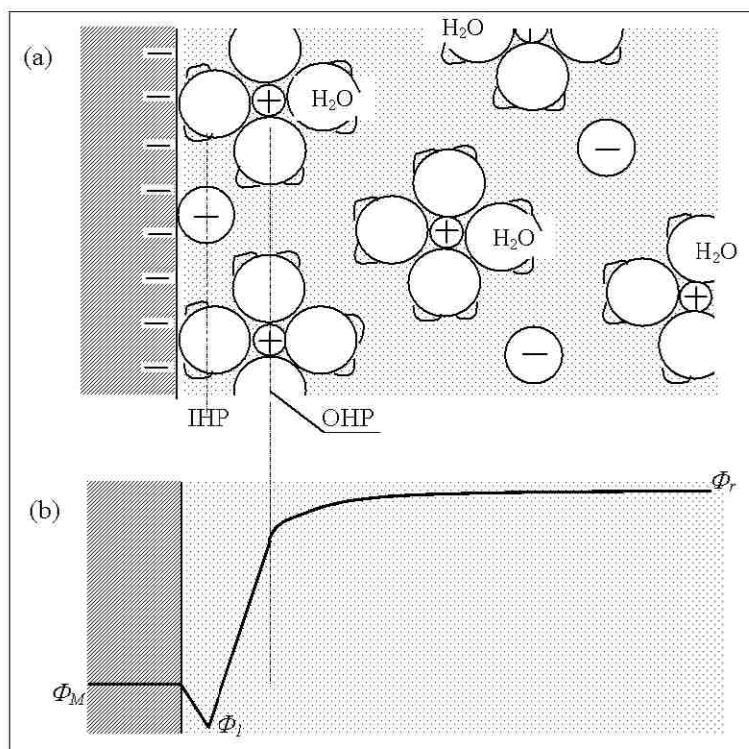
W wielu opracowaniach występuje model GCL (*Gouy-Chapman Layer*), który schematycznie pokazano na rys. 6.4. W modelu tym zaznaczono wewnętrzną (IHP) i zewnętrzną płaszczyznę Helmholtza (OHP).



Rys. 6.4. Model warstwy podwójnej GCL [46-50]

Fig. 6.4. GCL double layer model [46-50]

Dalszy istotny postęp w rozwoju teorii warstwy podwójnej nastąpił w latach pięćdziesiątych XX wieku. Zaczęto przyjmować modele solwatacyjne uwzględniające granicę faz w wodnych roztworach elektrolitów. Jednym z nich jest model Grahame'a (rys. 6.5). Na rys.6.5b pokazano również rozkład potencjału na granicy faz elektroda/elektrolit.



Rys. 6.5. Model Grahame'a (a) oraz rozkład potencjału na granicy faz (b) [49]
Fig. 6.5. Grahame model (a) and potential change in the interface (b) [49]

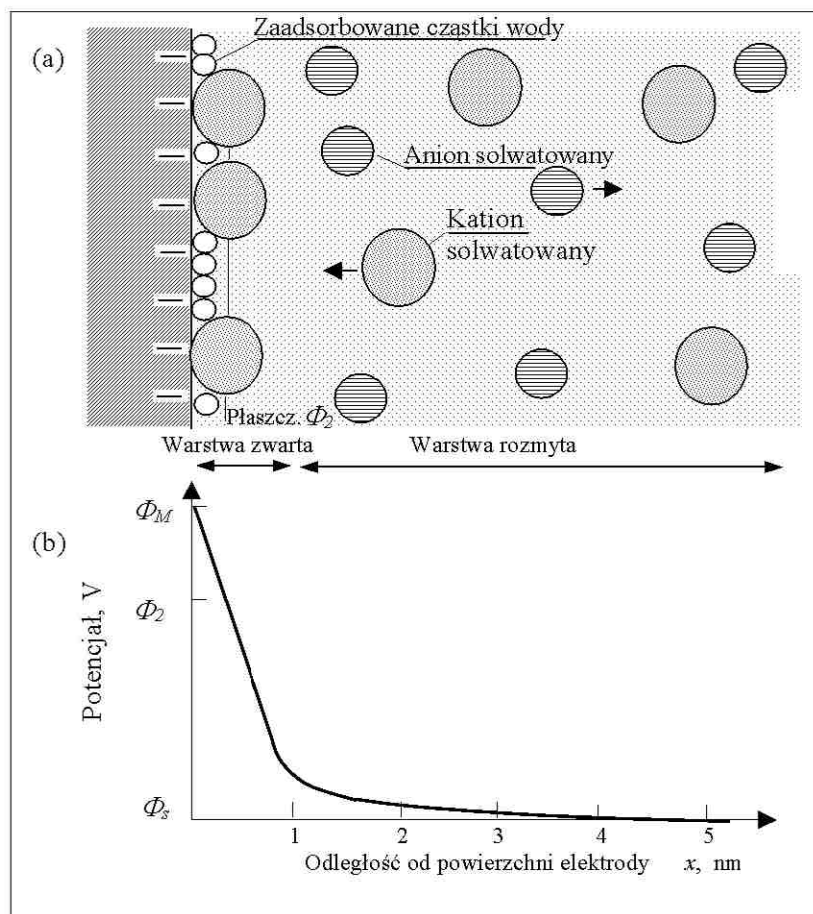
Można przyjąć z dużym przybliżeniem, że warstwa podwójna składa się z warstewki zwartej, o niewielkiej grubości, rzędu warstw atomowych, oraz warstwy rozmytej składającej się z uwodnionych anionów i uwodnionych kationów (rys. 6.6). Pierwsza warstwa, przylegająca bezpośrednio do metalu, nazywana jest warstwą zwartą lub sztywną. W przypadku np. procesu elektropolerowania jest to warstewka produktów reakcji warunkująca polerowanie i wyblyszczanie powierzchni, a nie jej trawienie. Grubość tej warstewki wynosi od poniżej jednego do kilku nanometrów. Po niej następuje warstwa rozmyta o grubości — w zależności od rodzaju roztworu oraz procesu — rzędu nanometrów do wielu mikrometrów. W przypadku stosowania stężonych roztworów elektrolitów, co ma miejsce w procesie polerowania elektrochemicznego, grubość warstwy rozmytej osiąga wielkość wielu mikrometrów. Należy zauważyć, że czasami oprócz pojęcia warstwy rozmytej, można spotkać w literaturze po-

jęcie warstwy dyfuzyjnej i warstwy dyfuzji, która w sposób ciągły łączy się z roztworem elektrolitu.

W modelowaniu elektrycznych układów zastępczych przyjmuje się, że warstwa zwarta daje pojemność C , natomiast warstwa rozmyta, przez którą przechodzą elektrony, daje właściwe połączenie metal-półprzewodnik i osłabia przewodnictwo elektrochemiczne powierzchni.

Uwzględniając powyżej przedstawione modele warstwy podwójnej (rysunki 6.4, 6.5, i 6.6) można założyć, że nieadsorbujące się specyficznie jony (OHP) znajdują się w odległości x_2 od powierzchni elektrody i posiadają potencjał Φ_2 , natomiast substancje powierzchniowo-czynne zbliżają się do elektrody na odległość x_1 i obsadzają powierzchnię elektrody specyficznie (IHP), o potencjale Φ_1 . Potencjał metalu oznacza się jako Φ_M , a potencjał roztworu jako Φ . Ogólna różnica potencjałów [46] w warstwie wewnętrznej, $\Phi_M - \Phi_2$, zależy od ładunku elektrody i od liczby specyficznie zaadsorbowanych jonów. Może być ona opisana w sposób formalny następującym równaniem:

$$\Phi_M - \Phi_2 = q_1 (\Phi_M - \Phi_2) + q_M (\Phi_M - \Phi_2) \quad (6.1)$$



Rys. 6.6. Model warstwy podwójnej (a) i rozkład potencjału na granicy faz (b), wg [174]
Fig. 6.6. Double layer model (a) and potential change in the interface (b) [174]

Pierwsza składowa prawej strony równania (6.1) z indeksem q_1 określa różnicę potencjałów między metalem i zewnętrzną płaszczyzną Helmholtza wywołaną przez obecność ładunku q_1 na specyficznym adsorbowanych anionach. Drugi człon tego równania opisuje spadek potencjału w warstwie, wywołany obecnością ładunku q_M na metalu. Przyjmuje się, że ładunek na metalu powoduje pojawienie się równego co do wielkości, a przeciwnego co do znaku ładunku w zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza [46]. Składowe różnice potencjałów $\Phi_M - \Phi_2$ można obliczyć z zależności [46]:

$$q_M (\Phi_M - \Phi_2) = \int_0^{q_M} (C_H)_{q_M}^{-1} dq_M \quad (6.2)$$

$$q_1 (\Phi_M - \Phi_2) = \int_0^{q_1} (C_H)_{q_1}^{-1} dq_1 \quad (6.3)$$

z których pierwsza (6.2) jest słuszna dla stałej liczby zaadsorbowanych jonów, natomiast druga (6.3) – dla stałego ładunku elektrody.

Opracowano także sposoby obliczenia potencjału Φ_1 , odpowiadającego wewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza [28], przez rozłożenie różnicy $\Phi_1 - \Phi_2$ na dwie składowe zależne od q_1 i q_M :

$$\Phi_1 - \Phi_2 = q_M (\Phi_M - \Phi_2) \frac{x_2 - x_1}{x_2} + q_1 (\Phi_M - \Phi_2) \lambda \quad (6.4)$$

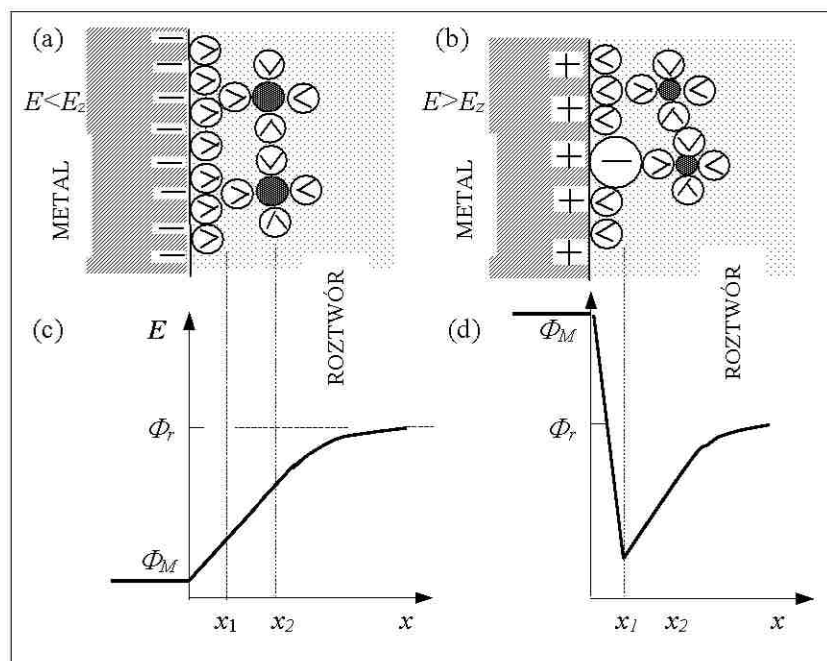
gdzie λ określa udział różnicy ($\Phi_1 - \Phi_2$) w ogólnej różnicy potencjałów ($\Phi_M - \Phi_2$). Zgodnie z tym sformułowaniem zachowany jest warunek $0 < \lambda < 1$. Dla małych wartości q_1 można przyjąć, że λ jest w przybliżeniu równe $(x_2 - x_1)/x_2$, ponieważ uzasadnione jest założenie liniowego rozkładu potencjału. Dla dużych wartości q_1 , $\lambda > (x_2 - x_1)/x_2$.

Zależność (6.4) można również przedstawić w postaci:

$$\Phi_1 = \frac{q_M + \lambda q_1}{q_1 C_H} + \Phi_2 \quad (6.5)$$

Potencjał Φ_2 może być wyrażony w postaci funkcjonalnej zależności od q_M i dlatego Φ_1 jest funkcją q_1 i q_M .

Przedstawione powyżej rozważania dotyczą budowy warstwy podwójnej w przypadku adsorpcji jonowej na powierzchni elektrody. W przypadku adsorbowania się na elektrodzie substancji obojętnej (zob. rozdz. 3), największe oddziaływanie z elektrodą występuje przy potencjale ładunku zerowego E_z . Gdy potencjał zmienia się, niezależnie od kierunku zmian, następuje desorpcja substancji [55, 136].



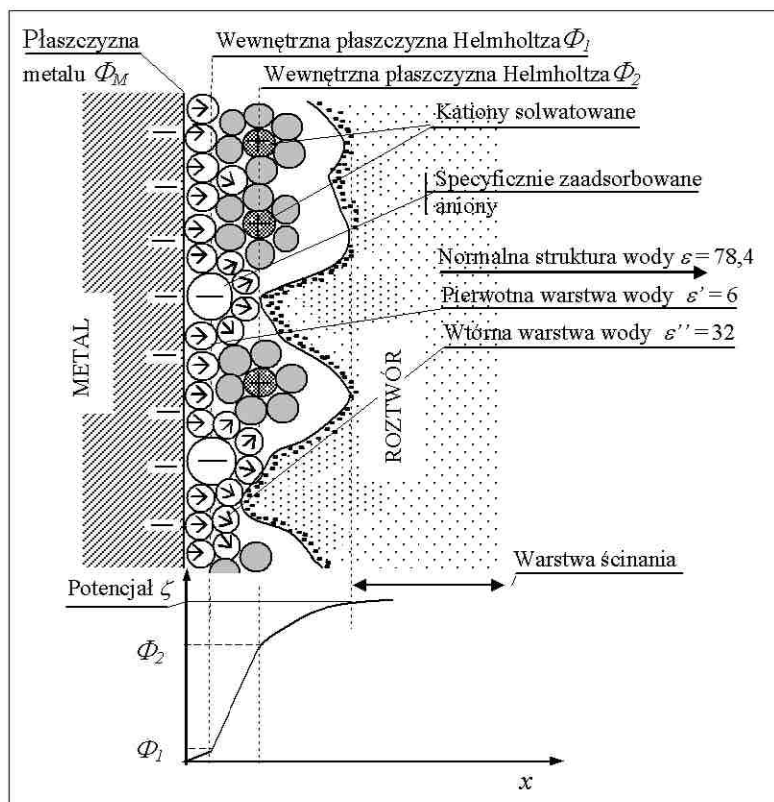
Rys. 6.7. Uproszczonego modelu rozkładu jonów na granicy faz metal-roztwór z adsorpcją specyficzną (a) oraz bez adsorpcji specyficznego (b). Poniżej (c), (d) — odpowiadające im, rozkłady potencjałów na granicy faz przy (a) $E < E_z$ oraz (b) $E > E_z$ [17]

Fig. 6.7. Simplified model of ion distribution in the interface meal-solution with a specific adsorption (a) and without specific adsorption (b). Below (c), (d); corresponding potential distributions in the interface at (a) $E < E_z$ and (b) $E > E_z$ [17]

Na rys. 6.7 przedstawiono przypadek granicy faz metal-roztwór oraz rozkład potencjałów w warstwie podwójnej w zależności od występowania adsorpcji specyficznego anionów. Adsorpcja specyficznego anionów występuje przy potencjale $E > E_z$.

6.2. Postęp w badaniach warstwy podwójnej

Znaczący postęp w badaniach struktury warstwy podwójnej został dokonany na początku lat 1980-tych przez Hansena [za 17]. Osiągnięcie Hansena polega na technice wyciągania lub wynurzania elektrod z roztworu wraz z warstwą podwójną (rys. 6.8). Cechą charakterystyczną tej metody badań



Rys. 6.8. Model „wynurzonej” warstwy podwójnej wraz z „warstwą ścinania”, wg Hansena [za 17]

Fig. 6.8. Model of emerged double layer together with shear layer, acc. to Hansen's [after 17]

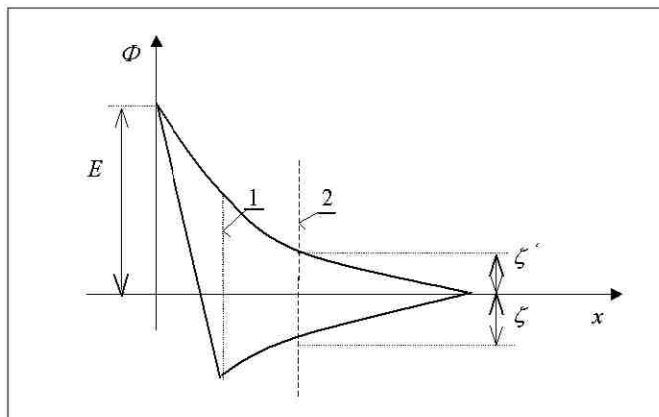
jest przyjęcie tzw. płaszczyny „ścinania”. Występują pewne wątpliwości co do możliwości zrealizowania takiego doświadczenia i przyjęcia „płaszczyzny ścinania” jako tej, która oddziela „warstwę ścinania” od warstwy podwójnej z jednej strony i granicy roztworu z drugiej (zob. rys. 6.8). Czy rzeczywiście można przeprowadzić takie doświadczenie? Znamienna jest zwłaszcza informacja o poddaniu tak otrzymanej elektrody z warstwą podwójną badaniom *ex situ* z użyciem takich metod badawczych jak ESCA czy FTIR (zob. rozdz. 10), które to badania wykonuje się w próżni.

W większości przypadków w badaniach granicy faz zakłada się występowanie rozcieńczonych roztworów elektrolitów. Tymczasem w niektórych procesach elektrochemicznych, chociaż raczej sporadycznie, tak jak w przy-

padku procesu elektropolerowania, stosowane są roztwory stężone, np. 8-12M. Dodatkowo jeszcze stosuje się środki powierzchniowo-czynne. W takich przypadkach granica faz metal/roztwór elektrolitu ulega znacznej modyfikacji. Na granicy faz metal/roztwór elektrolitu wyróżnić można wówczas cztery warstwy o właściwościach różniących się od roztworu poza elektrodą. Model takiej granicy faz przedstawiono w rozdz. 7 przy omawianiu procesów anodowych.

6.3. Zjawiska elektrokinetyczne

Część sztywna podwójnej warstwy elektrycznej, zbudowana z jonów i ewentualnie cząsteczek chemisorbowanych, przylega bezpośrednio do powierzchni ciała stałego na granicy faz, część rozmyta zaś rozciąga się w głąb roztworu. Jeżeli faza stała zacznie poruszać się względem roztworu pod działaniem sił stycznych do powierzchni, to część warstwy rozmytej zostanie ścięta wzdłuż płaszczyzny poślizgu i będzie poruszać się razem z roztworem. Różnica potencjałów wewnętrznych roztworu między płaszczyzną poślizgu a wnętrzem roztworu jest nazywana potencjałem elektrokinetycznym, lub potencjałem dzeta ζ (rys. 6.9) [17, 146, 205]. Ponieważ płaszczyzna poślizgu leży w obrębie warstwy rozmytej, wartość potencjału elektrokinetycznego zależy w znacznym stopniu od obecności substancji adsorbujących się specyficznie na granicy faz (rys. 6.8). Na rys. 6.8 zaznaczono potencjał E mierzony w ogniwie galwanicznym lub obliczony z danych termodynamicznych.



Rys. 6.9. Rozkład potencjału w warstwie podwójnej w przypadku dodatniej polaryzacji fazy stałej w stosunku do roztworu i adsorpcji specyficznej anionów (linią cienką oznaczono rozkład potencjałów w przypadku braku adsorpcji specyficznej): 1 – płaszczyzna Helmholtza IHP, 2 – płaszczyzna poślizgu (położenie jej zmienia się zależnie od gradientu sił stycznych do powierzchni ścinających warstwę roztworu) [205]

Fig. 6.9. Potential distribution in the double layer at positive polarisation of solid phase against solution and anions specific adsorption (thin line indicates potential distribution at no specific adsorption): 1 – IHP Helmholtz plane, 2 – slip plane (its position changes dependent on the gradient of force tangent to the planes shearing solution layer) [205]

Gdy w elektrolicie znajdują się cząstki proszku w postaci zbliżonej do kulek o promieniu R , wówczas granica faz metal/roztwór będzie wyglądać jak na rys. 6.10.

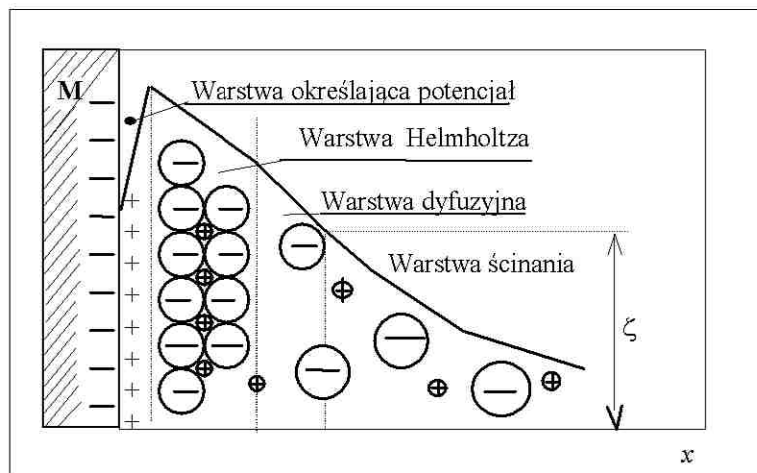
Anielak [4] podaje następującą zależność potencjału elektrokinetycznego ζ od ładunku powierzchniowego σ_o , stopnia utlenienia z , współczynnika dehydratacji α , promienia cząstki ciała stałego R , grubości warstwy Sterna δ , oraz względnej przenikalności roztworu ε jako:

$$\zeta = \frac{-\sigma_o(z\alpha - 1)}{4(R + \delta)\pi\varepsilon_o\varepsilon} = -\psi_s \quad (6.6)$$

gdzie

ε_o – jest przenikalnością elektryczną próżni i wynosi $8,859 \times 10^{-12}$ AsV⁻¹m⁻¹ natomiast

ψ_s – jest potencjałem dyfuzyjnym.



Rys. 6.10. Modelowe ujęcie granicy faz metal/proszek w roztworze elektrolitu

Fig. 6.10. Model of metal/powder interface in electrolyte solution

Z równania (6.6) wynika, że potencjał elektrokinetyczny ζ jest wprost proporcjonalny do wielkości ładunku powierzchniowego i stopnia utlenienia (liczby ładunków) jonów zaadsorbowanych w warstwie Sterna. Wielkość potencjału elektrokinetycznego ζ maleje wraz z grubością warstwy Sterna i wielkością cząstki ciała stałego oraz ze wzrostem względnej przenikalności roztworu ε . Z równania (6.6) można określić także warunki [4], w których potencjał elektrokinetyczny przyjmuje wartość zerową:

- (1) gdy ładunek powierzchniowy cząstki ciała stałego jest równy zeru, powierzchnia jest hydrofobowa,
- (2) gdy ładunek powierzchniowy cząstki ciała stałego jest różny od zera, stopień utlenienia zaadsorbowanych jonów jest równy jedności, a dehydratacja powierzchni jest zupełna ($\alpha = 1$),
- (3) gdy ładunek powierzchniowy cząstki ciała stałego jest różny od zera, jony są na drugim stopniu utlenienia, współczynnik dehydratacji $\alpha = 0,5$,
- (4) gdy ładunek powierzchniowy cząstki ciała stałego jest różny od zera, jony są na trzecim stopniu utlenienia, współczynnik dehydratacji $\alpha = 0,33(3)$...

Istnienie potencjału elektrokinetycznego o wartości $\zeta \neq 0$ jest przyczyną czterech zjawisk:

- (1) potencjału przepływu,
- (2) elektroosmozy,
- (3) elektroforezy, oraz
- (4) potencjału sedymentacji.

Elektroosmoza jest zjawiskiem odwrotnym do potencjału przepływu, natomiast elektroforeza – zjawiskiem odwrotnym w stosunku do potencjału sedymentacji.

Zjawiska elektrokinetyczne wykorzystywane są w wielu badaniach fizykochemicznych, jak również mają liczne zastosowania techniczne:

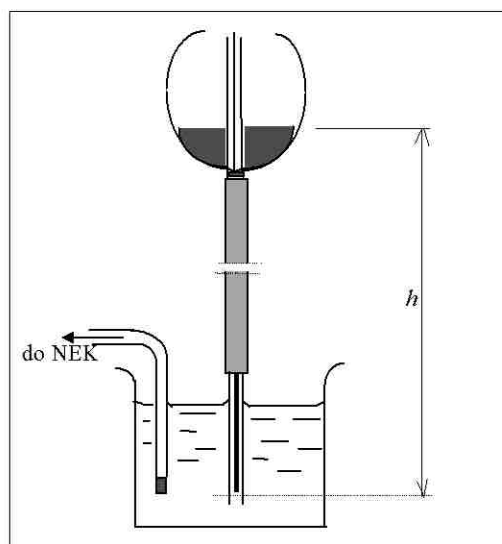
- (1,4) sedymentacja cząstek koloidalnych rozproszonych w roztworze [123]
- (2) elektroosmoza – przepływ roztworu w kierunku zależnym od znaku potencjału ζ w stosunku do zwrotu polaryzacji układu elektrochemicznego z zewnętrznego źródła [4, 123]
- (3) elektroforeza – wytworzenie pola elektrycznego w roztworze za pomocą zewnętrznego źródła napięcia; pole elektryczne powoduje przemieszczanie się cząstek koloidalnych, przy czym kierunek i zwrot wektora prędkości zależne są od znaku potencjału ζ .

6.4. Krzywa elektrokapilarna i potencjał ładunku zerowego

6.4.1. Zależność napięcia powierzchniowego od ładunku

Rtęć dzięki swemu napięciu powierzchniowemu tworzy na granicy zetknięcia z wodą menisk wypukły (rys. 6.11). Dostarczając rtęci ładunek elektryczny można zmienić jej napięcie powierzchniowe i krzywiznę menisku. Zjawisko to łatwo można zaobserwować w prostym przyrządzie zwanym elektrometrem kapilarnym (rys. 6.11).

Zmiana napięcia powierzchniowego rtęci w zależności od wartości ładunku wiąże się z powstawaniem podwójnej warstwy elektrycznej na granicy zetknięcia rtęci z roztworem. Powierzchnia rtęci na tej granicy ładuje się dodatnio. Ładunku tego dostarczają jej jony rtęci Hg_2^{2+} przechodzące do niej z roztworu, nawet jeżeli ich stężenie w roztworze jest znikomo małe, ponieważ prężność roztwórca rtęci jest bardzo niska.



Rys. 6.11. Elektrometr kapilarny [146]

Fig. 6.11. Capillary electrometer [146]

Ladunki elektryczne dodatnie na powierzchni rtęci odpychają się wzajemnie, co zmniejsza jej napięcie powierzchniowe, w porównaniu z tym, jakie miałyby ona bez ładunku. Jeżeli z zewnątrz przyłożyć do rtęci potencjał ujemny (polaryzacja katodowa), to liczba ładunków dodatnich na jej powierzchni zmaleje, a napięcie powierzchniowe wzrasta, dopóki potencjał nie osiągnie wartości odpowiadającej całkowitemu usunięciu ładunku z powierzchni. W punkcie tym napięcie powierzchniowe rtęci osiąga maksimum. Dalszy wzrost potencjału ujemnego nadaje rtęci potencjał ujemny i jej napięcie powierzchniowe znowu zaczyna maleć wskutek wzajemnego odpychania, powodującego przesunięcie ładunków ujemnych na jej powierzchni.

Zmiana ładunku powierzchni rtęci od znaku dodatniego do ujemnego związana jest ze zmianami w elektrycznej warstwie podwójnej, w powstawaniu której biorą udział zarówno jony rtęci, jak i inne kationy i aniony obecne w roztworze.

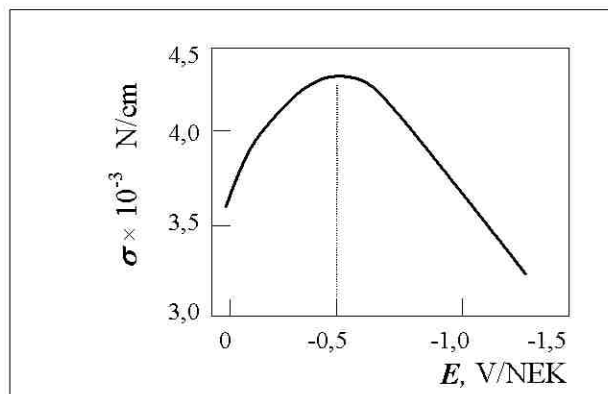
Opisane zjawiska, noszące nazwę zjawisk *elektrokapilarnych*, badał po raz pierwszy Lippmann (1873), natomiast opisane wyżej wyjaśnienie dał Nernst (1884). Potwierdza je jeszcze zjawisko występujące po dodaniu do roztworu wzrastających ilości jonów CN^- , wiążących jony Hg_2^{2+} w jon zespolony. Zmniejszenie stężenia jonów Hg_2^{2+} w roztworze powoduje przesunięcie potencjału rtęci ku wartościom ujemnym oraz daje taką zmianę napięcia powierzchniowego, jak polaryzacja katodowa, wywołana prądem zewnętrznym.

6.4.2. Krzywa elektrokapilarna rtęci

Opisaną zależność napięcia powierzchniowego σ rtęci lub innego metalu od przyłożonego potencjału polaryzującego E przedstawia *krzywa elektrokapilarna*, zbliżona swym kształtem do paraboli. Typowy przykład krzywej podano na rys. 6.12 (granica zetknięcia rtęci i czystej wody). Jej maksimum odpowiada maksymalnej wartości napięcia powierzchniowego, gdy ładunek powierzchni rtęci jest równy zero. Zachodzi to przy potencjale, zwanym *potencjałem ładunku zerowego* E_z . Krzywą tę opisuje równanie Lippmanna:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\text{ustal. sklad}} = -q_m \quad (6.6)$$

Wzór ten można wyprowadzić, uwzględniając pierwsze i drugie prawo termodynamiki, z równania adsorpcji Gibbsa:



Rys. 6.12. Krzywa elektrokapilarna rtęci [146]

Fig. 6.12. Electrocapillary curve of mercury [146]

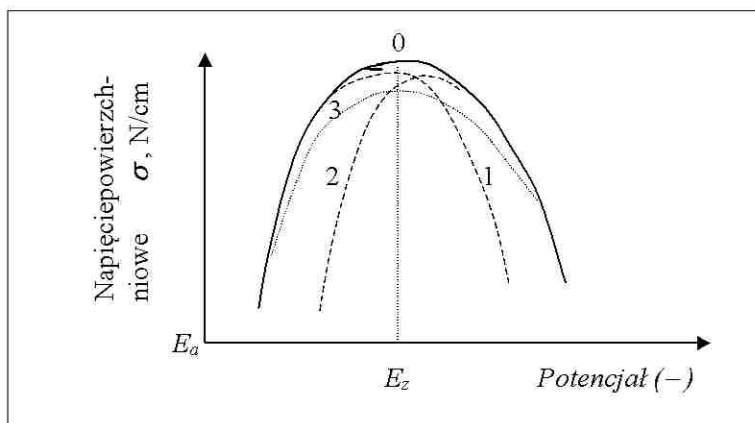
$$d\sigma = -q_m dE - \frac{q_m}{z_j F} d\mu_j - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (6.7)$$

w którym E jest przyłożonym potencjałem, q_m nadmiarowym ładunkiem elektrycznym na jednostkę powierzchni, symbol j odnosi się do jonów, które łatwo przechodzą przez warstwę podwójną, natomiast i dotyczy cząstek trudno przechodzących przez tę warstwę.

6.4.3. Wpływ adsorpcji na krzywą elektrokapilarną

Dodanie do wody substancji powierzchniowo-aktywnych, skłonnych do adsorbowania się na granicy zetknięcia z rtęcią, obniża krzywą elektrokapilarną i powoduje przesunięcie jej maksimum. Przykład takich zmian podano na rys. 6.13, gdzie pokazano wartości uzyskane dla rtęci w 1M NaCl z dodatkiem różnych ilości trzeciorzędowego alkoholu amylowego.

Zmiany takie wywołują nie tylko cząsteczki obojętne, lecz i niektóre jony, ulegające adsorpcji. Aniony, takie jak np. Cl^- , Br^- , I^- , HS^- obniżają lewą gałąź krzywej elektrokapilarniej, gdzie powierzchnia rtęci ma ładunek dodatni, i przesuwają potencjał ładunku zerowego E_z lub E_o w kierunku potencjałów bardziej ujemnych; niektóre kationy natomiast, takie jak np. Tl^+ , $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ obniżają prawą gałąź krzywej, gdzie rtęć jest naładowana dodatnio, i przesuwają E_o w kierunku przeciwnym. W roztworze 0,5M KI przesunięcie E_o sięga 0,32 V w kierunku ujemnym.



Rys. 6.13. Przebieg krzywych elektrokapilarnych rtęci wobec substancji powierzchniowo-aktywnych: 0 - bez dodatku substancji ulegającej adsorpcji, 1 - przy adsorpcji kationu, 2 - przy adsorpcji anionu, 3 - przy adsorpcji cząstek obojętnych [49]

Fig. 6.13. Electrocapillary curves of mercury against surface active substances: 0 - without addition of adsorbent, 1 - at cation adsorption, 2 - at anion adsorption, 3 - at inert particle adsorption [49]

6.4.4. Znaczenie zjawiska elektrokapilarnego

Zjawiska zmiany napięcia powierzchniowego wywołane są specyficzną adsorpcją cząsteczek lub jonów pod działaniem sił adsorpcyjnych. Siły te działają na jony razem z siłami elektrostatycznymi, tak że np. ładunek dodatni powierzchni rtęci sprzyja adsorpcji anionów, jednak jest ona możliwa też na powierzchni nie naładowanej, a również przy jej niewielkim ładunku ujemnym. Zaadsorbowane cząsteczki i jony przechodzą do podwójnej warstwy elektrycznej i zmieniają jej budowę, co wywołuje zmianę E_z . Jednocześnie ich adsorpcja zmniejsza napięcie powierzchniowe powodując obniżenie maksimum krzywej elektrokapilarnej. Specyficznej adsorpcji ulegają także cząsteczki rozpuszczalnika - tłumaczy to jego wpływ na krzywe elektrokapilarne.

Jony powierzchniowo nieaktywne, jak np. Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- biorą udział w powstawaniu podwójnej warstwy tylko dzięki swym ładunkom i dlatego słabo wpływają na kształt i położenie krzywej elektrokapilarnej. W roztworach Na_2SO_4 , KH_2PO_4 i innych, E_z zachowuje taką samą wartość jak w czystej wodzie tj. $-0,48$ V/NEK.

Rodzaj metalu ma duży wpływ na krzywą elektrokapilarną. Na przykład dla 33% amalgamatu talu E_z odpowiada 0,45 V/NEK; dla ciekłego galu w roztworze alkalicznym E_z wynosi -0,4 V/NEK.

Pomiar zmiany napięcia powierzchniowego metali ciekłych w zależności od ładunku można prowadzić nie tylko za pomocą elektrometru kapilarnego, lecz również na podstawie wielkości i kształtu wyciekających kropeł Hg. Do tego samego celu może służyć pomiar kąta zwilżania pęcherzyka gazu lub cieczy organicznej, które osiadły w roztworze na powierzchni metalu. Ten ostatni sposób stosowany jest do uzyskania krzywych elektrokapilarnych ciał stałych.

W punkcie E_z , w którym napięcie powierzchniowe osiąga maksimum, woda źle zwilża metal, lecz zdolność zwilżania wzrasta w miarę oddalania się od tego punktu zarówno w kierunku potencjałów dodatnich jak i potencjałów ujemnych. Stąd też, jeżeli metalowi zanurzonemu w roztworze alkalicznym dostarczyć duży ładunek ujemny, woda usuwa tłuszcz z jego powierzchni. Tym można wytłumaczyć proces *katodowego od tłuszczania* metali. Z tego samego powodu w roztworze alkalicznym, w którym potencjał elektrody wodorowej jest znaczny, a tlenowej niewielki, wodór wydziela się w postaci drobnych, łatwo odrywających się pęcherzyków, a tlen w postaci pęcherzyków dużych, silnie przylegających do elektrody. Wpływ ładunku na zwilżanie pozwala też na wyciągnięcie wielu innych wniosków praktycznych.

W celu wyznaczenia punktu ładunku zerowego powierzchni ciał stałych można stosować również metodę adsorpcyjną. Gdy elektroda osiągnie potencjał, przy którym ładunek jest równy zeru, przestaje adsorbować jony o danym znaku ładunku, ulegające adsorpcji niespecyficznemu.

Jeszcze w roku 1944 Rebinder i Wenström [za 17] podali zupełnie inny sposób otrzymywania krzywych elektrokapilarnych ciał stałych. W swej pracy doświadczalnej wykazali oni, że twardość powierzchni pirytu i deformacja plastyczna cyny na granicy zetknięcia z roztworami zmieniają się podczas polaryzacji katodowej wzdłuż krzywej, będącej ściśle powtórzeniem krzywej elektrokapilarnej. Tłumaczy się to tym, że adsorpcja jednakowo wpływa na napięcie powierzchniowe i na twardość. Ci sami autorzy zbadali, że szlifowanie pirytu karborundem w roztworze NaCl zachodzi o 17% szybciej podczas polaryzacji katodowej do 1,6 V, odpowiadającej punktowi E_z .

6.5. Pojemność różniczkowa i całkowita warstwy podwójnej

Pojemność różniczkowa zdefiniowana jest wzorem [11, 12, 66]

$$C = \left(\frac{\partial q_m}{\partial E} \right)_{T, P, \mu_i} \quad (6.8)$$

Podstawiając q_m z równania (6.6), otrzymuje się

$$C = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{T, P, \mu_i} \quad (6.9)$$

Równanie (6.9) jest rzadko stosowane w tej postaci. Co więcej, w przypadku ciał stałych należy również uwzględnić stan naprężeń na powierzchni próbki (zob. rozdz. 2.9, 2.10). Można jednak scałkować pojemność względem potencjału przy stałym składzie:

$$\sigma_E = \iint \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} + C_1 + C_2 \quad (6.10)$$

Stałe całkowania obejmują potencjał ładunku zerowego i napięcie powierzchniowe. Pierwszą z nich można wyznaczyć różnymi metodami (zob. rozdz. 6.6.1), natomiast napięcie powierzchniowe – z równania adsorpcji Gibbsa (6.7).

Pojemność różniczkowa C z równania (6.9) jest funkcją potencjału elektrody. Wprowadzono również pojęcie pojemności całkowitej K [132]

$$K = \frac{q_m}{E - E_z} = \frac{1}{E - E_z} \int_{E_z}^E C dE \quad (6.11)$$

Pojemność różniczkowa jest określona przez nachylenie stycznej do krzywej zależności gęstości ładunku elektrody od potencjału, natomiast pojemność całkowita w danym punkcie tej krzywej – przez nachylenie jej promienia wodzącego wychodzącego z punktu $E = E_z$.

6.6. Potencjał ładunku zerowego

W układach elektrochemicznych wyróżnia się wiele rodzajów potencjałów, z których dwa są najważniejsze. Są to: (1) potencjał równowagowy reakcji E_o , odwracalny termodynamicznie, oraz (2) potencjał ładunku zerowego E_z materiału elektrody. Pierwsze pomiary wielkości E_z wykonał Frumkin [za 11]. Początek idei potencjału ładunku zerowego podał Lippmann (zob. wzór 6.6). Ładunek jest zerowy w punkcie maksimum krzywej *napięcie powierzchniowe-potencjał*.

6.6.1. Metody wyznaczania E_z

Metody wyznaczania potencjału ładunku zerowego E_z można podzielić ogólnie na metody fizykochemiczne oraz metody polaromikrotrybometryczne. W rozdziale tym podane zostaną jedynie najważniejsze metody badań.

Pierwszą z nich jest metoda radiometryczna, w której adsorpcja anionów i kationów jest wyznaczana w funkcji potencjału. Równe stężenia ładunków anionowych i kationowych wskazują na zerowy swobodny ładunek powierzchniowy. Zaletą tej metody jest możliwość badania dowolnego materiału (metal, niemetal, półprzewodnik, itp.), natomiast zasadniczą wadą – jej ograniczenie do jonów, które mają radioaktywne izotopy emitujące promieniowanie α lub β .

Następna metoda polega na pomiarze minimum pojemności różniczkowej. Wiadomo, że

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (6.12)$$

w roztworach rozcieńczonych ($c < 0,05M$), C_G jest dostatecznie małe, wpływając zasadniczo na pojemność warstwy podwójnej C_{dl} . Odwrotność pojemności dyfuzyjnej wzrasta i staje się dominującą częścią pojemności w okolicach potencjału ładunku zerowego E_z , a C_{dl} jest niemal całkowicie pojemnością dyfuzyjną. Minimum krzywej $C_{dl}-E$ wskazuje teraz potencjał, dla którego $q_m = 0$. Spełnienie warunku rozcieńczenia roztworu zapewnia brak chemisorpcji, a zatem i warunek stałej wartości C_H .

Metoda była z powodzeniem stosowana do wielu metali, takich jak Ag, Pb, Bi, Cd. W metalach grupy przejściowej pojawia się problem przejścia wodoru przez warstwę podwójną, co wyraża się pseudopasywnością. Istnieją trudności z zastosowaniem tej metody do badań na platynie, ze względu na adsorpcyjne zachowanie się tego metalu.

Inna znana metoda polega na pomiarze współczynnika tarcia dwóch przewodzących ciał stałych w roztworze. Siła tarcia jest proporcjonalna do siły nacisku jednego ciała na drugie. Współczynnik tarcia jest modyfikowany warstwą podwójną na granicy styku, poprzez doprowadzony ładunek elektryczny. Zwiększenie współczynnika tarcia oznacza zmniejszenie ładunku na elektrodzie aż do osiągnięcia minimum. Takie zachowanie się obserwowane jest właśnie

w punkcie gdzie ładunek jest zerowy. Obserwowany w ten sposób wzrost twardości ma znaczenie w wielu dziedzinach techniki [17, 34, 72-75]. Szerszy opis wykorzystania tej metody podano w rozdz. 4.

Metoda pomiaru napięcia powierzchniowego była najwcześniej użyta do badania granicy faz Hg-roztwór. Jej użycie jest jednak ograniczone do cieczy. W przypadku ciał stałych, istnieje zawsze niebezpieczeństwo polegające na nieuwzględnieniu naprężeń na powierzchni.

W Tabelicy 6.1 podano wartości potencjałów ładunku zerowego E_z oraz pracę wyjścia elektronu Φ dla wybranych metali polikrystalicznych.

Tablica 6.1. Potencjały ładunku zerowego i praca wyjścia elektronu [49, 50]

Table 6.1. Zero charge potentials E_z and electronic work function Φ [49, 50]

Metal	E_z , V/SEW	Φ , eV
<i>Metale grupy sp</i>		
Hg (ciekłe)	-0,192±0,001	4,50±0,02
Tl (Ga) (stop ciekły)	-0,71±0,01	4,10±0,05
Bi	-0,39	4,35
Sn	-0,38	4,40
Pb	-0,60	4,16
Cd	-0,75	4,11
In	-0,65	4,15
<i>Metale grupy d</i>		
Pd	0,10	5,12
Rh	-0,01	4,98
Ni	-0,33	4,80
Co	-0,43	4,70
Fe	-0,70	4,35
Ti	-(1,05)	4,10

6.6.2. Potencjał ładunku zerowego, praca wyjścia i pH

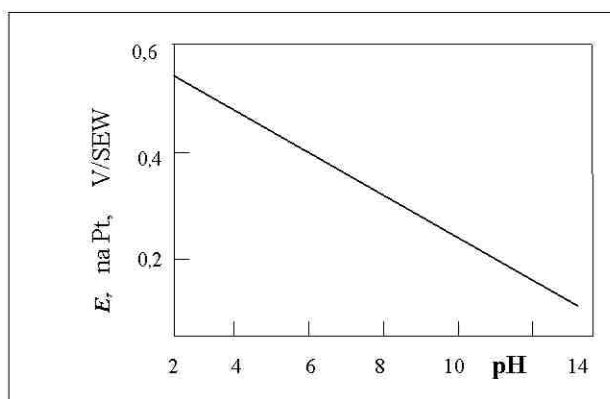
Prace doświadczalne nad znalezieniem zależności między potencjałem ładunku zerowego i pracą wyjścia elektronu Φ pozwoliły na sformułowanie następującej zależności [17, 49, 203]:

$$E_{\sigma=0} = \Phi - 0,4\alpha_w - 4,6 \quad (6.13)$$

gdzie

α_w – jest współczynnikiem określającym stopień orientacji wody.

Zależność między potencjałem ładunku zerowego i pH [17] dla platyny pokazano na rys. 6.14.



Rys. 6.14. Potencjał ładunku zerowego platyny w funkcji pH roztworu [17, 49]

Fig. 6.14. Potential of zero charge for Pt vs. solution pH [17, 49]

6.6.3. Koncepcja ładunku swobodnego i całkowitego Frumkina

Koncepcja potencjału elektrody, której ładunek elektryczny jest zerowy, była wprowadzona przez Frumkina i Gorodecką jeszcze w roku 1926. Niestety idea ta nie została upowszechniona, chociaż jej znaczenie jest niepodważalne. Jednym z powodów takiego stanu może być niejednoznaczność określenia „ładunku”. Wydaje się, że nie ma niejasności, co do modelu powierzchni i granicy faz polaryzowalnych. Zatem, jeśli do elektrody płynie ładunek elektryczny

z obwodu zewnętrznego, zakłada się podświadomie, że całość tego ładunku

pozostaje na powierzchni metalu jako ładunek nadmiarowy, bez przejścia do roztworu; oznacza to wówczas elektrodę idealnie polaryzowalną i przypadek taki opisuje właśnie równanie Lippmanna. W tym przypadku taki sam ładunek, ale o przeciwnych znakach, istnieje po obu stronach granicy faz, metalu i roztworu.

Bardziej złożony przypadek występuje przy elektrodach niepolaryzowalnych. W tym przypadku ładunek, który płynie z obwodu zewnętrznego, nie pozostaje w całości na powierzchni elektrody, ale przechodzi do warstwy podwójnej, co oznacza, że powoduje on reakcję elektrodową. Przypadek ten był źródłem wielu dyskusji aż do roku 1970 [11], kiedy to sformułowano następujący wniosek. Można traktować termodynamicznie przypadek elektrody polaryzowalnej, jak i niepolaryzowalnej. W tym drugim przypadku, koniecznie jednak należy rozdzielić ładunek występujący w równaniu Lippmanna na dwie części, to jest:

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right]_{\mu_O} = -\sigma_o - \Gamma_R \quad (6.14)$$

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right]_{\mu_R} = -\sigma_o - \Gamma_O \quad (6.15)$$

We wzorach tych Γ_O i Γ_R są nadmiarami powierzchniowymi odpowiednio, utleniacza i reduktora, w jednostkach elektrycznych, a σ_o swobodnym ładunkiem nadmiarowym na elektrodzie. Dla elektrody idealnie polaryzowalnej w punkcie odpowiadającym E_z , $\Gamma_O = \Gamma_R = 0$.

Jest więc potencjał ładunku zerowego jednoznaczny i oczywisty dla elektrody idealnie polaryzowalnej, jak np. w przypadku Hg-KCl(aq). Dla innych elektrod, jak np. Pt dla granicy faz Pt-HCl(aq) wylaniają się dwie wartości (Tablica 6.2) [17]. Jedna odnosi się do *swobodnego* ładunku powierzchniowego ($E_{z(\sigma=0)}$), oraz druga, do potencjału zerowego odpowiadającego całkowitemu ładunkowi powierzchniowemu ($E_{z(Q=0)}$).

Tablica 6.2. Potencjały ładunku zerowego dla ładunku swobodnego i całkowitego [17]
Table 6.2. Zero charge potentials of free $E_{z(\sigma=0)}$ and total $E_{z(Q=0)}$ charge [17]

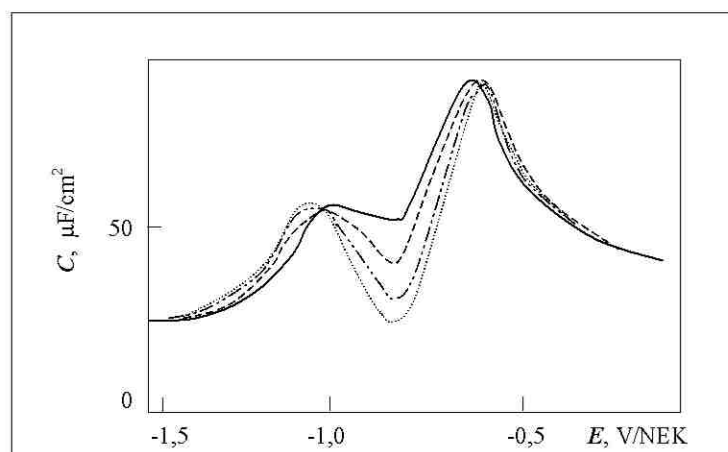
Metal	Roztwór	$E_{z(\sigma=0)}$	$E_{z(Q=0)}$
Pt	0,3M H + 0,12M KF (pH=2,4)	0,185	0,235

Pt	0,5M Na ₂ SO ₄ + 0,005M H ₂ SO ₄	0,16	0,20
Pd	0,05M Na ₂ SO ₄ + 0,001M H ₂ SO ₄ (pH=3)	0,10	0,26
Rh	0,3M HF + 0,12M KF (pH=2,4)	-0,005	0,085
Rh	0,5M Na ₂ SO ₄ + 0,005M H ₂ SO ₄	-0,04	0,03
Ir	0,5M Na ₂ SO ₄ + 0,005M H ₂ SO ₄	-0,06	0,10
Ir	0,3M HF + 0,12M KF (pH=2,4)	-0,01	-

Istnieje przypadek, w którym ładunek swobodny jest jednoznacznie związany z koncepcją potencjału ładunku zerowego, zatem nie ma różnicy w jego definicji dla elektrody polaryzowalnej i niepolaryzowalnej.

6.6.4. Potencjał ładunku zerowego a płaszczyzny krystalograficzne

Najczęściej stosowaną metodą określania potencjału ładunku zerowego jest minimum pojemności różniczkowej pod nieobecność adsorpcji specyficznej przy dostatecznie niskich stężeniach roztworu (rys. 6.15).

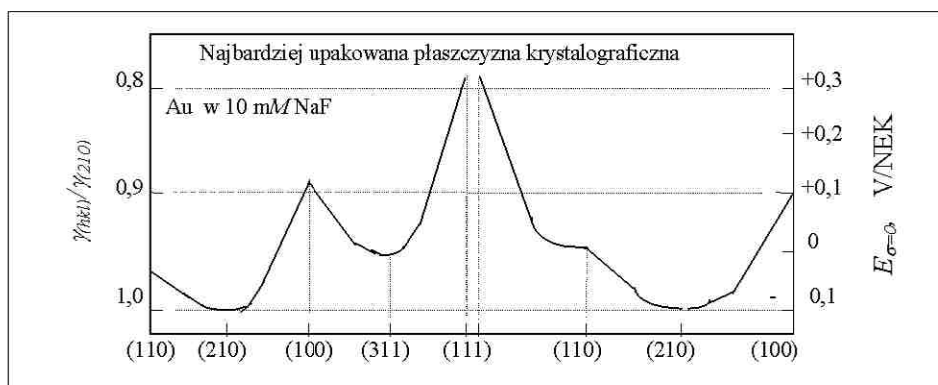


Rys. 6.15. Krzywe $C=f(E)$ dla płaszczyzny (100) srebra w wodnym roztworze NaF przy różnych stężeniach elektrolitu: — 100 mM, --- 40 mM, -.-.- 20 mM, -.-.-.- 10 mM, [17, 51]

Fig. 6.15. Curves $C=f(E)$ for plane (100) of silver in aqueous NaF solution at electrolyte concentrations: — 100 mM, --- 40 mM, -.-.- 20 mM, -.-.-.- 10 mM, [17, 51]

Wiadomo, że potencjał ładunku zerowego zależy liniowo od pracy wyjścia elektronu, a ponieważ praca wyjścia zależy od momentu dipolowego warstwy podwójnej, który z kolei zmienia się wraz z płaszczyzną krystalograficzną, to tym samym E_z będzie także zależał od płaszczyzny krystalograficznej.

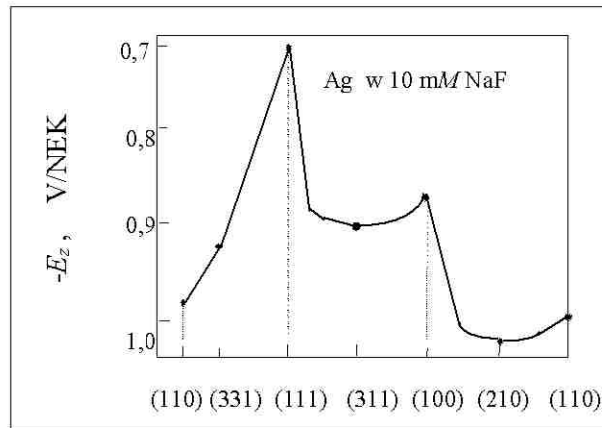
Najgęściej upakowane powierzchnie kryształów, oznaczone wskaźnikami Millera, mają najbardziej dodatni potencjał ładunku zerowego E_z , ponieważ mają one największą pracę wyjścia elektronu i *vice versa*, najbardziej „chropowate” powierzchnie w skali atomowej powinny mieć najbardziej ujemne wartości E_z , ze względu na najmniejszą pracę wyjścia elektronu. Poniżej (rys. 6.16) podano wyniki badań na złocie w rozcieńczonym



Rys. 6.16. Zmiana potencjału ładunku zerowego w zależności od płaszczyzny krystalograficznej Au w 10 mM NaF, wg Hamelin [17, 51]

Fig. 6.16. Change in zero charge potential dependent on crystallographic plane of Au in 10 mM NaF, acc. to Hamelin [17, 51]

nieadsorbującym się roztworze 10 mM NaF, wg Hamelin (rys. 6.16) [17, 51], oraz wyniki badań na srebrze w tym samym rozcieńczonym roztworze NaF (rys. 6.17) [9].

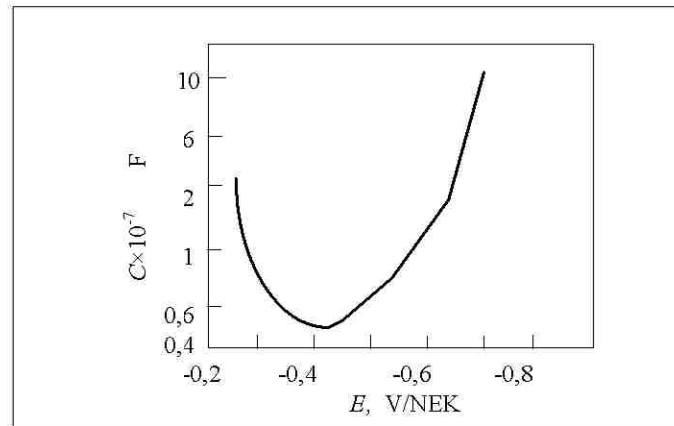


Rys. 6.17. Potencjał ładunku zerowego monokryształu Ag w 10 mM NaF w zależności od orientacji krystalograficznej [17]

Fig. 6.17. Zero charge potential for monocrystal of Ag in 10 mM NaF dependent on crystallographic orientation [17]

6.6.5. Potencjał ładunku zerowego a warstwa podwójna

Granicę faz metal-roztwór elektrolitu przedstawiono na wstępie rozdz. 6 a półprzewodnik-elektrolit pokazano na rys. 2.3. Pleskov [za 17] wykonał badania zmiany pojemności różniczkowej elektrody germanowej typu n w roztworze siarczanu potasowego (rys. 6.18). Minimum funkcji $C=f(E)$ odpowiada potencjałowi pasm płaskich (zob. także rozdz. 9) i jest to inna alternatywna metoda określania V_{pp} , poza znaną metodą wykresu Mott-Schottky'ego [za 17]. Taka koincydencja minimum funkcji $C=f(E)$ na granicy półprzewodnik-roztwór z potencjałem pasm płaskich odnosi się tylko do sytuacji samoistnych; zwykle w przypadkach niesamoistnych, wykres $C=f(E)$ nie jest symetryczny i jego minimum jest przesunięte.



Rys. 6.18. Pojemność różniczkowa elektrody Ge typu n, 42 Ω cm w roztworze 0,05M K_2SO_4 (pH=7,4), wg Pleskova [za 17]

Fig. 6.18. Differential capacity of Ge n-type electrode, 42 Ω cm in 0.05M K_2SO_4 solution, (pH=7.4), acc. to Pleskov [after 17]

Wartość pojemności spowodowana ładunkiem przestrzennym półprzewodnika jest zwykle mniejsza niż pojemność na granicy faz, a ponieważ pojemność ta jest równa pojemności warstwy Helmholtza i Gouy'a, będzie ona przeważać.

7. PODSTAWY PROCESÓW ELEKTRODOWYCH

7.1. Półogniwo, ogniwo, elektrolizer

Układ elektrochemiczny złożony z przynajmniej dwóch faz, z których jedna, w najprostszym przypadku — metalowa płyta, jest przewodnikiem I rodzaju, druga zaś — roztwór elektrolitu, jest przewodnikiem II rodzaju, nazywa się *półogniwem* lub *elektrodą*. Elektrochemia doświadczalna stosuje niemal wyłącznie termin „elektroda”. Równowaga podziału naładowanych cząstek między dwie fazy jest uwarunkowana równością ich *potencjałów chemicznych* w obu fazach [1, 5, 11, 18, 20, 46-50, 55, 189].

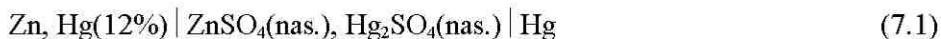
Ogniwo galwaniczne jest to układ, który może wykonać pracę elektryczną kosztem zmiany energii układu zachodzącej w wyniku przemian chemicznych lub zmian stężenia. Przykładem mogą być metaliczne płyty, jedna miedziana i druga cynkowa, zanurzone w roztworze jonów miedzi. Miedź jest wypierana z roztworu przez cynk, który przechodzi do roztworu; na cynku osadza się metaliczna miedź. Sumaryczna zmiana entalpii przekształca się w ciepło.

Ogniwo galwaniczne może wykonywać pracę w zewnętrznej części obwodu. Bez połączenia metali zewnętrznym przewodem, odwracalny proces jest niemożliwy, a po ich połączeniu jest możliwy pod pewnymi warunkami. Ogniwo pracuje nieodwracalnie jeśli wykonana praca jest mniejsza lub równa zeru. Aby ogniwo mogło pracować odwracalnie, konieczne jest spełnienie warunków odwracalności materiałowej i odwracalności energetycznej.

Jeżeli w zewnętrzną część obwodu ogniwa przyłożyć napięcie zewnętrzne skierowane przeciwko napięciu ogniwa, to reakcja chemiczna w ogniwie będzie przebiegać w prawo lub w lewo, zależnie od tego, czy napięcie zewnętrzne jest mniejsze czy większe od napięcia równowagowego (SEM) ogniwa. Jest to przypadek pracy ogniwa z odwracalnością materiałową.

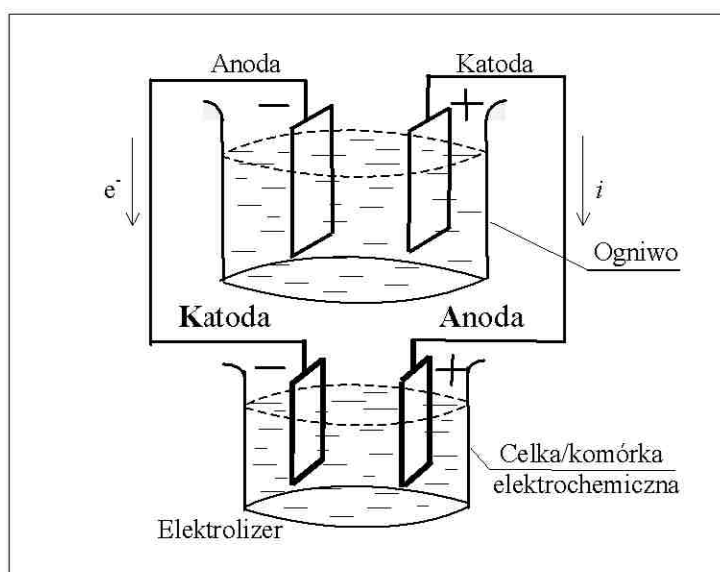
Odwracalność energetyczna występuje wtedy, gdy prowadzenie reakcji w jednym kierunku wymaga dostarczenia takiej samej ilości energii elektrycznej, jaką uzyskuje się gdy reakcja przebiega w tym samym stopniu w kierunku przeciwnym.

Ogniwo galwaniczne przedstawia się graficznie za pomocą symboli chemicznych. Przykładem może być ogniwo



składające się z amalgamatowej elektrody cynkowej oraz elektrody rtęciowej, przy czym wspólnym elektrolitem jest nasycony roztwór siarczanu cynkowego i siarczanu rtęciowego.

Na rys 7.1 przedstawiono schematycznie porównanie ogniwa elektrochemicznego z elektrolizerem. Pojęcie elektrolizy odnosi się do reakcji elektrodowych zachodzących za pomocą zewnętrznego źródła prądu, np. z ogniwa. Jest to zatem układ utworzony przez dwie elektrody znajdujące się w środowisku roztworu elektrolitu, do którego doprowadza się energię z otoczenia. Taki układ nazywa się *elektrolizerem*.



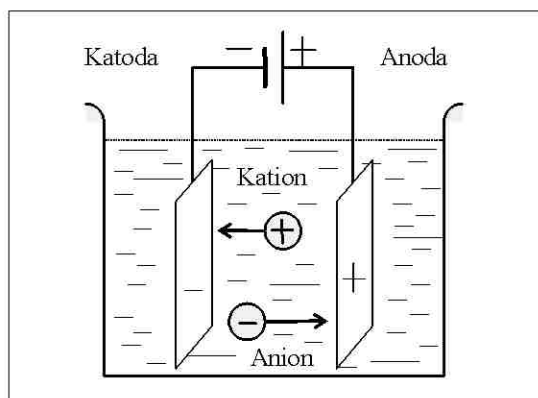
Rys. 7.1. Schemat układu ogniwa zasilającego elektrolizer

Fig. 7.1. Cell system charging electrolyser, schematic

7.2. Procesy elektrodowe

Przepływowi prądu elektrycznego przez roztwór elektrolitu towarzyszą procesy elektrochemiczne na elektrodach, określane nazwą *elektrolizy*. W procesie elektrolizy katodą jest elektroda połączona z ujemnym biegunem źródła

prądu, a anodą – elektroda połączona z biegunem dodatnim (rys. 7.2). Do ujemnej katody podążają dodatnie kationy a do dodatniej anody – ujemne aniony.



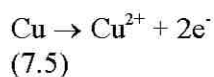
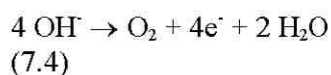
Rys. 7.2. Schemat procesu elektrolizy

Fig. 7.2. Electrolysis process schematic

Na katodzie zachodzą procesy redukcji, np.



a na anodzie procesy utleniania

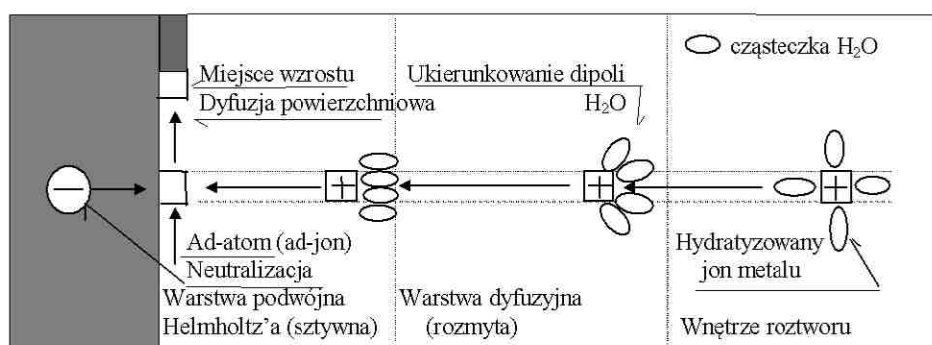


Są to *procesy elektrodowe*. Głównym etapem elektrochemicznym procesu elektrodowego jest bezpośrednia wymiana cząstek naładowanych między elektrodą i roztworem. Rozpatrując kinetykę i mechanizm procesu elektrodowego mówi się o *reakcji przejścia*, *reakcji przeniesienia ładunku*, lub *reakcji elektrodowej*. Substancje uczestniczące w reakcji przejścia nazywa się substancjami *elektroaktywnymi*. Dwie spośród wymienionych reakcji przejścia, reakcja utleniania

i reakcja redukcji, tworzą parę, tj. *odwracalną reakcję przejścia*.

Przykładem wykorzystania procesów anodowych [36, 57-65, 150, 174] jest proces przemysłowego odłuszczenia przy zastosowaniu nieroztworzalnych anod, np. ze stali kwasoodpornych. Proces anodowy przebiega wówczas zgodnie z równaniem (7.4) i polega na reakcji utleniania jonów wodorotlenowych na granicy faz anoda/roztwór i przejściu przez metal anody elektronów. Procesy anodowe mają znaczny udział w prawidłowym przebiegu procesu elektroosadzania metali [1, 5, 17, 18, 36, 55, 150, 174, 189].

Proces rozładowania jonów metalicznych na katodzie w roztworach elektrolitów zawierających sole proste (np. NiSO_4 , NiCl_2 przy niklowaniu) przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 7.3. Jon metalu w roztworze wodnym posiada otoczkę złożoną z cząsteczek wody zgodnie z ogólnym wzorem $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{z+}$. Stopień utlenienia tzw. hydratu lub akwakompleksu odpowiada stopniowi utlenienia jonu wolnego. Znajdujący się w roztworze



Rys. 7.3. Schemat mechanizmu katodowego osadzania metali [150, 167]

Fig. 7.3. Mechanism of cathodic electrodeposition schematic [150, 167]

elektrolitu jon metalu przemieszcza się drogą konwekcji. W pobliżu elektrody nie zachodzi konwekcja, a hydratyzowany jon podąża w wyniku działania pola elektrycznego i porusza się drogą dyfuzji w kierunku katody. Jeżeli ten etap jest najwolniejszy, to mówi się o *nadpotencjale dyfuzyjnym*. W tym etapie przechodzi on przez rozmytą część warstwy podwójnej, w której następuje osłabienie wiązania między jonem a cząsteczkami wody. Usunięcie cząsteczek wody, czyli tzw. dehydratacja jonu następuje w warstwie wewnętrznej (sztywna część warstwy podwójnej) i wymaga znacznej energii. Wyzwolony z otoczki hydratacyjnej jon zostaje rozładowany i w postaci ad-atomu dyfunduje do miejsca wzrostu. Jeżeli ten etap jest najwolniejszy, to mówi się o *nadpotencjale aktywacyjnym*. W tym etapie następuje wbudowanie się ad-atomu w

sieć krystaliczną metalu osadzanego na katodzie. Gdy ten etap jest najwolniejszy, to mówi się o *nadpotencjale krystalizacji*.

Przy zastosowaniu soli kompleksowych mechanizm jest bardziej złożony. Anion kompleksowy składa się z jonu centralnego, będącego np. jonom Ag^+ i ligandów, tj. cząsteczek lub jonów zdolnych do tworzenia wiązań koordynacyjnych. Przykładem jonu kompleksowego może być jon $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ czy też $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$. Przyjmuje się, że w tym przypadku następuje reakcja przejścia kompleksu o większej liczbie koordynacyjnej w kompleks o najmniejszej liczbie koordynacyjnej, czego przykładem jest reakcja:



przebiegająca w roztworach cyjankowych stosowanych w procesach miedziowania. Podobne reakcje występują również w innych roztworach elektrolitów zawierających jony kompleksowe. Hamowany nieraz przebieg tych reakcji powoduje obserwowany często wzrost *nadpotencjału reakcji*. Znaczny wzrost nadpotencjału występujący przy rozładowaniu potencjałotwórczych jonów kompleksowych wiąże się również z powstawaniem dużej ilości zarodków krystalizacji, a tym samym tworzeniem drobnokrystalicznej struktury w osadzanych powłokach.

Proces wydzielania wodoru w środowisku kwaśnym opisuje sumaryczna reakcja redukcji (7.2). W rzeczywistości proces ten składa się z następujących etapów:

- (1) wędrówka jonu w roztworze do powierzchni elektrody na drodze konwekcji,
- (2) wędrówka jonu przez warstwę rozmytą,
- (3) dehydratacja i rozładowanie jonu oraz powstanie zaadsorbowanego atomu wodoru – etap powolny: $\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_{\text{ads}}$
- (4a) rekombinacja katalityczna: $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} = \text{H}_2$
- (4b) rekombinacja elektrochemiczna – etap powolny: $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2$
- (5) wydzielanie wodoru w postaci pęcherzyków.

Ten ostatni proces zachodzi, gdy ciśnienie wydzielającego się wodoru osiągnie wartość ciśnienia zewnętrznego. Wielkość potencjału, przy którym zachodzi wydzielanie wodoru, zależy od czynników kinetycznych, rodzaju metalu i stanu powierzchni. Różnica między tym potencjałem a potencjałem równowagowym elektrody wodorowej nazywa się *nadpotencjałem wydzielania wodoru*.

7.3. Polaryzacja elektrod i krzywe polaryzacji

Gdy przez elektrolizer lub ogniwo galwaniczne przepływa prąd, wówczas potencjały obu elektrod przybierają wartości odbiegające od wartości *równowagowych*, jakie wykazywałyby elektrody w tym samym układzie bez przepływu prądu. Zjawisko to nosi nazwę *polaryzacji elektrod*. W przypadku, gdy przy danej gęstości prądu i na elektrodzie przebiega tylko jedna reakcja przejścia, wówczas miarą polaryzacji jest *nadpotencjał* [1, 5, 55, 145, 146, 150, 205]. Nadpotencjał η jest równy potencjałowi elektrody E w danych warunkach, pomniejszonemu o wartość potencjału równowagowego E_o odpowiadającego rozważanej reakcji przejścia

$$\eta = E - E_o \quad (7.7)$$

Przyczyną polaryzacji jest mała szybkość jednego z etapów sumarycznego procesu elektrodowego. Jeżeli etapem określającym szybkość jest proces transportu, to mówi się o *polaryzacji stężeniowej*, jeżeli jest to reakcja przejścia – mówi się o polaryzacji przejścia, itd. Na tej podstawie przeprowadza się często klasyfikację procesów elektrodowych.

Jeżeli przez elektrodę prąd przepływa tak, że jej potencjał obniży się w porównaniu z potencjałem równowagowym (stacjonarnym), to taką elektrodę nazywa się elektrodą spolaryzowaną *katodowo*. Oznacza to w praktyce przyspieszenie procesów katodowych, a spowolnienie procesów anodowych. Mierzony w obwodzie prąd jest prądem wypadkowym $i_k - i_a = i < 0$, gdzie i jest gęstością prądu płynącego przez powierzchnię spolaryzowanej katodowo elektrody.

Przy podwyższaniu potencjału powyżej potencjału równowagowego przez elektrodę będzie płynąć prąd wypadkowy $i_a - i_k = i > 0$. Zależność potencjału elektrody od natężenia prądu, lub od gęstości prądu, nazywa się krzywymi polaryzacji. W przypadku polaryzacji katodowej jest to krzywa polaryzacji katodowej, a w przypadku polaryzacji anodowej – krzywa polaryzacji anodowej.

Jeżeli najwolniejszym etapem procesu elektrodowego jest przejście jonu przez warstwę podwójną (zob. rozdz. 7.2 – etap 3 przy wydzielaniu metalu lub etapy 3 i 4 b przy wydzielaniu wodoru), to mówi się o nadpotencjale przejścia. Przy rozpatrywaniu procesu $M \leftrightarrow M^{z+} + ze^-$, w celu zmiany tej reakcji przejścia (ze stanu równowagi), należy spolaryzować elektrodę. W wyniku polaryzacji elektrody nastąpi przyspieszenie jednego z procesów i zajdzie wówczas reakcja z lewa na prawo lub z prawa na lewo.

W przypadku reakcji nie-elektrochemicznych szybkość ich przebiegu wyraża się równaniem Arrheniusa:

$$K = kc \exp \frac{-\Delta G_a}{RT} \quad (7.8)$$

gdzie:

K – szybkość reakcji,

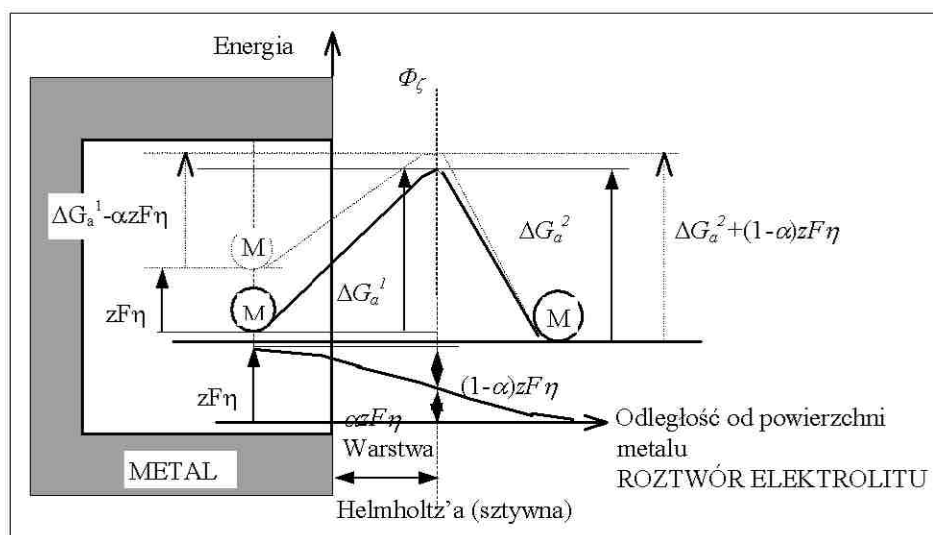
c – stężenie reagującego składnika,

ΔG_a – zmiana energii aktywacji (G_a^1 – dla przejścia z metalu do roztworu,

G_a^2 – dla przejścia z roztworu do metalu)

k – stała.

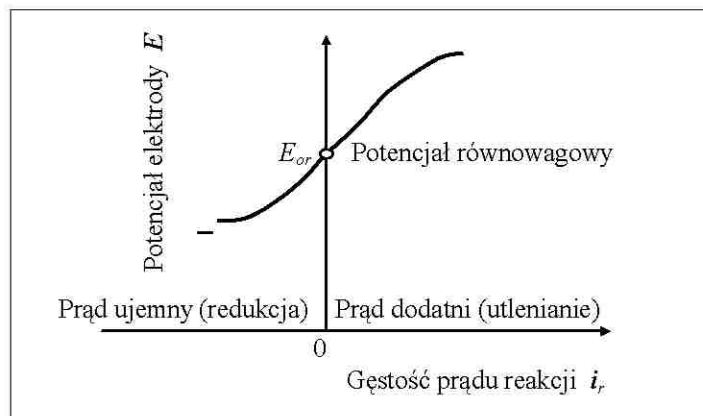
W przypadku reakcji elektrochemicznych energia aktywacji zależna jest od potencjału. Gdy elektroda zostanie spolaryzowana anodowo, wielkość aktywacji procesu anodowego zmniejsza się o wartość $\alpha zF\eta$, a energia aktywacji procesu katodowego wzrasta o czynnik $(1-\alpha)zF\eta$ (rys. 7.4).



Rys. 7.4. Zmiana energii cząstki elektroaktywnej w procesach rozładowania-jonizacji [13, 189]

Fig. 7.4. Change of energy of electroactive particle during the discharge-ionization process [13, 189]

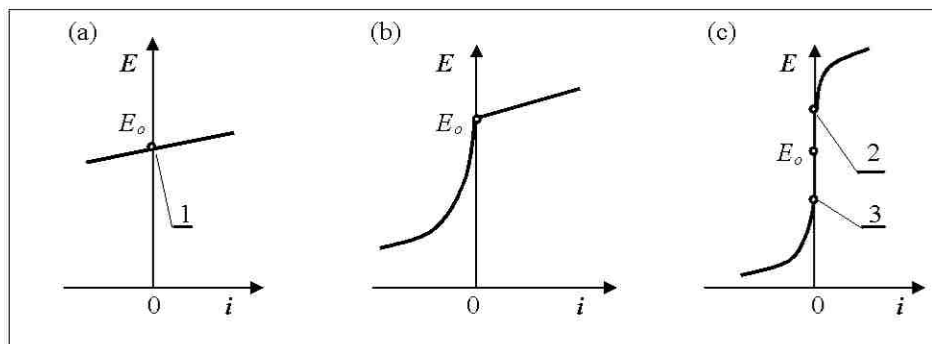
Jeśli umieścić wartość potencjału elektrodowego danej reakcji E na osi rzędnych dwuwymiarowego wykresu (wartości dodatnie u góry wykresu – rys. 7.5), a gęstość prądu reakcji i na osi odciętych tego wykresu (wartości dodatnie po prawej stronie), to wpływ tego potencjału elektrodowego na szybkość dowolnej reakcji elektrochemicznej będzie opisany krzywą wznoszącą się od lewej strony do prawej i dającą wartość $i = 0$ przy $E = E_{or}$, to znaczy, gdy potencjał elektrodowy jest równy potencjałowi równowagowemu reakcji. Taka krzywa nazywa się *krzywą polaryzacji* [11, 146].



Rys. 7.5. Krzywa polaryzacji procesu elektrochemicznego [11, 18, 46-50, 146, 205]

Fig. 7.5. Polarisation curve of electrochemical process [11, 18, 46-50, 146, 205]

Na rys. 7.6 pokazano kilka krzywych polaryzacji (a) z reakcją odwracalną, gdy stałe szybkości obu reakcji odwracalnych są bardzo duże. Potencjał równowagowy nie ulega wtedy zmianom podczas przepływu prądu bez



Rys. 7.6. Krzywe polaryzacji reakcji elektrochemicznych: (a) reakcja odwracalna, gdy stałe szybkości obu reakcji są bardzo duże (1 - potencjał redoksy), (b) reakcja nieodwracalna - jedna ze stałych szybkości dwóch odwrotnych reakcji jest mała, (c) reakcja nieodwracalna (2 - potencjał utleniania, 3 - potencjał redukcji), [20, 146, 189]

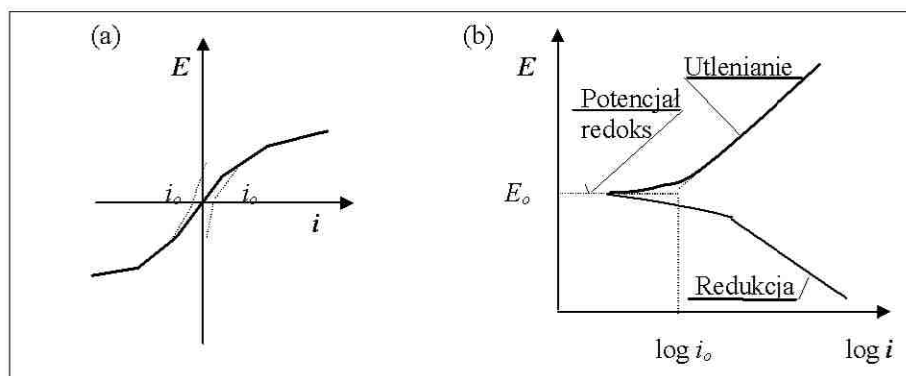
Fig. 7.6. Polarisation curves of electrochemical reactions: (a) reversible reaction in case of constant rates of both reactions are big (1 – redox potential), (b) non-reversible reaction – one of constant rates of both reversible reactions is small, (c) non-reversible reaction (2- oxidation potential, 3- reduction potential), [20, 146, 189]

względem na jego kierunek. W przypadku reakcji nieodwracalnej (rys. 7.6 b) przynajmniej jedna ze stałych szybkości dwóch odwrotnych reakcji jest mała (w zakresie redukcji – na rysunku). Trzeci przypadek (rys. 7.6 c) dotyczy reakcji nieodwracalnej o małych stałych szybkości. Elektrode, na której zachodzą te reakcje nazywa się elektrodą idealnie polaryzowalną [17, 146].

Obserwuje się doświadczalnie, że przy dużej szybkości przepływu roztworu elektrolitu względem elektrody, wystarczającym do zachowania stałej wartości potencjału równowagowego E_o , wartości potencjału elektrody E i gęstości prądu reakcji i są często związane prawem Tafela:

$$E = a + b \log i \quad (7.9)$$

a „krzywa polaryzacji” wyrażona jako zależność E od $\log i$ ma postać prostej (rys. 7.7 b). Dwa przeciwnym kierunkom przebiegu tej samej reakcji elektrochemicznej w określonym roztworze, a więc dla określonej wartości potencjału równowagowego E_o , odpowiadają dwie różne „proste Tafela”. Ekstrapolacja tych prostych prowadzi do ich przecięcia się w pewnym punkcie o określonych wartościach potencjału i prądu (lub gęstości prądu). Ten potencjał jest potencjałem równowagowym E_o danej reakcji, a gęstość prądu jest gęstością prądu wymiany i_o danej reakcji. Wartość gęstości prądu wymiany i_o jest wspólną wartością gęstości prądu utleniania i gęstości prądu redukcji w warunkach równowagi. Dla reakcji odwracalnej (rys. 7.7) potencjał równowagowy będzie potencjałem redoks. Wartość gęstości prądu wymiany i_o jest miarą stopnia odwracalności danej reakcji elektrochemicznej; reakcja jest tym bardziej



Rys. 7.7. Krzywe polaryzacji reakcji odwracalnych: (a) w układzie $E - i$, (b) w układzie półlogarytmicznym $E - \log i$ [31, 49]

Fig. 7.7. Polarisation curves of reversible reactions: (a) in the $E-i$ system, (b) in semi-logarithmic system $E - \log i$ [31, 49]

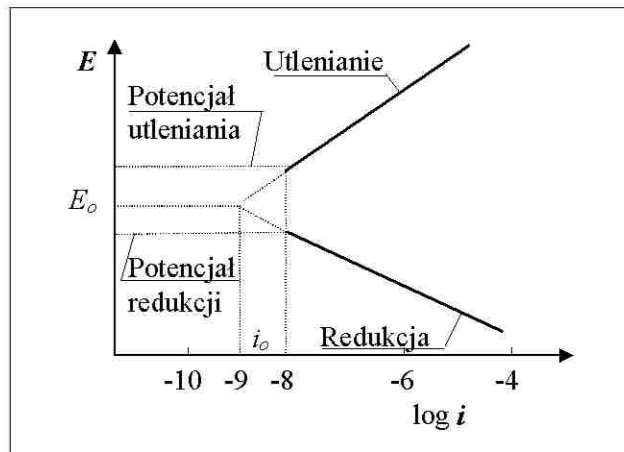
nieodwracalna, im mniejsza jest jej gęstość prądu wymiany (zob. rys. 7.8) [31, 49, 146]. W stanie równowagi $E=E_0$ i $i=i_0$, a po wprowadzeniu tych wartości do (7.9) otrzymuje się:

$$E_0 = a + b \log i_0$$

Prawo Tafela ma wówczas postać

$$E - E_0 = b(\log i - \log i_0) \quad (7.10)$$

O tym, czy dana reakcja jest praktycznie odwracalna lub nieodwracalna decyduje nieraz przyjęta pewna wartość krytyczna gęstości prądu wymiany, np. 10^{-8} A.cm², jako dolna granica "szybkości obserwowalnej" (rys. 7.8) [172].



Rys. 7.8. Potencjal równowagowy E_0 i prąd wymiany i_0 dla reakcji nieodwracalnej (por. rys. 7.6 c), wg [176]

Fig. 7.8. Equilibrium potential E_0 and exchange current i_0 for non-reversible reaction (compare Fig. 7.6), acc. to [176]

7.4. Szybkość reakcji przejścia

Przyjmując reakcję przejścia,



szybkość reakcji utleniania można opisać zależnością

$$v_{\text{Ox}} = k_{\text{Ox}} c_{\text{Red}} \quad (7.12)$$

natomiast szybkość reakcji redukcji – zależnością

$$v_{\text{Red}} = k_{\text{Red}} c_{\text{Ox}} \quad (7.13)$$

Z definicji szybkości reakcji przejścia wynika, że anodowej reakcji przejścia odpowiada gęstość prądu i_{Ox}

$$i_{\text{Ox}} = zFk_{\text{Ox}} c_{\text{Red}} \quad (7.14)$$

katodowej zaś reakcji przejścia – gęstość prądu i_{red}

$$i_{\text{red}} = -zFk_{\text{red}} c_{\text{Ox}} \quad (7.15)$$

Sumaryczna gęstość prądu przepływającego przez jednostkę powierzchni elektrody jest określona wyrażeniem [63]

$$i = i_{Ox} + i_{red} = zF(k_{Ox}c_{red} - k_{red}c_{Ox}) \quad (7.16)$$

Gdy prąd nie płynie ($i=0$), układ znajduje się w stanie równowagi, zachodzą jednak reakcje przejścia. Równowaga elektrodowa ma więc, podobnie jak równowaga chemiczna, charakter dynamiczny. Dla warunków równowagi można zatem zapisać:

$$k_{Ox}c_{red} = k_{red}c_{Ox} > 0 \quad (7.17)$$

Jeżeli układ znajduje się w stanie równowagi przy formalnym potencjale standardowym, to $c_{Ox} = c_{Red}$, a więc

$$k_{Ox} = k_{Red} = k^o \quad (7.18)$$

Wielkość k^o nazywa się standardową stałą reakcji przejścia [46-50, 145].

W stanie równowagi przepływają przez elektrodę dwa wzajemnie znośzące się prądy cząstkowe, których wartość gęstości prądu nazywa się gęstością prądu wymiany i_o (zob. p.7.3). Można dowieść, że

$$i_o = zFk^o c_{Ox}^{1-\alpha} c_{Red}^{\alpha} \quad (7.19)$$

gdzie:

α – stała, zwana współczynnikiem przejścia.

W Tabelicy 7.1 podano przykładowe wartości k^o i α .

Często dogodnie jest wyrażenie gęstości prądu i w funkcji nadpotencjału $\eta = E - E_o$ i gęstości prądu wymiany i_o

$$i = i_o \left[\exp(1 - \alpha) \frac{zF\eta}{RT} - \exp(-\alpha) \frac{zF\eta}{RT} \right] \quad (7.20)$$

Jeżeli nadpotencjał jest mały ($\eta \ll RT / zF$), to z wystarczającą dokładnością otrzymuje się

$$i = -i_o \frac{F\eta}{RT} \quad (7.21)$$

Tabela 7.1. Stałe szybkości k° i współczynniki przejścia α , wg [146]
Table 7.1. Rate constants k° and transition coefficients α , acc. to [146]

Układ	Roztwór elektrolitu	Elektroda	$t, ^\circ\text{C}$	$k^\circ, \text{cm}\times\text{s}^{-1}$	α
Ag ⁺ /Ag	1 mol/dm ³ HClO ₄	Ag	25	0,025±0,00	0,26±0,02
Cd ²⁺ /Cd(Hg)	1 mol/dm ³ NaClO ₄	Hg	25	5	0,32±0,03
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	1 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	Pt		0,46±0,03	0,21
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	Pt	25	3,7×10 ⁻⁴	0,58
Hg ²⁺ /Hg	45%-owy HClO ₄	Hg(l)	-38,8	5,25×10 ⁻⁴	0,3
K ⁺ /K(Hg)	1 mol/dm ³ N(CH ₃) ₃ OH	Hg	20	0,050	
Pb ²⁺ /Pb(Hg)	1 mol/dm ³ HClO ₄	Hg		0,1	0,55
Zn ²⁺ /Zn(Hg)	0,5 mol/dm ³ NaNO ₃	Hg	25	1,0	0,26
Zn ²⁺ /Zn(Hg)	1 mol/dm ³ KI	Hg	20	2×10 ⁻⁴	
				7×10 ⁻²	

Zależność i - E lub i - η nazywa się *krzywą polaryzacji*.

Wartość prądu wymiany i_o jest miarą odchylenia potencjału elektrody E od wartości równowagowej podczas przepływu prądu zewnętrznego. Im większe jest to odchylenie, tym powolniejsza jest reakcja przejścia. Z równania (7.20) wynika, że

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{i_o F}{RT} \quad (7.22)$$

Odwrotność tego ilorazu różniczkowego

$$R_p = \frac{RT}{Fi_o} \quad (7.23)$$

ma wymiar oporu i nazywa się *oporem polaryzacyjnym* przy potencjale równowagowym. Opór ten odnosi się do jednostki powierzchni elektrody [66].

Graficzne przedstawienie zależności nadpotencjału η od dziesiętnego logarytmu bezwzględnej wartości gęstości prądu i nazywa się *wykresem Tafela* (rys. 7.9).

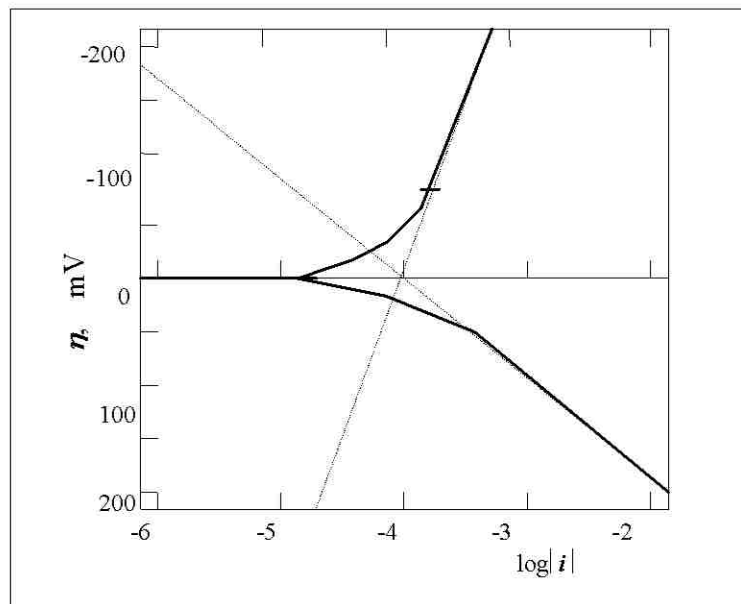
Dla większych nadpotencjałów ($|\eta| \gg RT/F$) obydwie gałęzie otrzymanej krzywej zbliżają się asymptotycznie do linii prostych. Reakcja przejścia przybiera wówczas charakter nieodwracalny. Krzywa polaryzacji jest tu opisana przez równanie Tafela

$$\eta = a + b \log |i| \quad (7.24)$$

Wielkości a i b są dla procesu anodowego określone przez zależności

$$a = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \log i_o \quad (7.25)$$

$$b = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (7.26)$$



Rys. 7. 9. Wykres Tafela dla katodowej i anodowej gęstości prądu odpowiadających wartościom $\alpha = 0,25$ i $i_o = 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, wg [146]

Fig. 7.9. Tafel plot for cathodic and anodic current densities referred to $\alpha = 0.25$ and $i_o = 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, acc. to [146]

natomiast dla procesu katodowego przez zależności (zob. Tablica 2)

$$a = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \log i_o$$

(7.27)

$$b = -\frac{2,303RT}{\alpha zF}$$

(7.28)

Tablicę z wielkościami a i b dla wydzielania wodoru podano powyżej (Tabl. 7.2). Na podstawie wielkości a i b można wyznaczyć gęstość prądu wymiany i_o i współczynnik przejścia α .

Tablica 7.2. Stałe równania Tafela i prawdopodobny mechanizm wydzielania wodoru na różnych elektrodach dla jonu hydroniowego H_3O^+ jako cząstki reagującej, wg [146]

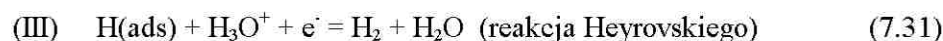
Table 7.2. Tafel equation constants and probable mechanism for hydrogen evolution on different electrodes for H_3O^+ ion as the reacting particle, acc. to [146]

Material katody	$-a$	b	Mechanizm
-----------------	------	-----	-----------

Pb	1,52-1,56	0,11-0,12	I, III
Hg	1,415	0,116	I, III
Sn	1,24	0,12	I, III
Zn	1,24	0,12	I, III
Ag	0,95	0,12	I, III
Au	0,65-0,71	0,10-0,14	I, III
Cu	0,77-0,82	0,10-0,12	I, III
Fe	0,66-0,72	0,12-0,13	I, III
Ni	0,55-0,72	0,10-0,14	I, III
Pt (aktywow.anod.)	0,05-0,10	0,03	I, II
Pt (zatruta)	0,47-0,72	0,12-0,13	I, ?
W	0,58-0,70	0,10-0,12	I, III
Mo	0,58-0,68	0,10	I, III
Ti	0,82-1,01	0,12-0,18	I, III

7.5. Procesy elektrodowe wodoru

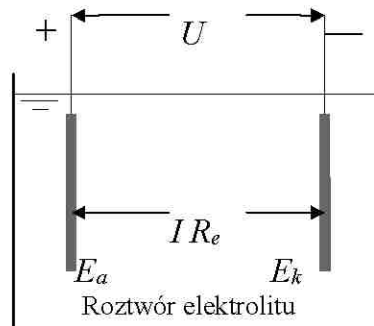
Wydzielanie wodoru było jednym z pierwszych procesów elektrochemicznych, który został dokładnie zbadany. Proces ten przebiega na różnych metalach wg różnych mechanizmów i z większym lub mniejszym nadpotencjałem. Nadpotencjał definiuje się tu jako różnicę między potencjałem elektrody, na której wydzielą się wodór przy danej gęstości prądu, a potencjałem równowagowym elektrody wodorowej ($p_{H_2} = 101325 \text{ Pa}$) w tym samym roztworze. Mechanizm wydzielania i jonizacji wodoru polega na reakcjach [132]:



Zgodnie z równaniem Tafela (7.9 lub 7.24), wielkość a zależy od materiału elektrody i jest funkcją aktywności jonów wodorowych i składu roztworu, b zależy od mechanizmu wydzielania, natomiast obie stałe a , i b zależą od struktury powierzchni elektrody [146]. Ich wartości podano w Tabelicy 7.2.

7.6. Bilans napięć w procesie elektrolizy

Do rozważań zmiany napięcia w procesie elektrolizy przyjmuje się najprostszy przypadek elektrolizera (rys. 7.10) z elektrodami płaskimi zanurzonymi w roztworze. Rozpatrując bilans napięć na elektrolizerze, można zapisać:



Rys. 7.10. Obwód elektrolizera

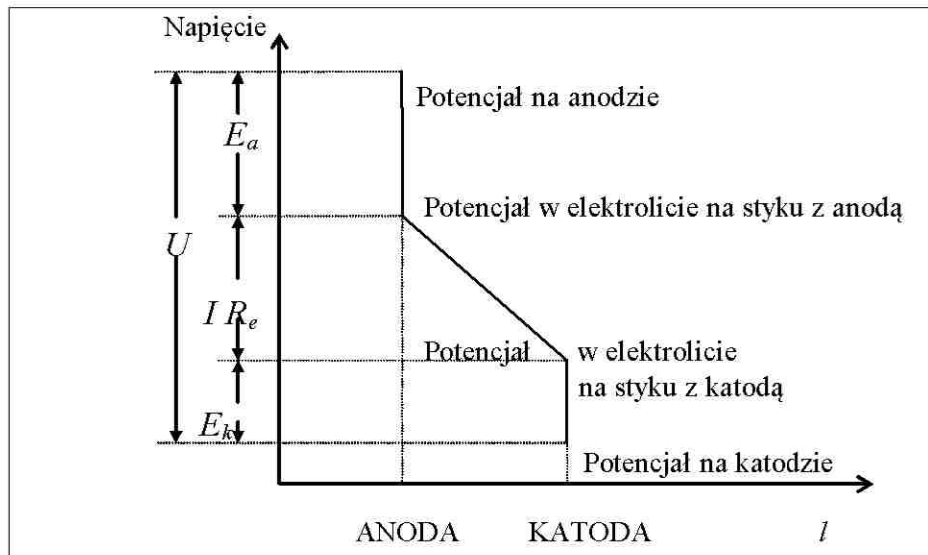
Fig. 7.10. Electrolyser circuit

$$U = E_a + IR_e + E_k \quad (7.32)$$

gdzie:

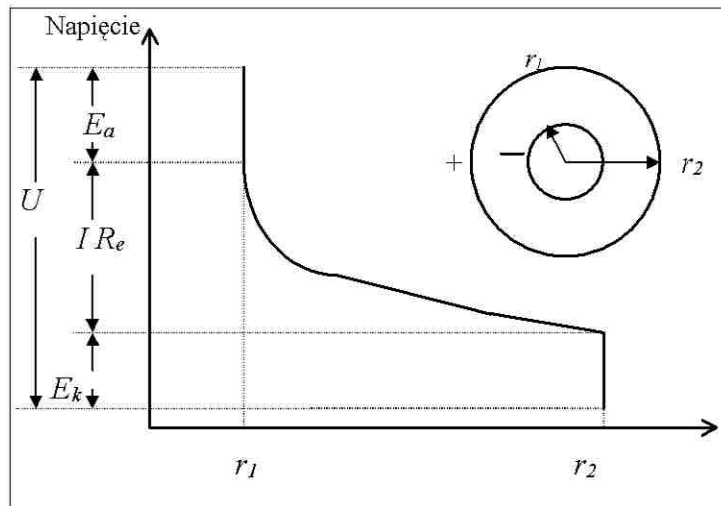
IR_e – jest spadkiem napięcia w roztworze elektrolitu.

Różnice potencjałów E_a i E_k istnieją na bardzo małych odległościach pomiędzy fazą metaliczną i roztworem. W typowych roztworach wodnych ta odległość wynosi od 2×10^{-10} do 10^{-9} m [182]. W przypadku płaskich równoległych elektrod umieszczonych w naczyniu z elektrolitem, zmiana potencjału od anody do katody może być ujęta graficznie (rys. 7.11).



Rys. 7.11. Zmiana potencjału na granicy faz dla elektrod równoległych [198]

Fig. 7.11. Potential change on the interface for parallel electrodes [198]



Rys. 7.12. Zmiana potencjału na granicy faz dla elektrod współśrodkowych [198]

Fig. 7.12. Potential change on the interface for co-axial electrodes [198]

W przypadku dwu koncentrycznych/współosiowych cylindrów zmianę potencjału pokazano na rys. 7.12. Można założyć, że potencjały E_a i E_k są zapisane w postaci:

$$E_a = E_a^* + b_a i \quad (7.33)$$

lub

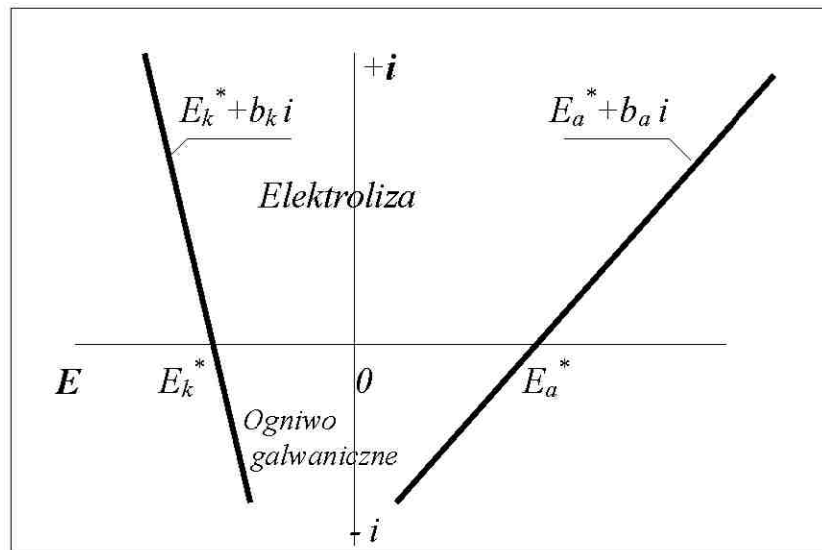
$$E_k = E_k^* + b_k i \quad (7.34)$$

gdzie:

potencjały z gwiazdką E_a^* i E_k^* odnoszą się do części napięcia niezależnego od prądu,

$b_a \times i$, $b_k \times i$ – nadpotencjały zależne od prądu, przy czym wymiar b [$\Omega \times \text{cm}^2$].

Taka quasi-omowa zależność potencjału elektrody od gęstości prądu służy wyjaśnieniu zagadnienia rozdziału prądu spowodowanego nadpotencjałem. Graficzny obraz zależności (7.33) i (7.34) przedstawiono na wykresie (rys. 7.13).



Rys. 7.13. Wykres potencjałów elektrodowych dla polaryzacji liniowej, wg [198]

Fig. 7.13. Electrode potential diagram for linear polarisation [198]

Na rys. 7.13 wartości potencjałów E_a^* i E_k^* występują przy $i = 0$. Potencjały E_a^* i E_k^* mają tę samą wartość chociaż przeciwne znaki tylko w niektórych procesach rafinacji metali. Wartości b_a i b_k zależą od rodzaju procesu elektrodowego. Ich znak jest zawsze taki, aby dawał wzrost wartości bezwzględnej E_a i E_k ze wzrostem gęstości prądu w przypadku elektrolizy, oraz powodował spadek wartości bezwzględnej E_a i E_k podczas pracy jako ogniwa galwanicznego.

W praktyce, potencjału elektrodowy zmienia się w sposób logarytmiczny zgodnie z zależnością (zob. wzór 7.24):

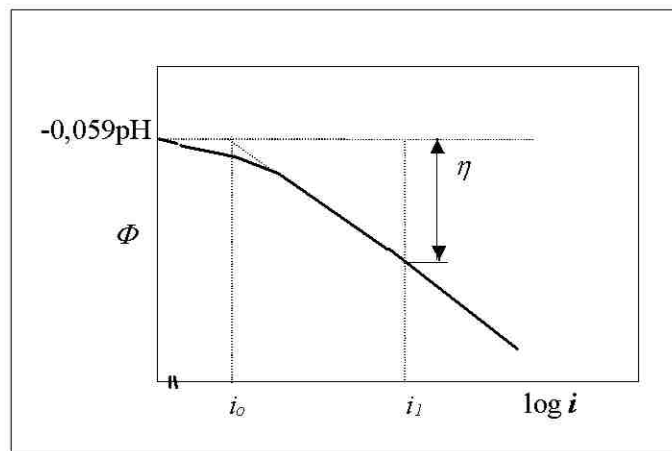
$$E_a = \beta \cdot \log \frac{i}{i_o}$$

(7.35)

gdzie:

- β – stała reakcji,
- i_o – gęstość prądu wymiany.

Dla danego metalu i środowiska zarówno β jak i i_o zależą od temperatury [182]. Wartości nadpotencjałów wydzielania wodoru, czyli polaryzacji aktywacyjnej η (zob. rys. 7.14), nadpotencjału tlenu i nadpotencjału osadzania metalu podano w Tabelicy 7.3.



Rys. 7.14. Nadpotencjał wodoru η jako funkcja gęstości prądu: i_o - prąd wymiany [205]

Fig. 7.14. Hydrogen overpotential η as the function of current density: i_o – exchange current [205]

Tablica 7.3. Wartości nadpotencjału dla reakcji elektrodowej wg równania Tafela $\eta = \beta \log i / i_o$, wg [205]

Table 7.3. Overpotentials η for electrode reaction acc. to Tafel equation $\eta = \beta \log i / i_o$ [205]

Nadpotencjał wodoru					
Metal	t , °C	Roztwór	β , V	i_o , A/cm ²	η [1 mA/cm ² , (V)]
Pt	20	1M HCl	0,03	10^{-3}	0,00
	25	0,1M NaOH	0,11	$6,8 \times 10^{-5}$	0,13
Au	20	1M HCl	0,05	10^{-6}	0,15
Ag	20	0,1M HCl	0,09	5×10^{-7}	0,30
Ni	20	0,1M HCl	0,10	8×10^{-7}	0,31
Fe	16	1M HCl	0,15	10^{-6}	0,45
Cu	20	0,1M HCl	0,12	2×10^{-7}	0,44
	20	0,15M NaOH	0,12	10^{-6}	0,36
Al	20	1M H ₂ SO ₄	0,10	10^{-10}	0,70
Sn	20	1M HCl	0,15	10^{-8}	0,75
Zn	20	0,5M H ₂ SO ₄	0,12	$1,6 \times 10^{-11}$	0,94
Pb	20	0,01-8M HCl	0,12	2×10^{-13}	1,16
Nadpotencjał tlenu					
Pt	20	0,05M H ₂ SO ₄	0,10	9×10^{-12}	0,81
	20	0,1M NaOH	0,05	4×10^{-13}	0,47
Au	20	0,1M NaOH	0,05	5×10^{-13}	0,47
Nadpotencjał osadzania metalu					
Zn	25	1M ZnSO ₄	0,12	2×10^{-5}	0,20
Cu	25	1M CuSO ₄	0,12	2×10^{-5}	0,20
Fe	25	1M FeSO ₄	0,12	10^{-8}	0,60
Ni	25	1M NiSO ₄	0,12	2×10^{-9}	0,68

7.7. Rzeczywista standardowa stała szybkości procesu elektrodowego

Galus [46-48] definiuje rzeczywistą standardową stałą szybkości k_s^t procesu elektrodowego i podaje związek między k_s^t i obserwowaną stałą szybkości procesu elektrodowego k_s (zależną od warunków eksperymentalnych gdy ulega zmianie potencjał Φ_2):

$$k_s = k_s^t \exp(\alpha n - z) F \Phi_2 \quad (7.36)$$

gdzie jak widać tylko przy $\Phi_2=0$, $k_s = k_s^t$.

Stała k_s [cm/s] wskazuje, jak szybki jest proces elektrodowy, a wartości stałych niektórych reakcji elektrodowych k_s podano poniżej (Tablica 7.4).

Oprócz standardowych stałych szybkości, które charakteryzują kinetykę procesu elektrodowego, stosowane są w praktyce jeszcze inne stałe, oznaczane symbolami k_{fh}^o i k_{bh}^o odpowiednio dla procesu katodowego i anodowego [28]. Indeks „fh” dotyczy procesu heterogennego biegnącego do przodu (z j. ang. – *forward*). Indeks „bh” wskazuje również na heterogenność oraz na to, że stała dotyczy procesu biegnącego w przeciwnym kierunku (z j. ang. – *backward*). Stałe te opisują szybkość procesu elektrodowego przy potencjale elektrody

Tablica 7.4. Standardowe stałe szybkości k_s niektórych procesów elektrodowych [47]

Table 7.4. Standard constant rates k_s of some electrode processes [47]

Reakcja elektrodowa	Elektrolit podstawowy	Elektroda	k_s , cm.s ⁻¹
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	1M HClO ₄	rtęciowa	$3,0 \times 10^{-4}$
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1M H ₂ SO ₄	platynowa	$3,7 \times 10^{-4}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	1M KCl	rtęciowa	$1,0 \times 10^{-5}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	1M H ₂ SO ₄	platynowa	$5,3 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1M KCl	platynowa	9×10^{-2}
$\text{Hg}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0,2M HClO ₄	rtęciowa	$3,5 \times 10^{-1}$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	2,5M Ca(ClO ₄) ₂	rtęciowa	$1,6 \times 10^{-7}$
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	1M HClO ₄	rtęciowa	2,0
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	1M HClO ₄	rtęciowa	$3,2 \times 10^{-3}$
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	1M H ₂ SO ₄	rtęciowa	$1,03 \times 10^{-3}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	1M KCl	rtęciowa	6×10^{-3}
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	1M KBr	rtęciowa	8×10^{-3}
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	1M KI	rtęciowa	7×10^{-2}
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	1M KSCN	rtęciowa	$1,7 \times 10^{-2}$

równym zeru, odniesionym zwykle do standardowej elektrody wodorowej. Porównywanie takich stałych dla różnych procesów elektrodowych nie prowadzi do rzeczywistego porównywania kinetyki tych procesów, ponieważ potencjały standardowe porównywanych układów są różne.

Stałe k_{fn}° i k_{bh}° powiązane są ze standardową stałą szybkości k_s następującymi równaniami:

$$k_s = k_{fn}^{\circ} \exp\left[-\frac{\alpha z F E^{\circ}}{RT}\right] \quad (7.37)$$

$$k_s = k_{bh}^{\circ} \exp\left[\frac{(1-\alpha)z F E^{\circ}}{RT}\right] \quad (7.38)$$

gdzie potencjał E° jest potencjałem standardowym elektrody odniesionym do potencjału elektrody porównawczej, na przykład nasyconej elektrody kalomelowej NEK.

Z równań (7.37) i (7.38) wynika, że jeżeli tylko znany jest potencjał standardowy E° , stałe k_{fn}° i k_{bh}° mogą być łatwo przeliczone na wartość k_s [47]. Stałe te można również przeliczać dla dowolnego potencjału, posługując się równaniami:

$$k_s = k_{fn}^{\circ} \exp\left[-\frac{\alpha z F E}{RT}\right] \quad (7.39)$$

$$k_s = k_{bh}^{\circ} \exp\left[\frac{(1-\alpha)z F E}{RT}\right] \quad (7.40)$$

gdzie k_{fn} i k_{bh} są heterogennymi stałymi szybkości procesu elektrodowego przy potencjale E . Z równań (7.39) i (7.40) wynika, że gdy $E = 0$, wtedy $k_{fn} = k_{fn}^{\circ}$ i $k_{bh} = k_{bh}^{\circ}$. Standardowe stałe szybkości k_s niektórych procesów elektrodowych podano w Tabelicy 7.4.

7.8. Zmiana ładunku elektrycznego na granicy faz metal/roztwór

Przy badaniu krzywych zależności gęstości prądu od potencjału $i = f(E)$, w przypadku reakcji nieodwracalnej (zob. rys. 7.6 c) w zakresie potencjałów E_2 do E_3 elektroda nosi nazwę „elektrody idealnie polaryzowalnej”. Nie płynie tutaj mierzalny prąd faradajowski i nie ma procesu wymiany ładunku z otoczeniem (brak reakcji $Ox + ze^- \leftrightarrow Red$) [46-48, 146, 205]. W przypadku reakcji odwracalnej ustala się potencjał równowagi E_{or} (rys. 7.6 a).

Zewnętrzne wymuszenie, czyli zmiana potencjału polaryzacji elektrody E , powoduje modyfikację powierzchni elektrody jako kondensatora, na którego powierzchni pojawia się ładunek elektryczny Q . Jest to prąd pojemnościowy, objawiający się jako skutek ładowania i rozładowania warstwy podwójnej. Można zatem zmierzyć pojemność elektryczną C powstałego „kondensatora” [146], która wynosi:

$$C = \frac{Q}{E} \quad (7.41)$$

Jak wiadomo, pojemność C kondensatora płaskiego określa się wzorem:

$$C = \frac{D_e \cdot S_k}{4\pi \cdot d_k} \quad (7.42)$$

gdzie:

D_e – stała dielektryczna roztworu elektrolitu w najbliższym sąsiedztwie elektrody,

S_k – powierzchnia „okładek kondensatora” utworzonego przez warstwę podwójną, cm^2

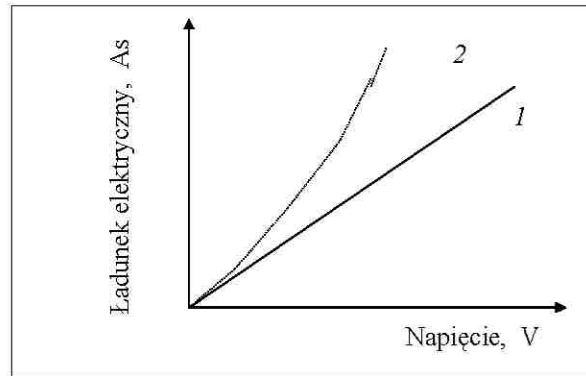
d_k – odległość między „okładkami kondensatora”, cm .

Jeżeli wyznaczy się zależność $Q = f(E)$, czyli w praktyce zależność ładunku od napięcia, wówczas możliwe są dwa przypadki (rys. 7.15).

Dla przypadku teoretycznego (przypadek 1 na rys. 7.15)

$$C = \frac{dQ}{dE} \quad (7.43)$$

oraz dla przypadku praktycznego, gdy C zmienia się wraz ze zmianą napięcia wg krzywej 2 na rys. 7.15 (np. w przypadku elektrody zanurzonej do roztworu elektrolitu). Przyjmuje się zwykle [58, 132], że przypadek 2 należy opisać dwoma równaniami:



Rys. 7.15. Zależności $Q = f(E)$ dla przypadków: 1– teoretycznego, 2 – występującego w praktyce [58, 146]

Fig. 7.15. Dependences $Q = f(E)$ for the cases: 1– theoretical, 2 – in practice [58, 146]

— pojemność całkowita C_E przy danej wartości potencjału E , V

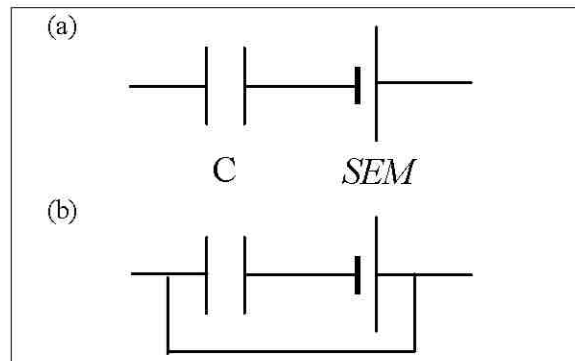
$$C_E = \frac{Q}{E}$$

— oraz pojemność różniczkowa C_d obrazująca właśnie wspomnianą zależność

$$(C_d)_E = \left(\frac{dQ}{dE} \right)_E$$

(7.44)

Jeżeli kondensator mający $E \neq 0$, $Q \neq 0$ zwrzeć przewodnikiem metalicznym, to $E = 0$, $Q = 0$. W przypadku jednak warstwy podwójnej, reprezentowanej przez połączony szeregowo kondensator C i ogniwo o sile elektromotorycznej SEM (rys. 7.16), po zwarciu na zewnątrz będzie $E = 0$, $Q = 0$, ale wewnątrz ogniwo będzie wykazywało pewien potencjał własny dodatkowy, powodowany siłą elektromotoryczną ogniwa.



Rys. 7.16. Schemat zastępczy warstwy podwójnej: (a) w chwili początkowej, (b) po zwarciu

Fig. 7.16. Substitution diagram of the electric double layer: (a) at the beginning, (b) after short circuit

Wartości zerowe potencjału będą jedynie wówczas, gdy potencjał zewnętrzny E_z równy będzie sile elektromotorycznej ogniwa, czyli

$$E_z = SEM_{\text{ogniwa}}$$

Wartość E_z jest tutaj potencjałem ładunku zerowego. W znanym równaniu Lippmanna (zob. wzór 6.6)

$$\frac{d\gamma}{dE} = -q_E \quad (7.45)$$

w którym $\gamma = 0,5 W_{\text{koh}}$, gdzie W_{koh} – siła kohezji w N/m.

Gdy $\frac{d\gamma}{dE} = 0$, to $q_E = 0$ i występuje to w maksimum krzywej elektrokapilarnej, gdzie ładunek jest zerowy co odpowiada *potencjałowi ładunku zerowego* E_z .

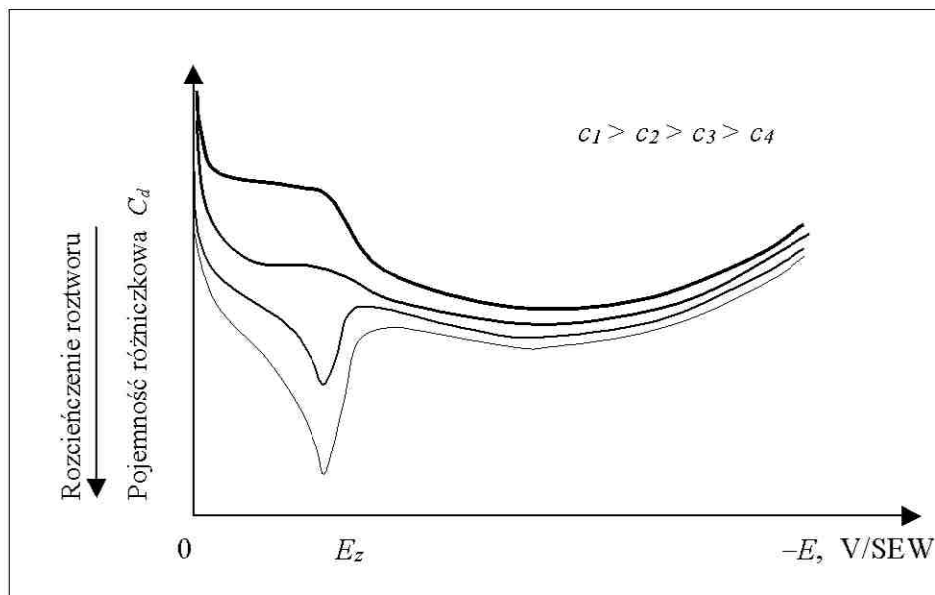
7.9. Zmiany w warstwie podwójnej w procesie elektrolizy

Podczas eksperymentalnego wyznaczania przebiegu krzywych $C_d = f(E)$, (rys. 7.17)

$$C_d = \frac{d^2\gamma}{dE^2} = \frac{dq_E}{dE} \quad (7.46)$$

w pobliżu E_z otrzymuje się pogłębiające się minimum krzywej wraz ze wzrostem rozcieńczenia roztworu elektrolitu. Można to tłumaczyć w sposób następujący. Gdy przyjmiemy, że warstwa podwójna reprezentowana jest przez dwa połączone ze sobą kondensatory, stały i zmienny (rys. 7.18), wówczas (zob. wzór 6.12):

$$C_d^{-1} = C_H^{-1} + C_G^{-1} \quad (7.47)$$



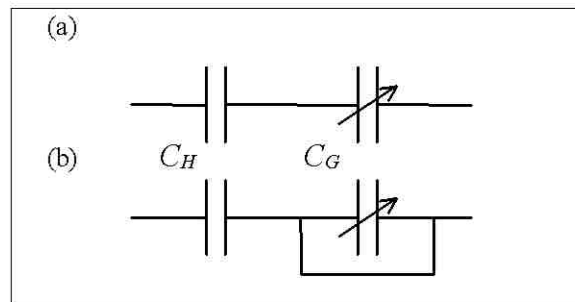
Rys. 7.17. Pogładowy rysunek zależności $C_d = f(E)$ przy różnych rozcieńczeniach roztworu, $c_1 > c_2 > c_3 > c_4$ [17, 51, 146]

Fig. 7.17. Schematic diagram of the dependences $C_d = f(E)$ for decreasing dilutions of H_2SO_4 [17, 51, 146]

Ze wzoru (7.47) widać, że pojemność wynikowa jest stale mniejsza od najmniejszej

z pojemności składowych. Gdy rozcieńczenie roztworu rośnie, C_G zmniejsza się, czyli C_G^{-1} także rośnie.

Pojemność C_d zależy wyłącznie od C_G . Przy dużych stężeniach roztworu, jak ma to miejsce w przypadku polerowania elektrolitycznego, C_d zależy od C_H . Otrzymuje się przy tym różne inne oddziaływania, takie jak np. wpływ adsorpcji specyficznej, itp.



Rys. 7.18. Warstwa podwójna reprezentowana przez dwa kondensatory: (a) na początku procesu, (b) po zwarceniu kondensatora zmiennego

Fig. 7.18. The electric double layer represented by two condensers: (a) at the beginning, (b) after short circuit of variable condenser

W konkluzji należy stwierdzić, że warstwa podwójna wprowadza zmiany w zakresie:

(a) stężeń

$$c_{\sigma} = c_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{2F}{RT} \psi_{\sigma}\right) \quad (7.48)$$

(b) potencjału

$$E_{\text{właściwe}} = E_{\text{nałożone}} - \psi_{\sigma} \quad (7.49)$$

Wiadomo, że wartość E_z zależy od rodzaju metalu oraz od układu krystalograficznego. Wg Frumkina istnieje zależność:

$$W_e = E_z + A_F \quad (7.50)$$

Im gęstsze jest upakowanie w płaszczyźnie krystalograficznej, tym praca wyjścia elektronu z metalu W_e ma wartość mniejszą i mniejszy jest potencjał E_z .

W powyższych wzorach:

C_G – pojemność „kondensatora” zmiennego utworzonego przez warstwę rozmytą, μF

- C_H – pojemność „kondensatora” stałego utworzonego przez warstwę sztywną, wynosząca około 20 μF [58, 146]
 c_σ – stężenie roztworu elektrolitu zależne od napięcia powierzchniowego, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 c_∞ – stężenie roztworu elektrolitu w dużej odległości od powierzchni elektrody, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 ψ_σ – potencjał zewnętrzny, V
 A_F – stała obejmująca wpływ dipoli wodnych i jonów elektrolitu.

7.10. Procesy anodowe – elektropolerowanie EP

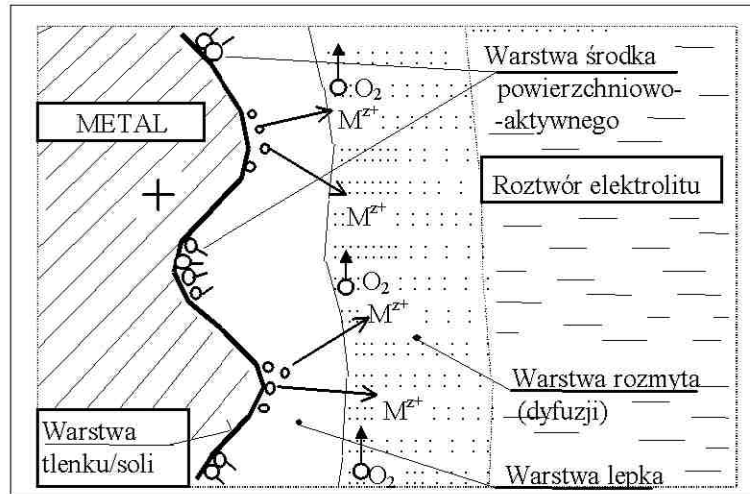
W literaturze dotyczącej elektrochemii (powierzchni) proces polerowania elektrochemicznego, zwanego krócej elektropolerowaniem (EP), jest pomijany milezieniem [1, 5, 17, 145, 146]. Z kolei w elektrochemii przemysłowej [174] akcentuje się głównie obróbkę elektrochemiczną, natomiast elektropolerowanie omawiane jest zwykle w literaturze specjalistycznej [29, 57-69]. Ze względu na oczekiwany krąg odbiorców/czytelników, autor postanowił poświęcić nieco miejsca elektropolerowaniu także w niniejszej książce.

Zjawisko elektropolerowania oparte jest na selektywnym roztwarzaniu anody w warunkach nazywanych nieraz pseudo-pasywnością i jest funkcją polaryzacji stężeniowej. Najważniejszą zmienną sterowalną jest potencjał anody, zależny w praktyce od przyłożonego napięcia. W ten sposób określonym warunkom elektropolerowania odpowiadają różne gęstości prądu anodowego.

7.10.1. Specyfika roztworów do elektropolerowania i mechanizm procesu

W odróżnieniu od roztworów spotykanych i używanych w chemii, elektrochemii, czy galwanotechnice, roztwory do elektropolerowania, oparte głównie na kwasach H_3PO_4 i H_2SO_4 , charakteryzują się bardzo wysokim stężeniem elektrolitu i minimalną zawartością wody. W roztworach takich nie ma wolnych cząsteczek wody, gdyż w typowym roztworze do polerowania elektrolitycznego na 1 mol łącznej ilości elektrolitu (H_2SO_4 , H_3PO_4 , sole) wypada 0,6 mola wody, która jest związana w sferze hydratacyjnej anionów bądź kationów. Podstawowym warunkiem przejścia do roztworu utlenionego atomu metalu (jonu) jest możliwość jego hydratacji, utworzenia pary jonowej lub kompleksu. Wskutek deficytu wody na anodzie, potęgowanego jeszcze rozkładem wody z wydzieleniem tlenu, powstają warunki tworzenia nierozpuszczalnych połączeń chemicznych tworzących cienką błonkę oraz tzw. warstwę lepłą (rys.

7.19). Dalsze utrudnienie powoduje tworzenie się warstewek pasywacyjnych (pseudopasywacja anody). Duża oporność roztworu elektrolitu powoduje wydzielanie znacznych ilości ciepła, co sprzyja konwekcji. Sprzyja jej również zmiana gęstości roztworu. W tych warunkach szczególnego znaczenia nabierają procesy transportu i mechanizm procesu elektrodowego.



Rys. 7.19. Granica faz metal/roztwór elektrolitu w procesie elektropolerowania [58]

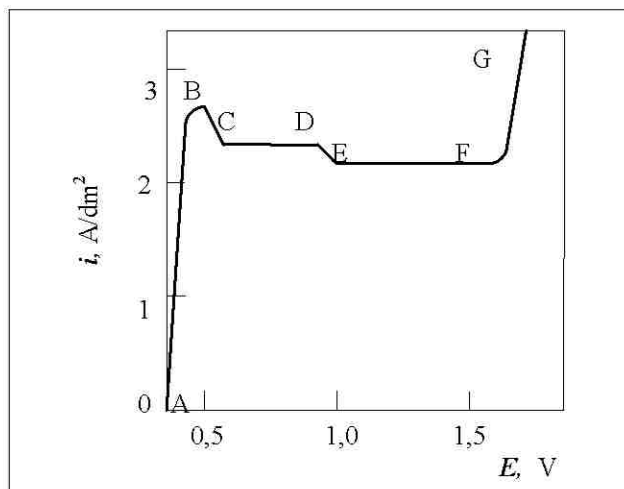
Fig. 7.19. Metal/solution interface during electropolishing [58]

7.10.2. Charakterystyki polaryzacyjne

Bardzo istotne informacje uzyskuje się na podstawie charakterystyk polaryzacyjnych, zwanych też charakterystykami woltamperometrycznymi, charakterystykami prądowo-napięciowymi. W przypadku elektropolerowania jest to zależność $i_a = f(E)$, gdzie i_a - gęstość prądu anodowego, E - potencjał anody względem elektrody odniesienia. Typową zależność gęstości prądu anodowego od potencjału przyłożonego do elektrody miedzianej w roztworze kwasu ortofosforowego pokazano na rys. 7.20.

Odcinek AB krzywej polaryzacji bardzo mocno zależy od potencjału anody. Jest to zakres potencjału odpowiadający aktywnemu roztwarzaniu miedzi. W tym zakresie zachodzi trawienie warstwy wierzchniej próbki. Następnie w stosunkowo szerokim zakresie potencjału anodowego (około 1 V dla

układu Cu/H₃O₄) występuje niemal poziomy odcinek krzywej, tzw. *plateau* (z j. franc.



Rys. 7.20. Typowa krzywa polaryzacji anodowej miedzi w roztworze H₃PO₄ : AB – aktywne roztrawianie metalu, trawienie powierzchni, EF – zakres „najlepszego ECP”, FG – zakres „gazowania” anody [58]

Fig. 7.20. Typical anodic polarisation curve for copper in H₃PO₄ solution: AB – active metal dissolution, surface etching, EF – the best ECP range, FG – oxygen evolution range [58]

– równina) krzywej polaryzacji, odpowiadający gęstości prądu granicznego i_{gr} . Odcinek BD krzywej, a w szczególności BC, odpowiada roztrawianiu powierzchni, dającemu jasną strukturę metalu, nie zawsze dobrze wygładzoną. Następny odcinek krzywej polaryzacji, EF odpowiada zakresowi „najlepszego elektropolerowania”, a otrzymana powierzchnia jest gładka i błyszcząca.

7.11. Magnetoelektropolerowanie (MEP)

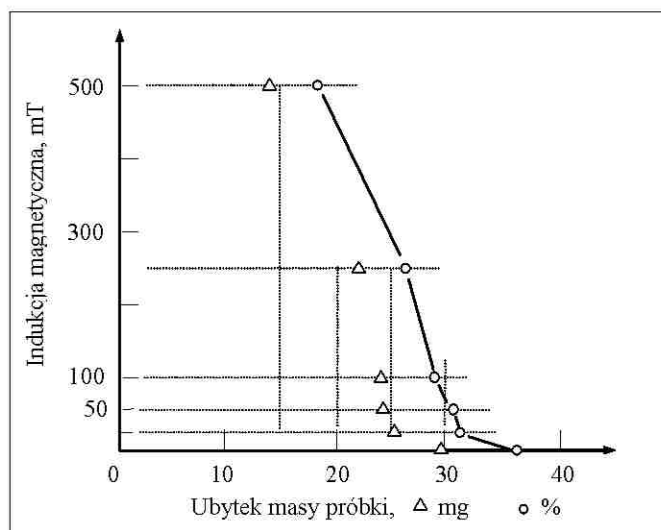
Magneto-elektrochemia jest dziedziną wiedzy, która wykorzystuje pole magnetyczne do modyfikacji procesów elektrochemicznych. Badania procesu polerowania elektrolitycznego w sztucznie wytworzonym polu magnetycznym (do 1000 mT) nie przynosiły sukcesów. Dopiero ostatnio, jeden z doktorantów Autora [195, 196] opatentował nowy proces pod nazwą magnetoelektropolerowanie (MEP) [195]. W warunkach zastosowania zewnętrznego pola magnetycznego proces elektropolerowania staje się jeszcze bardziej złożony [234-

259]. Wzmianki o tego typu modyfikacji procesu polerowania elektrolitycznego pojawiały się od paru dziesięcioleci, jednak dotychczas nie uczyniono z tego użytku. Jednym z ciekawszych doniesień naukowych, które pojawiło się w jednej z publikacji w roku 2006 (Ichiro Otsuka and Sumio Ozeki) jest praca, w której wykazano zmianę właściwości wody pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego („magnetyzowana” woda) [233]. W innej pracy [226] metodą holograficzną badano wpływ pola magnetycznego (60 mT) na granicę faz Fe/H₂SO₄. Pole magnetyczne zastosowane w procesie polerowania elektrolitycznego może oddziaływać w dwojaki sposób: może ono wzmacniać lub osłabiać intensywność roztwarzania polerowanego metalu. Dalszym ciekawym spostrzeżeniem jest to, że szybkość roztwarzania metalu w procesie polerowania nie zależy od właściwości magnetycznych samego metalu lub składu roztworu elektrolitu, jest natomiast funkcją natężenia użytego pola magnetycznego.

Przeprowadzone badania z użyciem pola magnetycznego [195, 196] dotyczyły transpasywnego obszaru krzywej anodowej. Jak wykazał to Autor w wcześniejszych badaniach z użyciem wirującej elektrody dyskowej [62-66], obszar ten jest jedynym właściwym zakresem parametrów prądowo-napięciowych (w układzie dwuelektrodowym), w którym odbywa się polerowanie elektrolityczne stali, w tym w szczególności stali kwasoodpornych. W warunkach ustalonych parametrów procesu, roztwarzanie metalu zachodzi poprzez dyfuzję przez warstwę lepką lub też miejscowe utlenianie w miejscach sprzyjających takiemu procesowi. Wpływ natężenia pola magnetycznego na ubytek masy próbki w procesie polerowania elektrolitycznego obrazuje rys. 7.21.

W warunkach ustalonego potencjału proces magnetoelektropolerowania odbywa się zgodnie z zasadami dyfuzji. Przyłożone pole magnetyczne wytwarza siłę Lorentza, która oddziałuje na roztwór i obrabiany przedmiot. Efektem oddziaływania pola magnetycznego jest wirowanie roztworu elektrolitu dookoła osi równoległej do kierunku pola magnetycznego. Wytworzony ruch wirowy roztworu przyczynia się do zmniejszenia grubości warstwy dyfuzyjnej, zwanej tutaj warstwą lepką. Takie zmniejszenie grubości warstwy lepkiej powinno przyczynić się do zwiększenia szybkości roztwarzania i wzrostu szybkości transportu masy. Powinno się to również ujawniać wzrostem gęstości prądu. Należy jednak zauważyć, że efekt ten występuje wtedy, kiedy proces polerowania elektrolitycznego odbywa się w warunkach prądowych, przy których nie występuje jeszcze wydzielanie tlenu. W przypadku ustalonego potencjału elektropolerowania w warunkach wydzielania się tlenu (powyżej prądowego plateau), proces jest zupełnie różny od opisanego powyżej. Na rys. 7.22 pokazano

wpływ pola magnetycznego w procesie elektropolerowania różnych metali



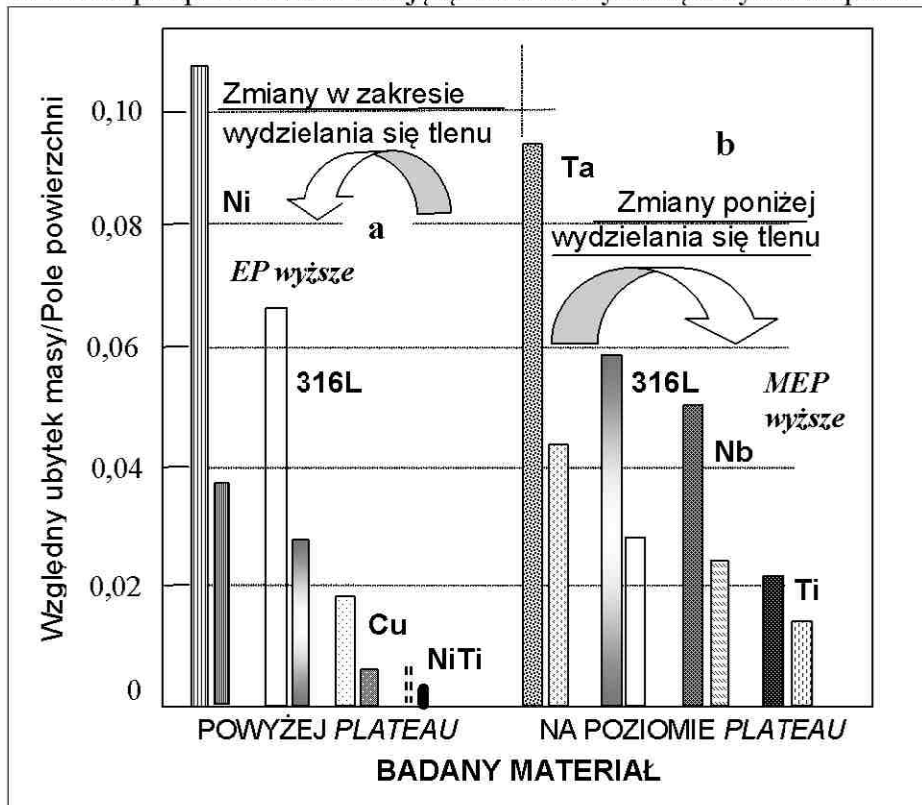
Rys. 7.21. Zmiana ubytku masy próbki w funkcji natężenia pola magnetycznego użytego w procesie elektropolerowania stali kwasoodpornej 316L [142, 195]

Fig. 7.21. Change in sample mass loss (expressed in mg and percentage) vs magnetic field applied during electropolishing of 316L stainless steel [142, 195]

i stopu 316L: (a) w obszarze wydzielania tlenu, (b) poniżej obszaru wydzielania tlenu (na poziomie plateau krzywej polaryzacji anodowej). Doświadczenia wykonane na różnych metalach wykazują, że w obszarze wydzielania tlenu pole magnetyczne wpływa na zmniejszenie ubytku masy próbki, podczas gdy na poziomie plateau krzywej polaryzacji anodowej polerowanie elektrolityczne w obecności pola magnetycznego zwiększa ubytek masy próbki. Poczynione w tym doświadczeniu obserwacje wskazują na sposoby postępowania w zależności od oczekiwanych efektów obróbki w określonym przypadku.

W ten sposób można udowodnić, że wpływ siły Lorentza przeczy dyfuzyjnej teorii procesu polerowania elektrolitycznego. Znaczne zmniejszenie grubości, lub wyeliminowanie warstwy lepkiej przez siłę Lorentza (pole magnetyczne), zmniejsza szybkość roztwarzania a to z kolei zmniejsza gęstość prądu dając dobre efekty jakości powierzchni, co potwierdzają badania doświadczalne wykonane po procesie elektropolerowania [195]. Należy podkreślić, że proces magnetoelektropolerowania przeprowadzony w warunkach wydzielania tlenu (proces typowy dla polerowania stali) przeczy wszystkim trzem

znanym teoriom elektropolerowania [255]. Potwierdza to również doświadczenia Autora przeprowadzone z wirującą elektrodą dyskową a wykonane ponad



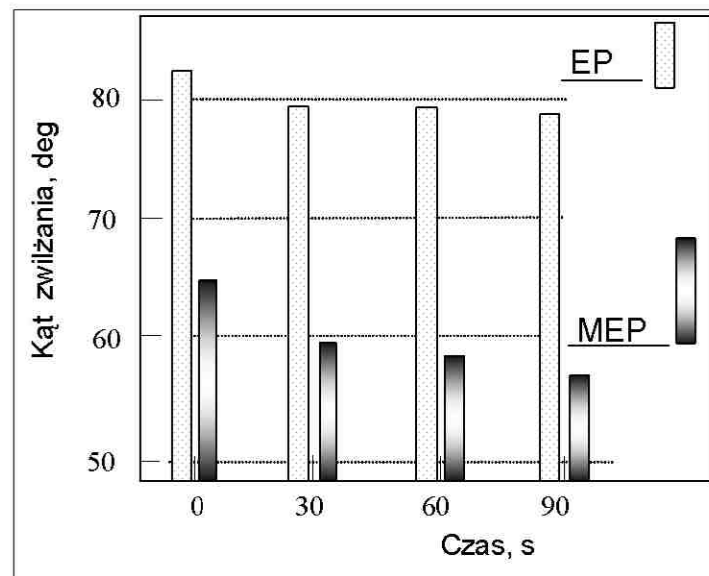
Rys. 7.22. Wpływ pola magnetycznego w procesie elektropolerowania różnych metali i stopu 316L: (a) w obszarze wydzielania tlenu, (b) poniżej obszaru wydzielania tlenu (na poziomie plateau krzywej polaryzacji anodowej) [142, 195]

Fig. 7.22. Effects of magnetic field used in electropolishing of different metals and alloy 316L: (a) within the oxygen evolution regime, (b) below the oxygen evolution regime (on the anodic curve plateau) [142, 195]

ćwierć wieku temu [63, 66]. Podkreślić trzeba ponownie, że były to doświadczenia wiekopomne dla rozwoju procesu polerowania elektrolitycznego. W ten sposób potwierdza się ponownie, że badania Autora wnoszą poważny wkład do nauki. Jaka jest zatem próba wyjaśnienia roli pola magnetycznego w procesie polerowania.

7.11.1. MEP a zwilżalność

Bardzo istotną cechą powierzchni metalu polerowaniu elektrolitycznym jest zwilżalność. Szczególnego znaczenia nabiera możliwość wpływania na zwilżalność (zmniejszenie właściwości hydrofobowych powierzchni, rys. 7.23)



Rys. 7.23. Zależność kąta zwilżania od czasu dla stali kwasoodpornej 316L po: EP – elektropolerowaniu, MEP – magnetoelektropolerowaniu [142, 195]

Fig. 7.23. Changes in contact angle vs time on 316L stainless steel samples after: EP – electropolishing, MEP – magneto-electropolishing [142, 195]

we wszelkiego typu biomateriałach (stale kwasoodporne, związki międzymetaliczne). W prowadzonych doświadczeniach doktoranta [195] zbadano tę właściwość w obu przypadkach: powierzchni po polerowaniu elektrolitycznym oraz po magnetoelektropolerowaniu. Wykazano [195], że następuje znaczna poprawa zwilżalności powierzchni w przypadku nowego procesu magnetoelektropolerowania – dotyczy obróbki stali kwasoodpornych i Nitinolu™. Bardzo interesujące są inne spostrzeżenia dokonane na elementach po obróbce polerowaniem w polu magnetycznym: znaczna poprawa odporności zmęczeniowej

materiału [234, 258]. Takie cechy materiału mogą okazać się bardzo interesujące, zwłaszcza wobec przypadków nietolerancji przez żywe organizmy stosowania implantów tantalowych. Poza tym powierzchnie po magnetoelektropolerowaniu są bardziej hemokompatybilne i lepiej odporne na oddziaływanie bakterii.

Badania procesu magnetoelektropolerowania wykazują, że powierzchnia próbki charakteryzuje się zwiększoną zwilżalnością. Na rys. 7.23 pokazano porównanie wyników badań kąta zwilżania próbek ze stali 316L. Obserwuje się znaczne zmniejszenie kąta styku na próbkach polerowanych w obecności pola magnetycznego w porównaniu z wynikami doświadczeń uzyskanych po polerowaniu bez stosowania pola magnetycznego.

7.11.2. MEP a chropowatość powierzchni

Obserwacje i badania powierzchni próbek ze stali 316L polerowanych elektrolitycznie dokonano zarówno na mikroskopie AFM, jak i przy użyciu skomputeryzowanego systemu HOMMEL TESTER T800 produkcji Hommelwerke. Wyniki obserwacji wizualnych AFM na Nitinolu™ były następujące: 2,59 nm po standardowym polerowaniu elektrolitycznym, oraz 2,34 nm po magnetoelektropolerowaniu.

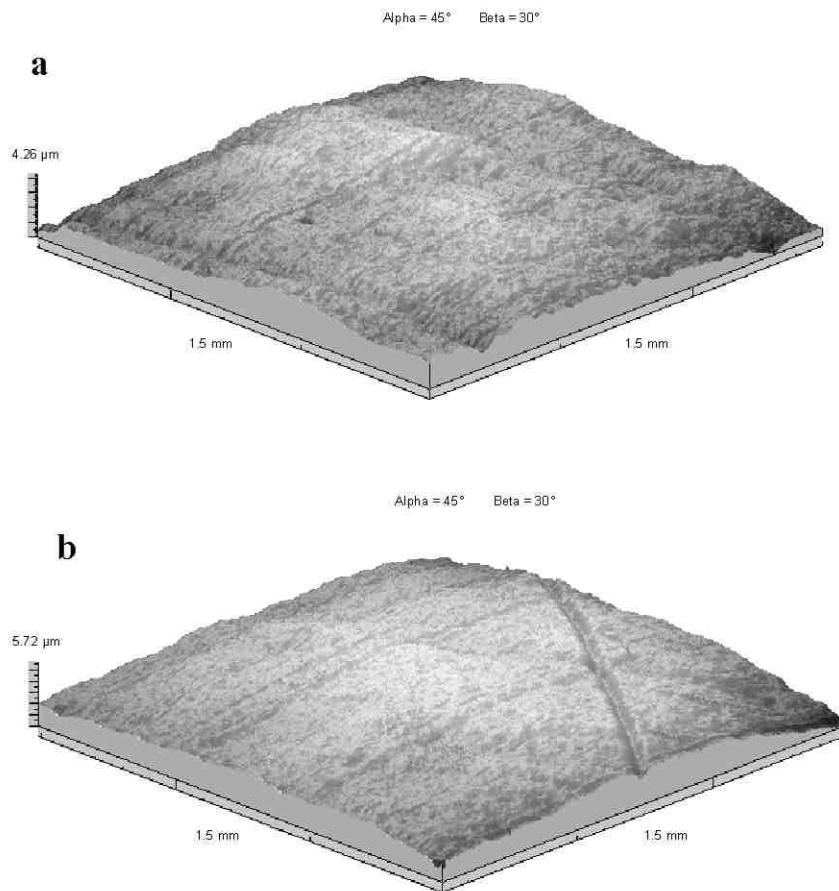
Badania porównawcze chropowatości powierzchni próbek stali 316L po polerowaniu elektrolitycznym metodą standardową i magnetoelektropolerowaniu wykonano w układzie 2D i 3D. W Tablicy 7.5 przedstawiono zestawienie wyników badań chropowatości powierzchni 2D.

Na rys. 7.24 przedstawiono wyniki badań 3D wykonane na próbkach stali kwasoodpornej 316L odpowiednio: (a) po standardowym polerowaniu elektrolitycznym EP, oraz (b) po magnetoelektropolerowaniu MEP.

Tablica 7.5. Wyniki badań chropowatości powierzchni 2D stali 316L [142]

Table 7.5. 2D surface roughness results obtained on 316L SS[142]

<u>Parametr chropowatości</u>	R_a	R_z	R_{zISO}	R_t
Metoda polerowania elektrolitycznego				
Standardowe EP	0,12	0,71	0,76	0,94
Magnetoelektropolerowanie MEP	0,11	0,57	0,58	0,77



Rys. 7.24. Obrazy 3D próbek ze stali 316L po: (a) elektropolerowaniu, (b) magneto-elektropolerowaniu

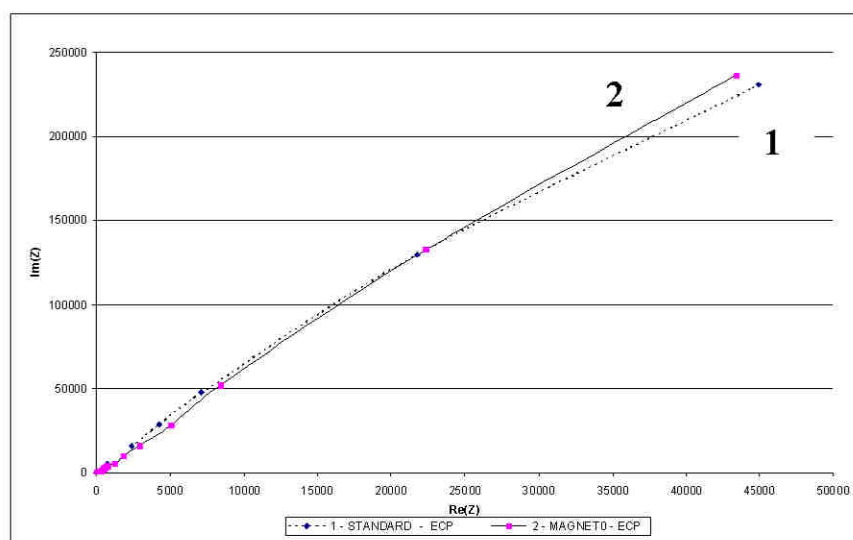
Fig. 7.24. 3D pictures of 316L stainless steel surface after: (a) standard electropolishing, (b) magnetoelectropolishing

7.11.3. Korozyjne zachowanie się materiałów po MEP

Warstewka tlenków na powierzchni po EP i MEP ma charakter półprzewodnikowy. Korozyjne zachowanie się takiej warstewki ma istotne znaczenie, zarówno w przypadku biomateriałów metalowych (w warunkach fizjo-

logicznych ciała człowieka), jak i innych metali i stopów w obecności ośrodków agresywnych (np. wodny roztwór 3,5% NaCl). Badania korozyjnego zachowania się różnych biomateriałów metalowych (stale kwasoodporne 316L, 304L, Nitinol™, stopy kobaltu Co-Cr-W) w płynie Ringera [234, 255, 259], oraz w roztworach NaCl [248, 249] wykazują zwiększenie odporności korozyjnej po magnetoelektropolerowaniu.

Wyniki badań korozyjnego zachowania się stali 316L po polerowaniu elektrolitycznym z udziałem pola magnetycznego podano na rys. 7.25. Jak wiadomo, im większy promień półokręgu na wykresie Nyquista w badaniach impedancji elektrochemicznej (przypadek 2 na rys. 7.25), tym szybkość procesu korozyjnego jest mniejsza. Na podstawie przeprowadzonych badań odporności korozyjnej (rys. 7.25), łatwo można zauważyć przewagę magnetoelektropolerowania nad standardowym polerowaniem elektrolitycznym.

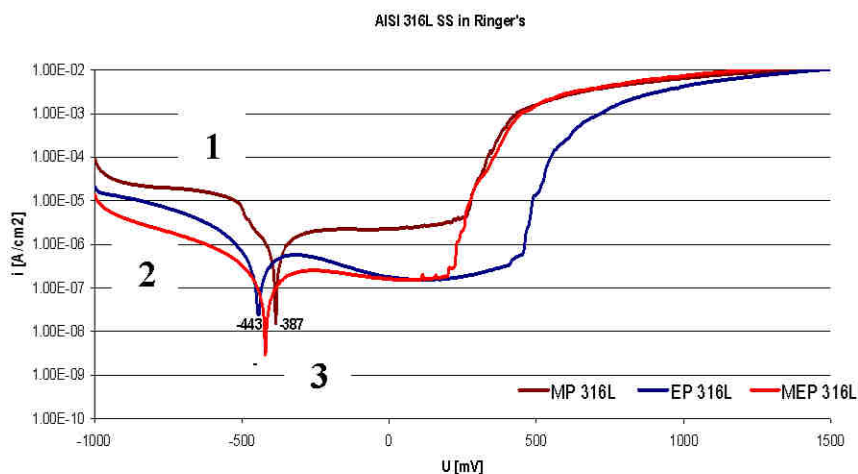


Rys. 7.25. Wstępne wyniki badań impedancji elektrochemicznej EIS powierzchni próbek ze stali 316L po: 1-EP – polerowaniu elektrolitycznym, 2-MEP – magnetoelektropolerowaniu

Fig. 7.25. Introductory EIS corrosion results obtained on 316L stainless steel samples after: 1-EP – standard electropolishing, 2-MEP – magneto-electropolishing

Pozytywne wyniki badań EIS stali 316L w roztworze Ringera potwierdzone zostały również w badaniach korozyjnych krzywych polaryzacyjnych, przy czym w badaniach tych uwzględniono również wpływ obróbki polerowa-

nia ściernego 1-MP (rys. 7.26). Największą szybkość korozji obserwuje się po polerowaniu ściernym (papierem o ziarnistości 1000), mniejszą – po standardowym polerowaniu elektrolitycznym 2-EP, a najmniejszą – po magnetoelek-

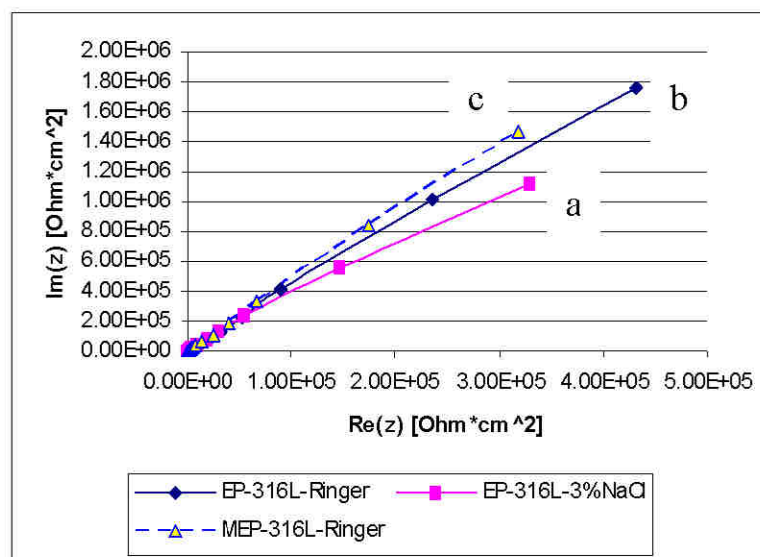


Rys. 7.26. Krzywe polaryzacyjne stali 316L w płynie Ringera po: 1-MP – polerowaniu ściernym, 2-EP – polerowaniu elektrolitycznym, 3-MEP – magnetoelektropolerowaniu
Fig. 7.26. Polarization curves obtained on 316L SS samples in Ringer's solution after: 1-MP – abrasive polishing, 2-EP – electropolishing, 3-MEP – magneto-electropolishing

tropolerowaniu 3-MEP (rys. 7.26), chociaż największy zakres pasywności widoczny jest po standardowym polerowaniu elektrolitycznym.

Wykonano następnie porównawcze badania EIS korozyjnego zachowania się stali kwasoodpornej 316L po standardowym polerowaniu elektrolitycznym w dwu ośrodkach (rys. 7.27): (a) w 3% wodnym roztworze NaCl, oraz (b) w fizjologicznym płynie Ringera. Na wykresie (rys. 7.27) przytoczono również wyniki badań korozyjnych tej samej stali po jej polerowaniu w polu magnetycznym (przypadek c).

Zgodnie z przewidywaniami, spośród trzech otrzymanych krzywych EIS, (rys. 7.27) najslabszą odporność korozyjną wykazuje stal 316L w 3% wodnym roztworze NaCl, nieco lepszą w roztworze Ringera (około 0,9% NaCl) – w obu przypadkach po standardowym polerowaniu elektrolitycznym EP – natomiast najmniejszą szybkość korozji wykazywała stal 316L po magnetoelektropolerowaniu MEP (krzywa c uzyskana po badaniach w roztworze Ringera).



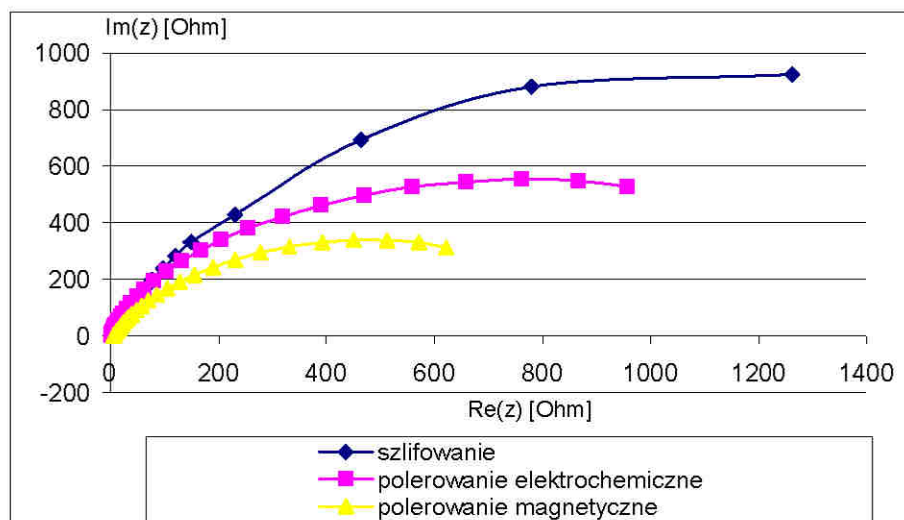
Rys. 7.27. Wyniki badań EIS dla stali kwasoodpornej 316L: (a) po standardowym polerowaniu elektrolitycznym EP w 3% roztworze NaCl, (b) po EP w roztworze Ringera, (c) po magnetoelektropolerowaniu MEP w roztworze Ringera

Fig. 7.27. EIS results obtained on AISI 316L SS after a standard electropolishing EP in aqueous 3% NaCl solution (a), and after EP (b) and (c) after MEP in the Ringer's solution

Jako ciekawostkę warto przytoczyć uzyskane porównawcze wyniki EIS świadczące o odporności korozyjnej nie biomateriału, ale jednej z najczęściej spotykanych stali węglowych 45 (rys. 7.28). Bardzo widoczna jest tutaj pozytywna funkcja grubości warstwy wierzchniej WW, im większa WW tym lepsza odporność korozyjna stali 45.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że magnetoelektropolerowanie powoduje najgorszą odporność korozyjną gdy porównać wyniki badania szybkości korozji powierzchni stali niestopowej 45 po zwykłym polerowaniu elektrolitycznym, a jeszcze lepiej po polerowaniu lub szlifowaniu papierem ściernym (rys. 7.28). Najmniejszy promień na wykresie Nyquista (rys. 7.28) odpowiada powierzchni stali 45, na której można spodziewać się [234] najmniejszej grubości WW. Należy podkreślić, że uzyskane wyniki takiego zachowania się

stali niestopowej 45 były oczekiwane, chociaż okazały się zaskakująco jednoznaczne.



Rys. 7.28. Porównanie wyników badań impedancji elektrochemicznej EIS powierzchni próbek ze stali niestopowej 45 po: 1 - polerowaniu/szlifowaniu papierem ściernym 500, 2 - EP – polerowaniu elektrolitycznym, 3-MEP – magnetoelektropolowaniu

Fig. 7.28. Comparison of EIS corrosion results obtained on C45 non-alloyed steel samples after: 1-abrasive polishing using a grit paper 500, 2 -EP – standard electropolishing, 3-MEP – magneto electropolishing

Dla osiągnięcia celu, zwiększenia odporności korozyjnej i poprawy zachowania się warstwy tlenków, stosowano dotychczas wiele technologii, takich jak np. technikę laserowego przetapiania warstwy wierzchniej, obróbkę cieplną (utlenianie termiczne w powietrzu), utlenianie w kwasie azotowym, czy bombardowanie jonowe. Jednakże ze względu na koszt przedsięwzięcia jak i złożoną geometrię obrabianych elementów (lub przyrządów stosowanych w chirurgii inwazyjnej), tego rodzaju technologia nie zawsze może być zalecana [234].

7.11.4. Hemokompatybilność biomateriałów

Biorąc pod uwagę powszechną i pewną metodę obróbki powierzchniowej zasadniczych biomateriałów, duże nadzieje wiąże się obecnie z procesem polerowania elektrolitycznego w polu magnetycznym. Uczyniony został pierwszy poważny krok w tym kierunku [142, 195, 196, 234]. Stwierdzono bowiem, że poza chropowatością powierzchni, zwilżalność polerowanych elektrolitycznie powierzchni metalowych odgrywa istotną rolę i jest funkcją składu chemicznego (grupy funkcjonalne). Hydroksylowe grupy funkcjonalne dają kombinację atomów, które podlegają charakterystycznym reakcjom chemicznym i wpływają na właściwości warstwy wierzchniej. Zasadne wydaje się przyjęcie założenia, że hemokompatybilność hydrofilowej powierzchni metalu spowodowana jest hydrostatycznymi i hydrofobowymi oddziaływaniami pomiędzy krwią i grupami hydroksylowymi. Grupy hydroksylowe utworzone podczas procesu magnetoelektropolerowania są odpowiedzialne za wzrost zwilżalności powierzchni. Grupy hydroksylowe wiążą cząsteczki wody z krwi i stabilizują warstewkę hydratów na metalowej powierzchni implantu. Wiadomo bowiem, iż ujemnie spolaryzowane cząstki wody odpychają ją z powierzchni. To może tłumaczyć oczekiwane, poważne zmniejszenie oddziaływania z metalową powierzchnią implantów, co wiąże się z minimalizacją powstawania zakrzepów, trombozy, zapalenia, itp.

7.11.5. Roztwarzanie selektywne stopów

Cechą dobrego elektropolerowania jest możliwość selektywnego roztwarzania wybranych pierwiastków metalu/stopu. W wyniku tego procesu następuje wzbogacenie warstewki pasywnej w pierwiastek, którego tlenek jest najbardziej odporny na korozję w warunkach pracy implantu. Pierwsze testy [195, 234] jak i badania elektrochemiczne EIS wykonane w elektrolicie, który odpowiada płynowi fizjologicznemu (roztwór Ringera) [142, 255] wskazują na znaczną poprawę całkowitej odporności korozyjnej próbek ze stali kwasoodpornej obrabianej magnetoelektropolerowaniem w stosunku do zwykłego polerowania elektrochemicznego. Wydaje się, iż powodem takiego stanu jest m.in. zmniejszenie wyplukiwania niklu w stali 316L, czy też chromu w stopach kobaltowo-chromowych [234], w porównaniu z polerowaniem elektrolitycznym bez stosowania pola magnetycznego. Podobne zjawisko obserwuje się w stopach tytanu, takich jak Nitinol™, który swoją odporność korozyjną oraz biokompatybilność zawdzięcza tlenkom tytanu. Te szczególne cechy charakteryzują powierzchnie polerowane elektrolitycznie bez udziału pola magnetycznego, natomiast w przypadku zastosowania pola magnetycznego zostają one jeszcze wzmocnione. Istotne jest jednak, aby proces polerowania przebiegał w warunkach intensywnego wydzielania się tlenu.

7.11.6. Konkluzja MEP

Jedno z możliwych wyjaśnień dwoistego wpływu pola magnetycznego na proces polerowania elektrolitycznego może być następujące: w czasie procesu polerowania elektrolitycznego prowadzonego w warunkach wydzielania się tlenu, krytycznymi okazują się własności tlenu i jego zachowanie się w polu magnetycznym. Tlen jest pierwiastkiem paramagnetycznym z dwoma niesparowanymi elektronami, które to elektrony są przyciągane przez pole magnetyczne. Niektóre cząsteczki tlenu, które są uwalniane podczas dekompozycji warstwy tlenków uciekają z roztworu elektrolitu, inne natomiast podlegają przyciąganiu w wytworzonym polu magnetycznym. Te przyciągane cząsteczki tlenu prawdopodobnie mogą migrować w kierunku powierzchni metalu poprzez okresowo utlenianą powierzchnię lub wolne miejsca na powierzchni metalu i są adsorbowane przez dysocjację. To sprawia, że tlenkowo-wodorotlenkowa warstwa produktów reakcji staje się bardziej zwarta i jednorodna a więc i trudniejsza do rozpuszczenia. Tak zaadsorbowany tlen jest powodem zmniejszenia gęstości prądu a zatem i szybkości roztwarzania elektropolerowanego materiału.

Proces magnetoelektropolerowania (MEP) w warunkach intensywnego wydzielania tlenu (obszar transpasywny) wydaje się być unikalnym rozwiązaniem dla obróbki wykonczającej materiałów stosowanych na ludzkie implanty ze względu na bardzo wysoką hemo- i biokompatybilność. Wstępne doświadczenia wskazują na jeszcze jedną interesującą cechę tak obrabianych materiałów metalowych – jest nią poprawa odporności na zmęczenie [259]. Wstępne wyniki doświadczeń wymagają jednak dalszych, poszerzonych badań właściwości metali i stopów po MEP w celu dokładnego ustalenia warunków procesu, jak i stopnia zintegrowania otrzymanych powierzchni z ludzką tkanką. W przypadku potwierdzenia osiągniętych dotychczas wyników badań wstępnych, możliwa będzie wkrótce miniaturyzacja wielu przyrządów i stentów.

8. ELEKTROCHEMICZNE ASPEKTY STABILNOŚCI MATERIAŁÓW

Stabilność materiałów konstrukcyjnych związana jest przede wszystkim z ich naturą. Wymagania stawiane nowoczesnym konstrukcjom, kryzys surowcowy a także względy ekonomiczne wymuszają stosowanie konstrukcji maszyn i urządzeń cienkościennych, lekkich i tanich, a przez to bardziej narażonych na korozję. Równocześnie zaś rosną także wymagania odnośnie niezawodności pracy konstrukcji i trwałości w założonym wstępnie, zwykle dziesięcioletnim okresie eksploatacji.

Straty spowodowane korozją są tak wielkie, że stanowi to nie tylko problem danego producenta czy użytkownika urządzenia, ale jest istotnym problemem społecznym, ujemnie wpływającym na wielkość dochodu narodowego. Jeden z propagatorów nauki o korozji, M.G. Fontana, dziekan Wydziału Metalurgicznego w *Ohio State University* jeszcze na początku lat 1960-tych powiedział: „Dla wszystkich, którzy zajmują się materiałoznawstwem lub dowolną dyscypliną techniki, istnieje bezwzględna konieczność kształcenia się w dziedzinach związanych z klęską korozji ... Praktycznie wszystkie obserwowane przypadki przedwczesnego zniszczenia materiałów są powodowane przyczynami już obecnie dobrze znanymi i można tych zniszczeń uniknąć” [45]. Stwierdzenia te stają się jeszcze bardziej wyraziste w dobie obecnej.

Analiza ekonomiczna skutków korozji, przeprowadzona na podstawie skutków korozji samochodów wykazuje [131], że straty w motoryzacji stanowią około 25% ogólnych strat korozyjnych. Na podstawie analizy w wielu krajach szacuje się, że straty spowodowane korozją wynoszą przynajmniej od 1,5 do 2% dochodu narodowego. Stany Zjednoczone Ameryki oceniły swoje straty korozyjne w roku 1975 na kwotę około 82 mld dolarów, co stanowiło wówczas około 4,9% dochodu narodowego (PNB) tego kraju. Japonia ocenia swoje straty korozyjne na około 1,8% PNB. Przyjmując dane za lata osiemdziesiąte, Wielka Brytania i Niemcy oszacowały swoje straty ekonomiczne na około 4% PNB. Zakładając, że w Polsce straty korozyjne wynosiły tylko około 2%, można obliczyć, że sięgały one odpowiednio: w roku 1990 – ponad 12 bln

zł,

w roku 1991 – 16,4 bln zł, i w roku 1992 – ponad 26 bln starych złotych. Polskie szacunki statystyczne za lata (1993-1995) wskazują niestety, że wielkość strat korozyjnych jest znacznie wyższa i może sięgać 6% (a nawet 10%), co w przeliczeniu finansowym oznacza coroczną stratę ponad 300 mld PLN [2, 3, 13, 17, 20, 22, 27, 28, 35-37, 39-50, 73, 98-115, 118-122, 127-143, 147-161, 165-167, 169-170, 173-180, 184-186, 188-201, 204, 206-209, 212-218, 223-231]!

Na sumę strat wywołanych przez korozję składają się:

- *straty bezpośrednie*, tj. wartość ze złomowanych wskutek korozji urządzeń, konstrukcji i aparatury oraz zniszczonych przez korozję budowli i budynków jak też koszty materiałowe i robocizna konieczne do remontów lub wymiany skorodowanych elementów urządzeń, budowli, itp., oraz
- *straty pośrednie*, tj. koszty postojów i strat produkcyjnych, koszty surowców, półfabrykatów i wyrobów gotowych, straty energii i przerw w jej dostarczaniu, skutki finansowe pogorszenia jakości wyrobów, straty u kooperantów, kary umowne, itp.

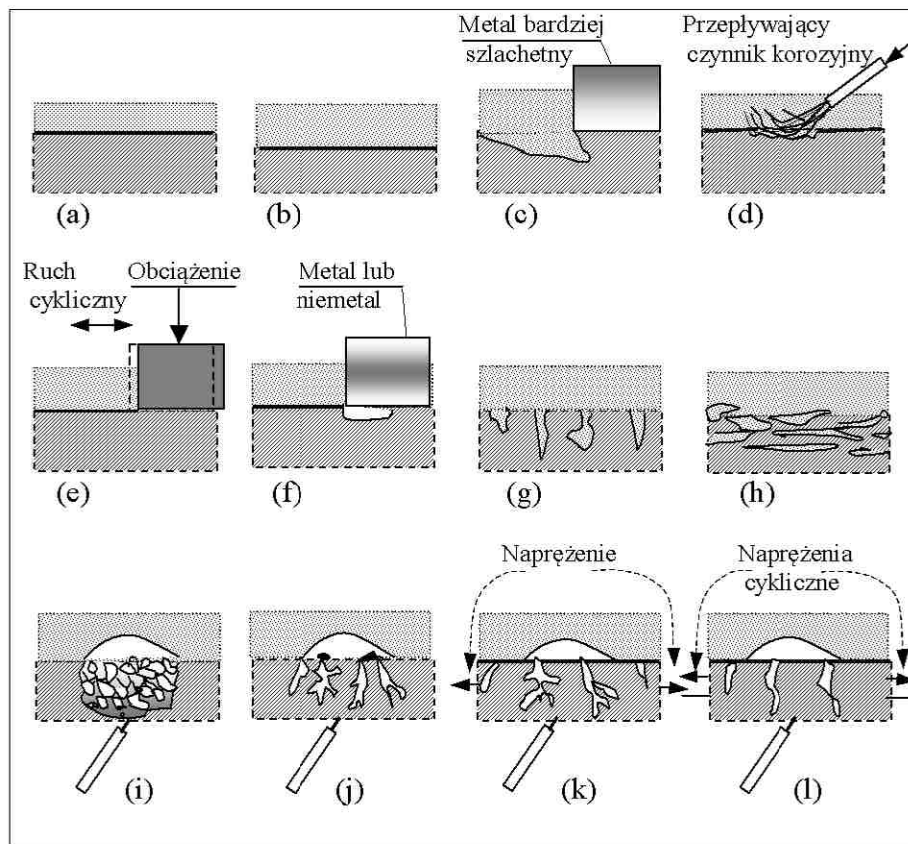
Do tej kwoty zalicza się także nakłady finansowe konieczne na zabezpieczenie przed korozją, tzn. koszty wymalowań przeciwkorozyjnych, posadzek, wykładzin i wymurówek chemoodpornych, izolacji i zabezpieczeń budowlanych, stosowania dodatków (tzw. korozyjnych grubości ścianek), koszty użycia dodatków stopowych, specjalnych materiałów o podwyższonej odporności korozyjnej, koszty badań, pomiarów, ekspertyz, itp.

Przeciwdziałanie korozji w celu poprawy stabilności materiałów, obejmuje dwa rodzaje działań: czynne i bierne. *Czynne* działanie polega na zmniejszeniu agresywności środowiska i osłabieniu jego wpływu drogą stosowania różnych zabiegów, np. hermetyzacja maszyn i urządzeń, ochrona elektrochemiczna i inhibitorowa, itp. Działania *bierne* polegają na poprawnym doborze materiałów i rozwiązaniach konstrukcyjnych, oraz na stosowaniu powłok ochronnych.

8.1. Sposoby i formy niszczenia metali

Zużywanie się i pękanie materiałów jest zjawiskiem powszechnym. Zjawisko niszczenia materiałów można podzielić na dwie duże kategorie: erozję i korozję. Erozja związana jest z procesem zaniku materiału w związku ze ścieraniem go przez inny materiał lub substancję.

Korozja jest zjawiskiem naturalnego niszczenia materiału w wyniku elektrochemicznej lub chemicznej reakcji z otaczającym środowiskiem. Korozja występuje w wielu różnorodnych formach (rys. 8.1), przy czym klasyfikacja opiera się na jednym z trzech czynników:



Rys. 8.1. Typowe sposoby niszczenia metali i stopów w wyniku korozji i/lub erozji: (a) brak korozji, (b) korozja równomierna, (c) korozja galwaniczna, (d) korozja-erozja, (e) korozja cierna, (f) korozja szczelinowa, (g) korozja wżerowa, (h) luszczanie się, (i) wypłukiwanie, (j) korozja międzykrystaliczna, (k) korozja naprężeniowa, (l) korozja zmęczeniowa

Fig. 8.1. Typical forms of destruction of metals and alloys due to corrosion and/or erosion: (a) no corrosion, (b) uniform corrosion, (c) galvanic corrosion, (d) corrosion-erosion, (e) friction corrosion, (f) crevice corrosion, (g) pit corrosion, (h) spalling/exfoliation, (i) leaching, (j) intergranular corrosion, (k) stress corrosion, (l) fatigue corrosion

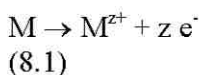
- (1) typ korozji może być sklasyfikowana jako korozja mokra lub sucha
- (2) mechanizm korozji; określa się go jako elektrochemiczny lub chemiczny
- (3) wygląd skorodowanego metalu; korozja może być równomierna i metal koroduje z taką samą prędkością na całej powierzchni, lub też lokalna, w wyniku której korodują niewielkie pola powierzchni.

Erozja i korozja występują często w połączeniu, ponieważ większość procesów korozyjnych w praktyce jest hamowana przez tworzenie warstewek zabezpieczających, zwykle tlenków. Procesy erozyjne mogą powodować usuwanie warstewek zabezpieczających, odsłaniając niezabezpieczoną powierzchnię, która na styku z roztworem koroduje lokalnie ponownie aż do utworzenia nowej warstewki. Typowe formy erozji-korozji pokazano na rys. 8.1.

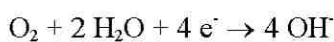
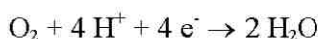
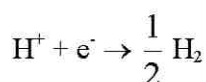
Większość metali, poza szlachetnymi, uzyskuje się z rud w procesach wymagających znacznych nakładów energii. Uzyskane w ten sposób metale są z natury chemicznie nietrwałe i w wyniku reagowania ze środowiskiem wykazują tendencję do tworzenia związków chemicznych z równoczesnym oddaniem energii. Proces korozji jest zatem dążnością do przejścia metali w naturalny dla nich stan utleniony.

8.2. Korozja elektrochemiczna i chemiczna

Olbrzymia większość procesów korozyjnych zachodzi w obecności wody i ma charakter elektrochemiczny. W środowiskach zawierających cząstki wody procesy korozji przebiegają podobnie jak w ogniwach elektrolitycznych. Można wyróżnić anodę i katodę oraz przepływ swobodnych elektronów przez warstwę graniczną metal/środowisko korozyjne. Metal ma tendencję do przejęcia roli anody i roztwarza się zgodnie z reakcją:



Reakcja katodowa, która występuje jednocześnie, może być jedną z wielu, np.



Elektroda, na której zachodzi reakcja chemicznej redukcji (np. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, albo $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), nazywana jest katodą. W ogniwie galwanicznym, któremu odpowiada ogniwo korozyjne, anoda jest biegunem ujemnym, a katoda — dodatnim, tj. odwrotnie niż w elektrolizerze (zob. rys. 7.1).

8.3. Korozja wysokotemperaturowa – kryteria korozyjności metali

Omawiane poniżej kryteria dotyczą wyłącznie korozji wysokotemperaturowej. Proces utleniania metali można określić wprowadzając prawdopodobieństwo wystąpienia procesu korozyjnego, zależnie od zmiany potencjału termodynamicznego układu



Reakcja ta będzie się znajdowała w stanie równowagi, jeśli ciśnienie cząstkowe tlenu (p_{O_2}) i prężność dysocjacji produktu reakcji, tj. tlenku metalu (p_{MO}), będą równe. Jeśli prężność substratu, tj. tlenu (p_{O_2}) będzie większa niż prężność dysocjacji produktu, tj. prężność tlenku metalu (p_{MO}), to reakcja będzie przebiegała na prawo, czyli w kierunku powstawania tlenku. Jeśli natomiast $p_{\text{MO}} > p_{\text{O}_2}$, to tlenek będzie dysocjował na tlen i czysty metal, a więc w rezultacie korozji nie będzie [167, 205].

Znając ciśnienie cząstkowe tlenu w atmosferze wynoszące około 200 hPa można określić temperaturę, w której proces utleniania będzie możliwy z punktu widzenia termodynamiki. Wiadomo, że ze wzrostem temperatury prężność dysocjacji tlenków metali rośnie, a więc maleje powinowactwo metali do tlenu i po przekroczeniu temperatury, w której prężność dysocjacji tlenku jest wyższa niż 200 hPa można oczekiwać, że metal zachowa się jak metal szlachetny i nie ulegnie utlenieniu, np. dla srebra w temperaturze 25 °C może nastąpić jego utlenienie, natomiast z termodynamicznego punktu widzenia w temperaturze 130 °C ($p_{\text{Ag}_2\text{O}} = 690$ hPa, $p_{\text{O}_2} = 200$ hPa) srebro będzie odporne na utlenienie.

Zmniejszenie ciśnienia cząstkowego tlenu (p_{O_2}) albo nawet przejście do atmosfer beztlenowych (redukujących) stwarza warunki do dysocjacji, a więc redukcji tlenku. Taką właśnie metodę stosuje metalurgia przy redukcji tlenków z rud metali.

Proces korozji nie może być opisany wyłącznie w sposób termodynamiczny, istotną rolę odgrywa tu kinetyka. Z praktyki wiadomo, że czasami metal pokrywa się warstewką produktów korozji, która hamując dopływ czynników korozyjnych chroni go przed dalszą korozją lub znacznie zwalnia jej tempo. Aby warstewka chroniła metal przed dopływem czynników agresywnych, musi być szczelna. Stwierdzono (Tablica 8.1), że warunek ten może być spełniony, gdy objętość molowa powstającego tlenku V_{Ox} jest większa niż objętość molowa korodującego metalu V_M

Tabl. 8.1. Stosunek objętości tlenku do objętości metalu wyjściowego V_{Ox}/V_M [177]
Table 8.1. Oxide volume to metal volume ratio V_{Ox}/V_M [177]

Charakterystyka odporności metalu na utlenianie	Metale	Tlenki	V_{Ox}/V_M
Metale stosunkowo szybko utleniające się o porowatych warstewkach tlenków	K	K ₂ O	0,45
	Na	Na ₂ O	0,55
	Ca	CaO	0,64
	Ba	BaO	0,67
	Mg	MgO	0,81
Metale odporniejsze, o szczelnej warstewce tlenkowej	Cd	CdO	1,21
	Ge	GeO ₂	1,23
	Al	Al ₂ O ₃	1,28
	Pb	PbO	1,31
	Sn	SnO ₂	1,32
	Ti	Ti ₂ O ₃	1,48
	Zn	ZnO	1,55
	Zr	ZrO ₂	1,56
	Cu	Cu ₂ O	1,64
	Ni	NiO	1,65
	Be	BeO	1,68
	Si	SiO ₂	1,88
	Cr	Cr ₂ O ₃	2,07
	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
	W	WO ₃	3,35

$$V_{Ox} > V_M \quad (8.4)$$

Jest to znane kryterium Pillinga-Bedwortha (Tablica 8.1). Kryterium to może być zastosowane wyłącznie do przypadku utleniania metali, na których wytwarzają się zgorzeliny według mechanizmu dordzeniowej dyfuzji utleniacza.

Od kryterium Pillinga-Bedwortha są jednak pewne odstępstwa, dotyczące np. warstewek kruchych, które łatwo mogą odpryskiwać, odsłaniając metal podłoża. Na powierzchni powstaje często warstewka tlenku o stałej grubości (pierwotna), na której powstaje porowata, stopniowo grubiejąca warstwa wtórna tlenku, zwiększająca objętość w wyniku stopniowej rekrytalizacji tlenku pierwotnego. Tak więc korozyjne niszczenie metalu, gdy nie pokrywa się on warstewką częściowo lub całkowicie izolującą od działania środowiska, postępuje ze stałą szybkością. Taką liniową zależność obserwuje się przy utlenianiu metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych.

8.3.1. Kryterium Pillinga-Bedwortha – przykład utleniania Al

Zasięg ochrony powstającej warstewki tlenku metalu, a przede wszystkim czy w ogóle jest ona ochronna, zależy od wielu czynników, z których najważniejsze to [179]:

- (a) stosunek objętości tlenku do metalu PB powinien być zbliżony do 1
- (b) powstała warstewka tlenku powinna dobrze przylegać do podłoża
- (c) temperatura topnienia tlenku powinna być wysoka
- (d) współczynnik rozszerzalności powstałej warstwy tlenku powinien być zbliżony do odpowiedniego współczynnika metalu
- (e) ciśnienie par powstałej warstewki tlenku powinno być niskie
- (f) warstewka powinna wykazywać plastyczność wysokotemperaturową dla zapobieżenia kruchości
- (g) warstewka powinna mieć niskie przewodnictwo elektryczne i niski współczynnik dyfuzji dla jonów metalu i tlenu.

Współczynnik Pillinga-Bedworth'a $PB = \frac{V_{Ox}^*}{V_M^*}$, gdzie

V_{Ox}^* – względna objętość tlenku powstałego w procesie utleniania

V_M^* – względna objętość metalu zużytego na powstanie tlenku.

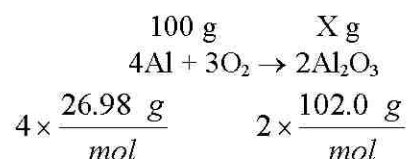
Obliczenie współczynnika objętości tlenku do metalu po utlenieniu jest pierwszym etapem oceny, czy powstały tlenek będzie warstwą ochronną. Dla sodu $PB_{Na} = 0,576$ [186], taki tlenek jest porowaty i nie chroni powierzchni. Jeśli PB jest większy od jedności (przypadek Fe_2O_3 , $PB_{Fe} = 2,15$), obecne naprężenia

ściskające spowodują pękanie i odpadanie warstwy tlenku. Jeśli PB jest bliski 1, taka warstewka tlenkowa może chronić podłoże przy zachowaniu wyżej wymienionych warunków*. Tak więc, sam współczynnik PB nie określa przydatności tlenku do ochrony. Jako przykład rozpatrzony zostanie przypadek Al_2O_3 ; gęstość glinu wynosi $2,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, natomiast powstałego tlenku glinu, $3,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Poniżej przytoczono rozwiązanie: zakłada się utlenianie próbki Al o masie 100 g

$$V_{Al} = \frac{\text{masa}}{\text{gestosc}}, \text{ czyli } V_{Al} = \frac{100\text{g}}{2.70 \text{ g/cm}^3} = 37.0 \text{ cm}^3$$

Aby obliczyć objętość powstałego z utlenienia 100 g Al tlenku, należy znaleźć najpierw masę Al_2O_3 wytworzonego przez utlenianie przyjętej powyżej masy Al , z następującej proporcji:



lub

$$\frac{100 \text{ g}}{4 \times 26.98} = \frac{X \text{ g}}{2 \times 102} \quad \Rightarrow \quad X = 189,0 \text{ g } Al_2O_3$$

Teraz można znaleźć objętość odpowiadającą $189.0 \text{ g } Al_2O_3$ stosując zależność $V=m/d$

$$V_{Al_2O_3} = \frac{m_{Al_2O_3}}{d_{Al_2O_3}} = \frac{189.0 \text{ g}}{3.70 \text{ g/cm}^3} = 51.1 \text{ cm}^3$$

Zatem

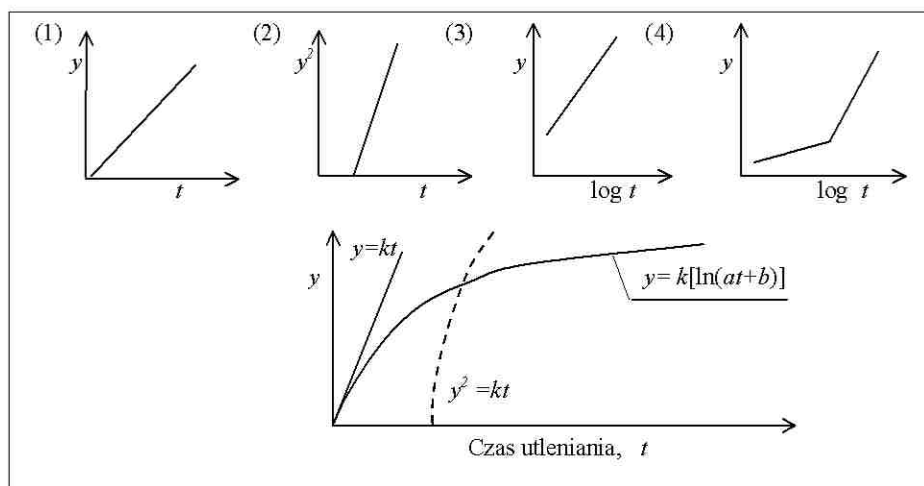
$$PB = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al}} = \frac{51.1 \text{ cm}^3}{37.0 \text{ cm}^3} = 1.38$$

Jak widać, obliczona wartość PB jest nieco większa od 1 a więc powstały tlenek Al_2O_3 ma wszelkie warunki na to aby spełniać zadania warstewki ochronnej, ponieważ tworzy zwartą koherentną warstewkę na aluminium. Niektóre cząsteczki Al_2O_3 penetrują głębiej, inne odwrotnie.

8.3.2. Korozja wysokotemperaturowa – równania utleniania

W podwyższonych temperaturach, (jak też w temperaturze pokojowej) pod nieobecność elektrolitów, zwykle wystąpi korozja wysokotemperaturowa. Jest to utlenianie na skutek działania tlenu, siarki, lub halogenków. Równomiernie postępująca korozja może zachodzić wg jednego z trzech przebiegów czasowych:

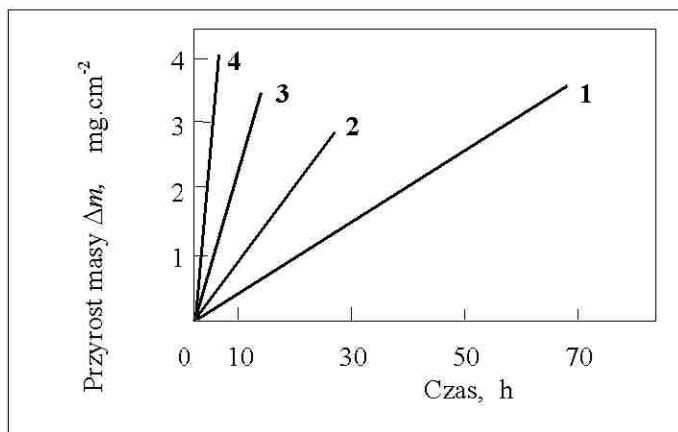
- (1) liniowego,
- (2) parabolicznego, lub
- (3) logarytmicznego (rys. 8.2).



Rys. 8.2. Różne zależności wzrostu grubości tlenku, y , w funkcji czasu utleniania: (1) liniowa, (2) paraboliczna, (3) logarytmiczna, (4) logarytmiczna dwustopniowa

Fig. 8.2. Different dependences of oxide thickness growth y vs. oxidation time: (1) linear, (2) parabolic, (3) logarithmic, (4) two-step logarithmic

Dla przebiegu liniowego, szybkość utleniania jest stała, $dy/dt = k$, czyli $y=kt+\text{const}$, gdzie k jest stałą. W tym przypadku zazwyczaj $V_{\text{Ox}}/V_{\text{M}} < 1$. Przykładem jest tutaj utlenianie magnezu w różnych podwyższonych temperaturach (rys. 8.3).



Rys. 8.3. Utlenianie czystego Mg w atmosferze tlenu w temperaturze: 1– 503 °C, 2 – 526 °C, 3 – 551 °C, 4– 575 °C [177]

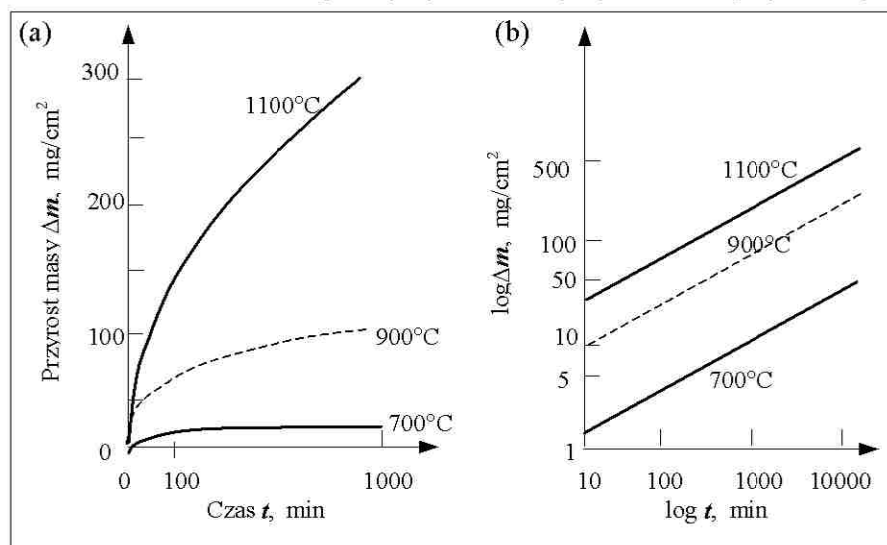
Fig. 8.3. Oxidation of pure Mg in oxygen at: 1– 503 °C, 2 – 526 °C, 3 – 551 °C, 4 – 575 °C [177]

W niektórych przypadkach liniowy przebieg utleniania obserwuje się dla wyższych od jedności wartości tego stosunku. Na przykład, wolfram utlenia się w temperaturach 700 do 1000 °C zgodnie z równaniem parabolicznym, tworząc zewnętrzną porowatą warstewkę WO_3 i wewnętrzną zwartą warstewkę tlenku. Kiedy szybkości tworzenia warstewki wewnętrznej i zewnętrznej się wyrównują, dalsze utlenianie postępuje wg przebiegu liniowego. Tak więc, jeśli metal pokrywa się warstewką stosunkowo szczelną ($V_{\text{Ox}} > V_{\text{M}}$), to w miarę jej wzrostu, dyfuzja tlenu do metalu jest coraz trudniejsza, co zmniejsza szybkość korozji i funkcja szybkości utleniania od czasu jest kwadratowa a jej wykres jest parabolą [177]

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k'}{y} \quad \text{lub} \quad y^2 = 2k't + \text{const} \quad (8.5)$$

bądź też linią prostą $y^2 = f(t)$. Równanie to ważne jest zwykle dla $V_{\text{Ox}}/V_{\text{M}} > 1$ w temperaturach otoczenia i podlegają mu takie metale jak miedź, nikiel, żelazo, chrom i kobalt.

Paraboliczny przebieg ma utlenianie żelaza w podwyższonych temperaturach (rys. 8.4). Na rys. 8.4 pokazano takie przebiegi dla kilku temperatur utleniania w obu układach współrzędnych: (a) zwykłym, i (b) logarytmicznym.

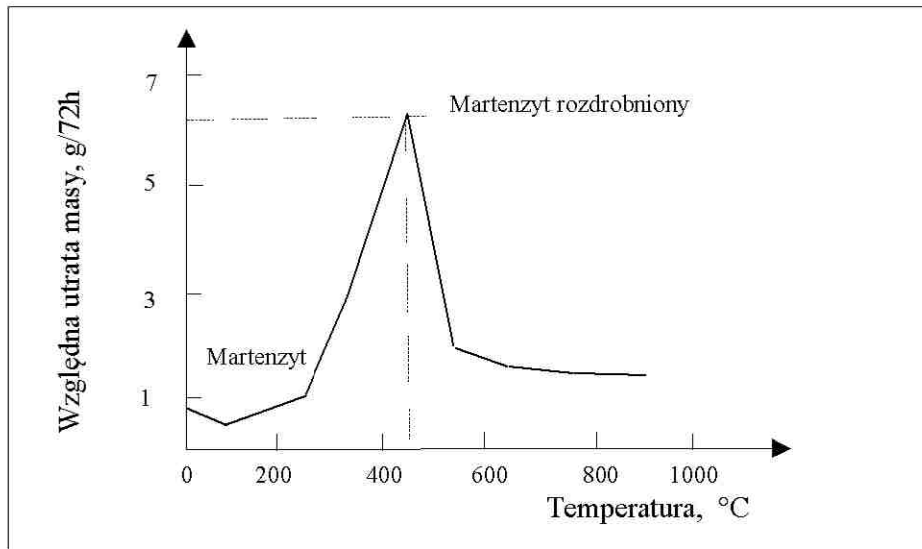


Rys. 8.4. Utlenianie żelaza w powietrzu w podwyższonych temperaturach: (a) paraboliczny przebieg krzywych; (b) ten sam wykres w logarytmicznym układzie współrzędnych [177]

Fig. 8.4. Oxidation of iron in air at elevated temperatures: (a) parabolic curves; (b) the same plot in the logarithmic system [177]

8.3.3. Korozja wysokotemperaturowa – wpływ obróbki cieplnej

Wiadomo, że obróbka cieplna zwykle poprawia odporność korozyjną stali. Jednakże w niektórych przypadkach może zachodzić znaczne pogorszenie odporności korozyjnej, tak jak to pokazano na rys. 8.5 dla stali węglowej. W stali węglowej o zawartości 0,95 % węgla, w temperaturach 400-500 °C, na skutek powstawania martenzytu rozdrobionego zaobserwowano [186] znaczny wzrost szybkości korozji. Oznacza to, iż potencjał powstającej w tym zakresie temperatur nowej fazy sprzyja rozwojowi korozji w środowisku kwaśnym.



Rys. 8.5. Wpływ obróbki cieplnej na korozję stali węglowej 0,95% C w 1% H₂SO₄. Warunki doświadczenia: próbki polerowane o wymiarach 25×25×6 mm, czas wygrzewania 2 h, wg [194]

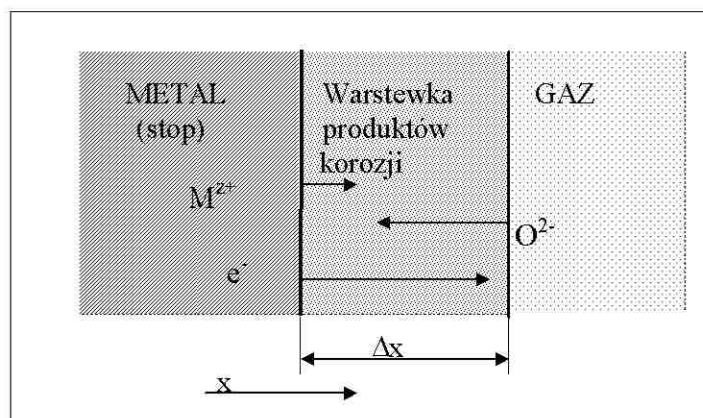
Fig. 8.5. Effect of heat treatment on corrosion of carbon steel of 0.95% C in 1% H₂SO₄. Experiment conditions: polished samples of dimensions 25×25×6 mm, heating time 2 h, acc. to [194]

8.3.4. Procesy korozji wysokotemperaturowej

Uszkodzenie wysokotemperaturowe metali i stopów następuje poprzez utlenianie (O₂), nasiarczenie (S₂) oraz nawęglanie (C) w otaczającym środowisku. Niemal wszystkie metale (poza Au, Ag) są niestabilne w wysokiej temperaturze i występuje utlenianie [3]:



W przypadku stopu, powyższe równanie należy zmodyfikować uwzględniając aktywność każdego pierwiastka stopowego. W odróżnieniu od utleniania w temperaturze pokojowej, ze wzrostem temperatury istotny staje się transport produktów korozji. Aby zaszło utlenianie, film/warstewka musi przewodzić jony (aniony, kationy) i elektrony (rys. 8.6).



Rys. 8.6. Schematyczne przedstawienie procesów transportu w czasie wzrostu warstewki tlenków na powierzchni metalu/stopu [3]

Fig. 8.6. Transport processes schematic during oxide film growth on metal/alloy surface [3]

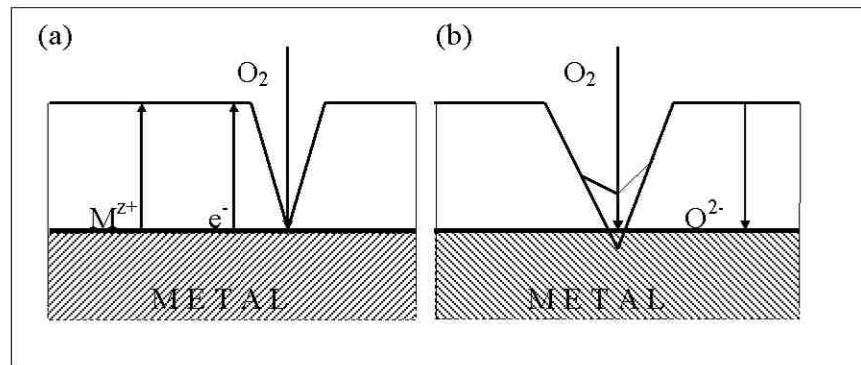
Szczególny przypadek obserwuje się przy stałych warunkach termodynamicznych na granicy faz metal-warstewka, warstewka-gaz. W tej sytuacji, gradient potencjału chemicznego działa jak siła napędowa a strumień dyfuzyjny anionów i kationów jest proporcjonalny do grubości warstewki Δx :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2\Delta x} \quad \text{lub} \quad x = \sqrt{k_p t} \quad (8.9)$$

Przyrost grubości tlenku opisuje tu stała czasowa k_p zgodnie z równaniem parabolicznym. Stała szybkości parabolicznej jest określona współczynnikiem dyfuzji D i potencjałem chemicznym $\mu = \Delta G / RT$, T – temperatura, R – uniwersalna stała gazowa:

$$k_p = \frac{1}{2} D \frac{\Delta G}{RT} \quad (8.10)$$

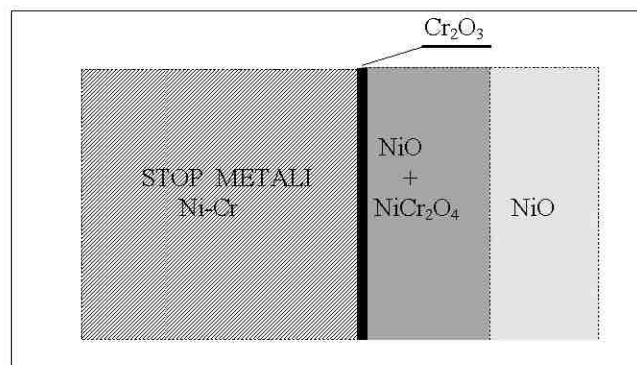
Można tu wyróżnić dwa przypadki (rys. 8.7). Dyfuzja metalu (kationu) może być szybsza niż dyfuzja tlenu (anionu): w tym przypadku wzrost warstewki występuje w pobliżu powierzchni tlenek-gaz. Przykładami są tutaj przyrosty powłok tlenkowych typu Fe_2O_3 , Cr_2O_3 i w określonych przypadkach Al_2O_3



Rys. 8.7. Wzrost warstewki tlenków i jej pęknięcie: (a) dyfuzja metalu większa niż dyfuzja tlenu – pęknięcie wypełnia się w procesie „zdrowienia”, (b) dyfuzja metalu niższa niż dyfuzja tlenu – propagacja pęknięcia w kierunku metalu, wg [3]

Fig. 8.7. Oxide layer growth and cracking: (a) metal diffusion greater than oxygen diffusion – crack fills in during recovery, (b) metal diffusion lesser than oxygen diffusion – crack propagates into metal [3]

Innym aspektem jest niemal nieuniknione wystąpienie pęknięcia warstewki w trakcie tworzenia tlenku lub obróbki termicznej. Jak pokazano na rys. 8.7, pęknięcie takie może być całkowicie „uzdrowione” (a) albo spowoduje dalsze



Rys. 8.8. Schematyczne przedstawienie tlenków na stopach Ni-Cr [3]

Fig. 8.8. Oxides occurring on Ni-Cr alloys [3]

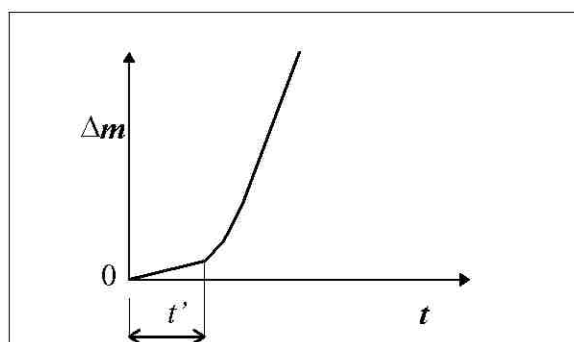
utlenianie podłoża (b). W każdym przypadku paraboliczna stała utleniania zależy od dwóch czynników, współczynnika dyfuzji i potencjału chemicznego, które są zarówno funkcjami temperatury jak i potencjału utleniania. Współczynniki dyfuzji są związane z wysoką energią aktywacji. Duży rozrzut energii

aktywacji, np. podczas utleniania chromu do Cr_2O_3 – w granicach 92-418 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, czy utleniania niklu (rys. 8.8) do NiO – 186-500 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [3], świadczy o trudnościach doświadczalnych w przygotowaniu materiałów, gdzie na dyfuzję wpływają stechiometria i koncentracja zanieczyszczenia na granicy ziaren.

W czasie korozyjnych badań doświadczalnych stwierdza się [3], że zwykle energia aktywacji dla dyfuzji kationu w tlenkach metali jest niższa niż w masie materiału/metalu. Typowa energia aktywacji dla korozji stopów Ni-Cr w temperaturach 700-1000 °C wynosi 200-350 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Przypadek utleniania stopów Ni-Cr w wysokich temperaturach i powstawania warstewek tlenkowych pokazano na rys. 8.8 [6].

8.4. Korozja w roztworach elektrolitów

Powyżej przedstawiono korozję metali pod nieobecność elektrolitów, a ściślej ich roztworów (wodnych). Przebieg procesów korozyjnych w otoczeniu roztworów elektrolitów jest zupełnie inny, i zwykle bardziej intensywny. Na przykładzie cynku, stwierdzono już w XIX wieku, że różne jego domieszki stymulują bardzo silnie roztrawianie się tego metalu w roztworach kwasu siarkowego. Charakter krzywej roztrawiania nawet czystego cynku (rys. 8.9)



Rys. 8.9. Typowa zależność korozji Δm od czasu t dla roztrawiania metalu (Zn) w kwasie [177]

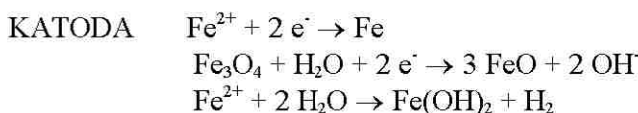
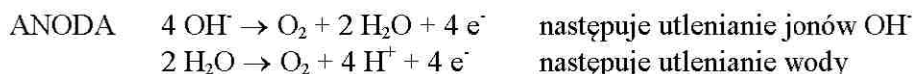
Fig. 8.9. Typical dependence of corrosion Δm on time t from metal (Zn) dissolution in an acid [177]

znacznie odbiega od charakteru krzywych podanych na rys. 8.2. Po przekroczeniu pewnego czasu t' , zwanego *czasem inkubacji*, szybkość korozji zaczyna gwałtownie rosnać [167], przy czym przy powierzchni formuje się porowata

gąbczasta warstewka. To znaczne przyspieszenie korozji występuje na skutek całkowitej zmiany mechanizmu korozji z chemicznego na *elektrochemiczny*. Okazuje się, iż na powierzchni korodującego metalu można rozróżnić intensywnie roztwarzające się obszary *anodowe*, z których metal przechodzi z roztworu w postaci jonów (uwodnionych), oraz obszary *katodowe*, na których odbywa się redukcja różnych substancji. Substancje te mogą przyłączyć elektrony pojawiające się tam w nadmiarze. Stwierdzono również, że rozdzielenie obu procesów elektrochemicznych, tj. anodowego i katodowego nie zawsze musi występować na różnych obszarach powierzchni; mogą one zmieniać swój charakter na tym samym obszarze, co jest charakterystyczne dla korozji elektrochemicznej [5, 13, 17, 96-102, 110-122, 125-128, 137-142, 157-161, 169, 170, 179, 184, 188-194, 218, 225].

8.4.1. Procesy w ogniwie korozyjnym

W ogniwie korozyjnym energia chemiczna ulega zmianie w energię elektryczną. Wyróżnia się procesy anodowy i katodowy (zob. p. 8.2). Anoda ulega korozji a katoda depolaryzacji. Reakcje wtórne, które zachodzą w procesie korozji można zapisać odpowiednio:



W obecności tlenu wodorotlenek żelazawy tworzy uwodniony tlenek o wzorze $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Jest to proces rdzewienia żelaza/stali.

8.4.2. Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywacji

Z punktu widzenia termodynamiki układu metal/roztwór, teoretycznie metal może się roztwarzać lub pozostać w stanie nienaruszonym. Zakłada się, że w roztworze nie ma początkowo jonów danego metalu. Jeżeli przyjąć na wstępie, że metal w obecności określonego roztworu zaczyna się roztwarzać/korodować, to dla wykonania wykresów równowagi *potencjał-wykładnik jonów wodorowych* istotne jest przyjęcie pewnej arbitralnej wartości stężenia jonów w roztworze. Daje to możliwość oddzielenia pewnej granicy w postaci

linii na wykresie E -pH. Nie określono stężeń granicznych dla początku korozji, podobnie jak nie określa się stężeń minimalnych dla potencjałów równowagowych. Arbitralnie przyjęto zatem, że jest to wartość równa 10^{-6} mol/dm³ i wynika ona głównie z przeciętnej rozpuszczalności wodorotlenków odpowiednich metali. Wychodząc z tego założenia, takie stężenie molowe odpowiada np. 0,06 mg.dm⁻³ dla żelaza, miedzi i cynku, 0,03 mg.dm⁻³ dla glinu i 0,2 mg.dm⁻³ dla ołowiu. Przy tym założeniu linie odpowiadające na wykresach równowagowych potencjał-pH rozpuszczalności 10^{-6} mg.dm⁻³ (linie jednakowej rozpuszczalności ze wskaźnikiem -6) oddzielają obszar, w którym korozja może zachodzić (obszar korozji) od obszaru, w którym korozja nie może zachodzić (obszar braku korozji) [188]. Zgodnie z przyjętą procedurą, w obszarze braku korozji można wyróżnić dwie strefy, lub grupy stref. W jednej strefie, zwanej obszarem odporności na korozję, postacią trwałą jest sam metal. Metal w tej strefie nie koroduje, ponieważ reakcja korozji jest energetycznie niemożliwa. W drugiej strefie (lub grupie stref), na skutek reakcji metalu z otaczającym środowiskiem, trwałą postacią stałą nie jest metal, lecz tlenek, wodorotlenek, lub inny związek (np. sól). Jeżeli tak utworzona warstewka jest trwała, szczelna i nieporowata, wówczas może chronić podłoże przed dalszym utlenianiem. Na wykresie E -pH środowiska jest to obszar pasywacji.

W pewnych przypadkach, występujących stosunkowo rzadko, niszczenie metalu może zachodzić nie w wyniku roztwarzania, lecz w wyniku tworzenia się lotnego wodoru lub tlenku. Przyjmując, że tego typu reakcja metalu ze środowiskiem jest możliwa, gdy równowagowe ciśnienie cząstkowe wodoru lub tlenku jest równe co najmniej 1 Pa, to linie odpowiadające na wykresach równowagowych potencjał-pH ciśnieniu wodoru lub tlenku równemu 1 Pa pozwolą na zdefiniowanie obszaru korozji w wyniku przechodzenia metalu w stan gazowy w postaci lotnych produktów korozji.

Należy zaznaczyć, że wartości krytyczne stężenia (10^{-6} M) i ciśnienia (1 Pa), przyjęte umownie dla określenia progów korozji, są arbitralne i w praktyce przyjmuje się czasem inne wartości krytyczne. Przy tym ograniczeniu, przedstawione tutaj założenia [188] można uznać jako właściwe przy rozważaniu problemów ochrony na drodze odporności, lub ochrony elektrochemicznej metalu.

8.4.3. Wykresy termodynamiczne Pourbaix

O stanie równowagi metalu w określonym środowisku (pH, stężenie O₂, temperatura, ciśnienie, itp.) decyduje termodynamiczny potencjał równowago-

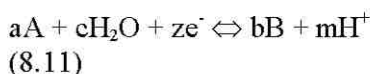
wy E_o . To podstawowe zachowanie się metalu wykorzystał M. Pourbaix [188] do stworzenia wykresów równowagowych.

Wykresy Pourbaix są graficznym zestawieniem danych informujących o możliwości istnienia w stanie równowagi metalu, jego jonów lub związków, w układzie metal-woda w warunkach standardowych. Dane do sporządzenia wykresów nie są uzyskiwane doświadczalnie, lecz drogą obliczeń, na podstawie wartości funkcji termodynamicznych. Wykresy równowag elektrochemicznych wskazują, które reakcje są teoretycznie możliwe przy różnych wartościach potencjału układu i pH środowiska. Jeżeli nie jest to specjalnie zaznaczone, wykresy Pourbaix dotyczą tylko zachowania się metali czystych w roztworach nie zawierających substancji, które mogłyby tworzyć z nimi związki kompleksowe lub trudno rozpuszczalne sole. Przyjęto, że jeżeli stężenie jonów metalu może przekroczyć 10^{-6} mol/dm³ korozja będzie zachodzić [13, 165, 188].

W celu sporządzenia wykresów równowagowych w funkcji pH i potencjału elektrody należy znać wpływ tych wielkości na charakterystyki równowagowe różnych interesujących w danym przypadku reakcji. W tym celu należy zapisać te reakcje w sposób precyzyjny, aby w równaniu występowały samodzielnie jony H^+ i ładunki elektryczne e^- , które mogą brać udział w danej reakcji. Na przykład, wytrącanie wodorotlenku żelazawego, nie zapisuje się:



Dla ułatwienia sporządzania wykresów równowagowych, reakcję przemiany substancji utlenionej A w substancję zredukowaną B zapisuje się w formie ogólnej:



Do tak zapisanych reakcji stosuje się ogólne zasady równowagi, w których następnie uwzględnia się zależności równowagi od pH i od potencjału elektrody:

- pH będzie określać wpływ jonów H^+ ,
- na potencjał elektrody będą wpływać ładunki elektryczne e^- .

Biorąc pod uwagę te dwie zmienne, celowe jest wprowadzenie rozróżnienia między reakcjami zależnymi od obu tych zmiennych i reakcjami zależnymi tylko od jednej z nich. Przykłady tak rozróżnianych reakcji podano w Tabelicy 8.2 [188].

Tablica 8.2. Reakcje chemiczne i elektrochemiczne - klasyfikacja i przykłady, wg [188]
Table 8.2. Chemical and electrochemical reactions; classification and examples [188]

Klasyfikacja	Reakcje chemiczne		Reakcje elektrochemiczne	
	-	H ⁺	-	H ⁺
Reakcje z udziałem lub bez udziału H ⁺	-	H ⁺	-	H ⁺
Reakcje z udziałem lub bez udziału e ⁻	-	-	e ⁻	e ⁻
Równowagi zależne od _____	ani od pH ani od potencjału elektrodowego	pH	potencjału elektrodowego	pH i potencjału elektrodowego
Reakcje heterogeniczne (substancja stała/roztwór)	H ₂ O ⇌ H ₂ O As ₂ O ₃ + H ₂ O ⇌ 2HAsO ₂	Fe(OH) ₂ + 2H ⁺ ⇌ Fe ²⁺ + 2H ₂ O	Fe ⇌ Fe ²⁺ + 2e ⁻ S + 2e ⁻ ⇌ S ²⁻	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺ + 3H ₂ O
Reakcje homogeniczne (w roztworze)	-	H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻ H ₂ CO ₃ ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺	Fe ²⁺ ⇌ Fe ³⁺ + e ⁻	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 4H ₂ O

Dla wyjaśnienia zasady tworzenia wykresów Pourbaix, warto prześledzić wykresy równowag elektrochemicznych dla wody, która dysocjuje na jony H⁺ i OH⁻ zgodnie z reakcją H₂O ⇌ H⁺ + OH⁻. Warunek równowagi opisuje wyrażenie:

$\log[(H^+)(OH^-)] = \log k$, co po obliczeniu prowadzi do wartości $\log k = -14,00$, gdzie k jest stałą równowagi. Otrzymuje się więc:

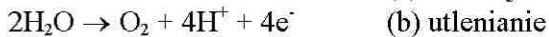
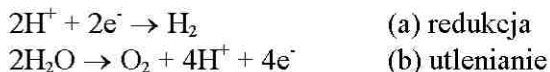
$$(H^+)(OH^-) = 10^{-14,00} \quad \text{lub} \quad \log(H^+) + \log(OH^-) = -14,00$$

Jeśli przyjąć $pH = -\log(H^+)$, to wszystkie roztwory można podzielić następująco:

dla	pH = 7	(H ⁺) = (OH ⁻)	roztwory obojętne
dla	pH < 7	(H ⁺) > (OH ⁻)	roztwory kwaśne
dla	pH > 7	(H ⁺) < (OH ⁻)	roztwory zasadowe

Pionowa linia na rys. 8.10 przy pH=7 rozdziela obszar, w którym jest nadmiar jonów H^+ (roztwory kwaśne) w stosunku do jonów OH^- i obszar, w którym jest nadmiar jonów OH^- (roztwory alkaliczne) w stosunku do jonów H^+ .

Jednocześnie woda i jej składniki H^+ i OH^- mogą być redukowane z wydzielaniem wodoru lub utleniane z wydzielaniem tlenu, zgodnie z reakcjami elektrochemicznymi:



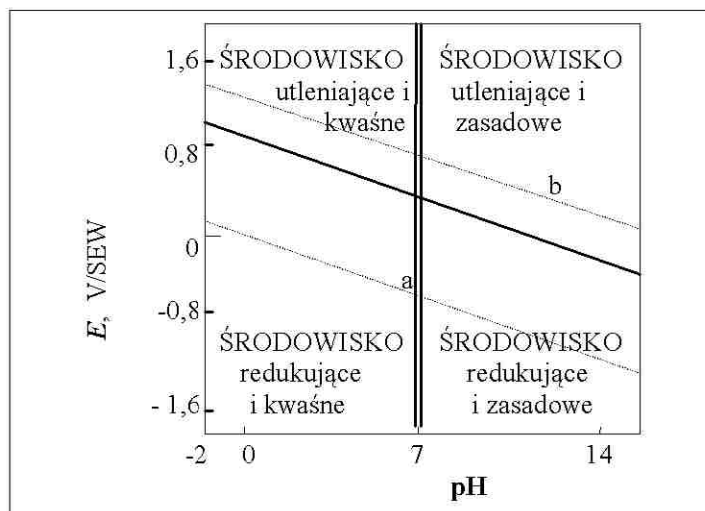
Można łatwo obliczyć standardowe potencjały równowagowe: $E_{oa} = 0,000$ V, oraz $E_{ob} = +1,228$ V, a obliczenia te prowadzą do następujących warunków równowagi:

$$\text{dla reakcji } H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- \quad E_{oa} = 0,000 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log p_{H_2}$$

$$\text{dla reakcji } 2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad E_{ob} = +1,228 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0147 \log p_{O_2}$$

$$\text{dla } p_{H_2} = 101325 \text{ Pa} \quad E_{oa} = 0,000 - 0,0591 \text{ pH}$$

$$\text{dla } p_{O_2} = 101325 \text{ Pa} \quad E_{ob} = +1,228 - 0,0591 \text{ pH}$$



Rys. 8.10. Podział wykresu potencjał-pH dla środowisk wodnych (temp. 25 °C), [188]

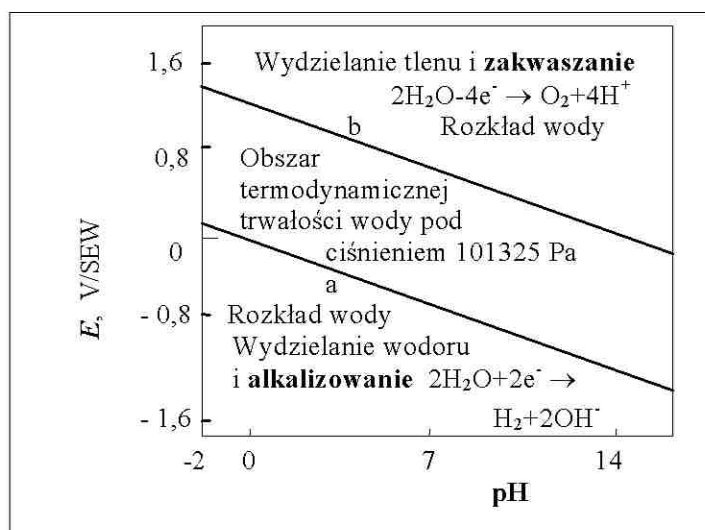
Fig. 8.10. Potential-pH plot division in aqueous environments at 25 °C, [188]

Te dwa warunki równowagi przedstawiono na rys. 8.10 jako dwie równoległe proste a i b o nachyleniu $-0,0591$. Pomiędzy tymi prostymi ciśnienia równowagowe zarówno wodoru, jak i tlenu są mniejsze od 101325 Pa. Obszar zawarty pomiędzy tymi prostymi jest więc obszarem *termodynamicznej trwałości wody* pod ciśnieniem 1013 hPa (rys. 8.11). Poniżej prostej a , odpowiadającej $p_{H_2} = 101325$ Pa, woda pod ciśnieniem wodoru równym 101325 Pa będzie się redukować zgodnie z reakcją: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Powyżej prostej b , odpowiadającej $p_{O_2} = 101325$ Pa, woda pod ciśnieniem tlenu równym 101325 Pa będzie się utleniać zgodnie z reakcją: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$.

Jeśli, podobnie jak $pH = -\log(H^+)$, oznaczyć $rH = -\log p_{H_2}$ i $rO = -\log p_{O_2}$, to obie wyżej podane zależności można napisać odpowiednio:

$$E_{oa} = 0,000 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0295 \text{ rH} \quad (*)$$

$$E_{ob} = +1,228 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0147 \text{ rO} \quad (**)$$



Rys. 8.11. Obszar termodynamicznej trwałości wody pod ciśnieniem 101325 Pa [188]

Fig. 8.11. The area of thermodynamic water stability at pressure 101325 Pa [188]

W wyniku połączenia tej zależności z zależnościami (*) i (**) otrzymuje się jako warunek obojętności wody z punktu widzenia utleniania-redukcji, w temperaturze 25 °C

$$rH = 27,56 \quad \text{ i } \quad rO = 27,86$$

Po połączeniu tych wartości z zależnością $pH = 7$, która wyraża obojętność roztworu wodnego z punktu widzenia kwasowości-zasadowości, otrzymuje się następujące warunki bezwzględnej obojętności rozcieńczonego roztworu wodnego w temperaturze 25 °C:

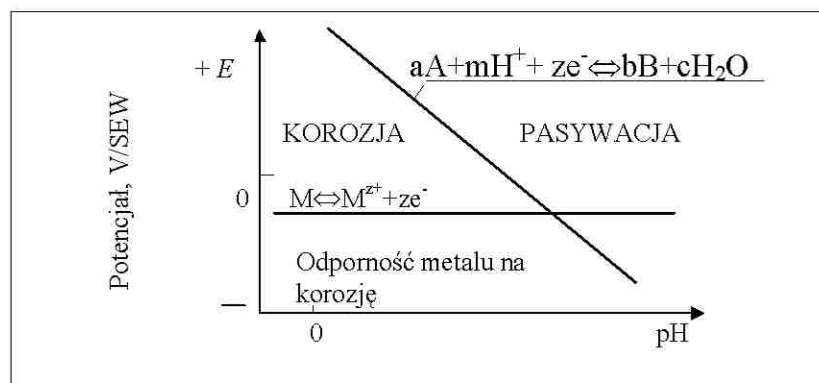
$$pH = 7,00; \quad rH = 27,56; \quad rO = 27,86; \quad E = +0,40 \text{ V}$$

W rzeczywistości jednak, jedynie pojęcie obojętności z punktu widzenia kwasowości-zasadowości ma duże znaczenie praktyczne. Wyżej zdefiniowane warunki obojętności pozwalają podzielić wykres *potencjał-pH* na cztery następujące obszary, przedstawione na rys. 8.10:

- u góry po lewej: środowiska utleniające i kwaśne
- u góry po prawej: środowiska utleniające i zasadowe
- u dołu po lewej: środowiska redukujące i kwaśne
- u góry po prawej: środowiska redukujące i zasadowe.

Postępując w podobny sposób, Pourbaix [188] wykonał wykresy równowag elektrochemicznych *potencjał-pH* w temperaturze 25 °C dla wielu ważnych metali i niemetalii. Wykresy zachowania się kilku z tych metali (Fe, Ni, Al, Cr, Ti) podano poniżej.

Najprostszy przypadek korozji, podano na rys. 8.12. Pokazano tendencję metalu M do utleniania w różnych zakresach potencjałów. Aby określić położenie linii na wykresie równowagowym *potencjał-pH*, musi być znana aktywność jonów metalu M^{z+} w roztworze



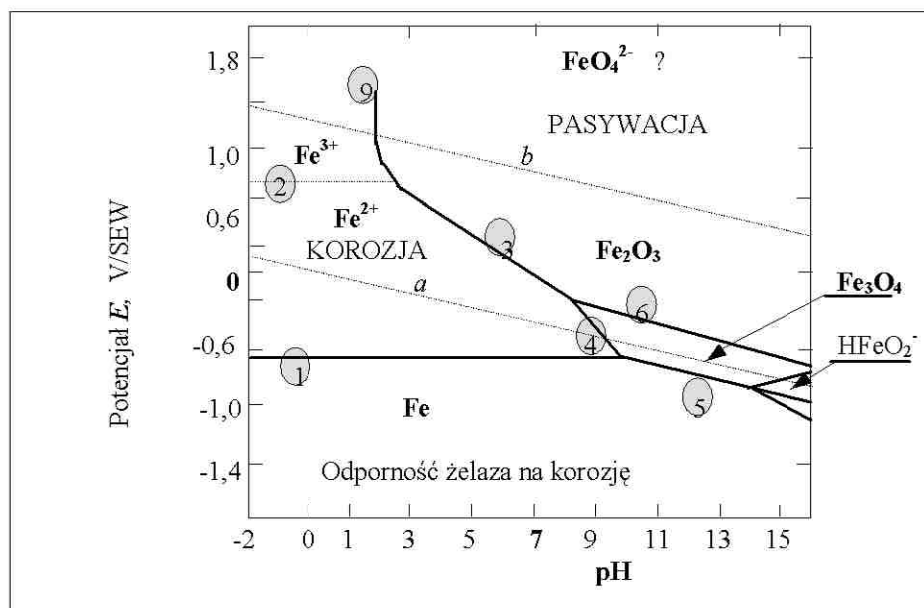
Rys. 8.12. Najprostszy wykres roztworzenia metalu w układzie potencjał-pH roztworu [19]

Fig. 8.12. Simple plot of metal dissolution in the potential-pH system [19]

(przyjmowana zwykle arbitralnie jako 10^{-6} mol/dm³) i określone ciśnienie H₂ i O₂ (jako atmosferyczne w warunkach standardowych). Wykresy Pourbaix są bardziej złożone [188].

8.4.4. Wykresy Pourbaix dla żelaza

Każda linia na wykresie (rys. 8.13) odpowiada warunkom równowagi termodynamicznej dla określonej reakcji. Linia pozioma na wykresie odpowiada reakcji bez udziału jonów H⁺ lub OH⁻. Linia pionowa odpowiada reakcji z udziałem jonów H⁺ lub OH⁻, bez elektronów. Linie pochyle dotyczą reakcji z udziałem jonów H⁺, OH⁻, oraz elektronów. Na przykład, opadająca linia oddzielająca obszar korozji (Fe²⁺) i pasywacji (Fe₂O₃) przedstawia reakcję $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$.

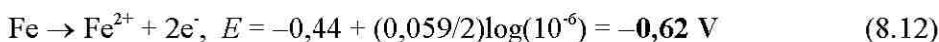


Rys. 8.13. Wykres Pourbaix dla żelaza. Warunki korozji, odporności i pasywacji żelaza przy założeniu tworzenia się Fe_3O_4 i tlenków żelazowych o własnościach ochronnych (świeży getyt $\alpha\text{-FeOOH}$) [13, 206]

Fig. 8.13. Pourbaix diagram for iron. Corrosion, resistance, and passivation conditions at assumption of Fe_3O_4 and ferric trioxide formation of protective properties (fresh getite $\alpha\text{-FeOOH}$), [13, 206]

Ponad linią *b* (rys. 8.13) znajduje się obszar wydzielania się tlenu zgodnie z reakcją $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Poniżej linii *a* występuje obszar wydzielania się wodoru zgodnie z reakcją $\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$. W bardzo alkalicznych roztworach w określonym zakresie potencjałów tworzą się jony (HFeO_2^-).

W zakresie potencjałów dodatnich względem SEW w roztworach alkalicznych tworzą się rozpuszczalne sole (FeO_4^{2-}). Jeśli w reakcję wchodzi jony inne niż H^+ czy OH^- , ich stężenie również wynosi 10^{-6} M . Tak więc linia pozioma przy $-0,62 \text{ V}$ oznacza, że żelazo nie będzie korodowało poniżej tej wartości dla utworzenia roztworu o stężeniu $>10^{-6} \text{ M Fe}^{2+}$ zgodnie z reakcją



Obszary tworzenia się związków Fe_2O_3 i Fe_3O_4 określane są mianem „pasywacji” przyjmując, że tlenki te tworzą warstewki ochronne. Dokonując

pewnych założeń Townsend [218] wykonał wykres Pourbaix w układzie przestrzennym (rys. 8.14), podając $E = f(\text{pH}, T)$.

8.4.5. Analiza wykresu Pourbaix dla żelaza

Przystępując do analizy wykresu *potencjał-pH* należy stwierdzić, że potencjał równowagowy elektrody tlenowej (linia *b*) w funkcji pH zmienia się:

- w środowisku kwaśnym $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\circ} = +1,23 \text{ V/SEW}$
- w środowisku zasadowym $E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^{\circ} = -0,404 \text{ V/SEW}$

Dla stanu równowagi i warunków standardowych, zależność potencjału elektrody od pH wyraża wzór $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ} = -0,059\text{pH}$ i jest to równanie linii *a*. Linie równowag elektrody tlenowej i wodorowej (*b* i *a*) wyznaczają leżący między nimi obszar *termodynamicznej trwałości wody*.

Linia 1 opisuje równowagę reakcji $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,617 \text{ V}$

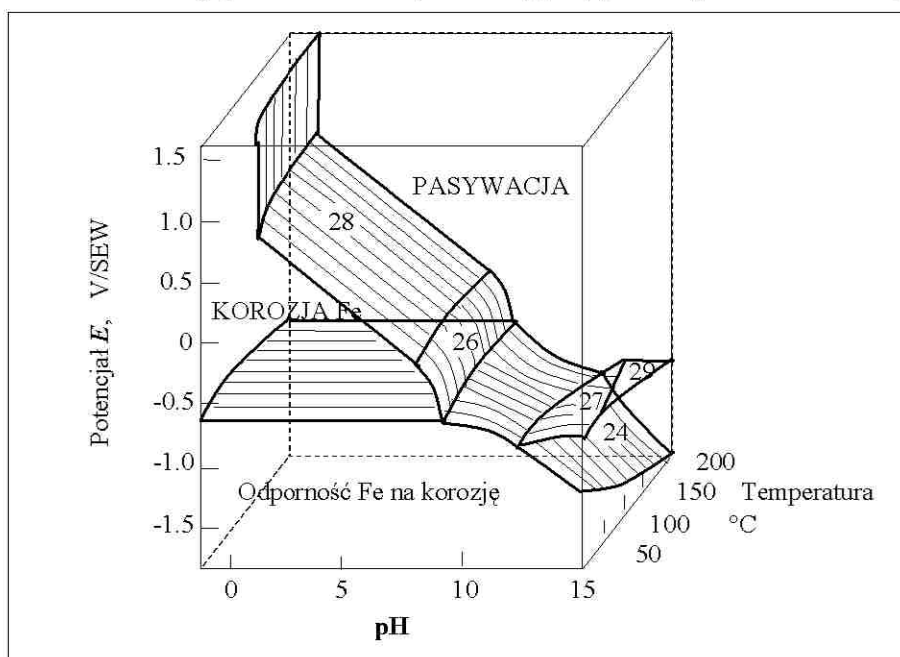
Linia 2 opisuje równowagę reakcji $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,7717 \text{ V}$

Linia 3 opisuje warunki równowag reakcji $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$,
a równanie linii 3: $E_{(24)} = 1,082 - 0,177\text{pH}$

Linia 4 opisuje warunki równowagi reakcji $3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^-$,
a równanie linii 4: $E_{(26)} = 1,512 - 2,36 \text{ pH}$

Linia 5 opisuje równowagę reakcji $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
..... itd.

Można uwzględnić dodatkową zmienną jaką jest temperatura i utworzyć



wykres Pourbaix przestrzenny. Dokonując pewnych założeń Townsend [199] wykonał wykres Pourbaix w układzie przestrzennym (rys. 8.14), podając $E = f(\text{pH}, T)$.

Rys. 8.14. Wykres Pourbaix dla żelaza w układzie potencjał-pH-temperatura przy założeniu pasywacji Fe przez warstewki Fe_2O_3 i Fe_3O_4 , oraz $S^{\circ}_{\text{HFeO}_2^-}(25) = 10$ jedn.umown., wg Townsenda [218]

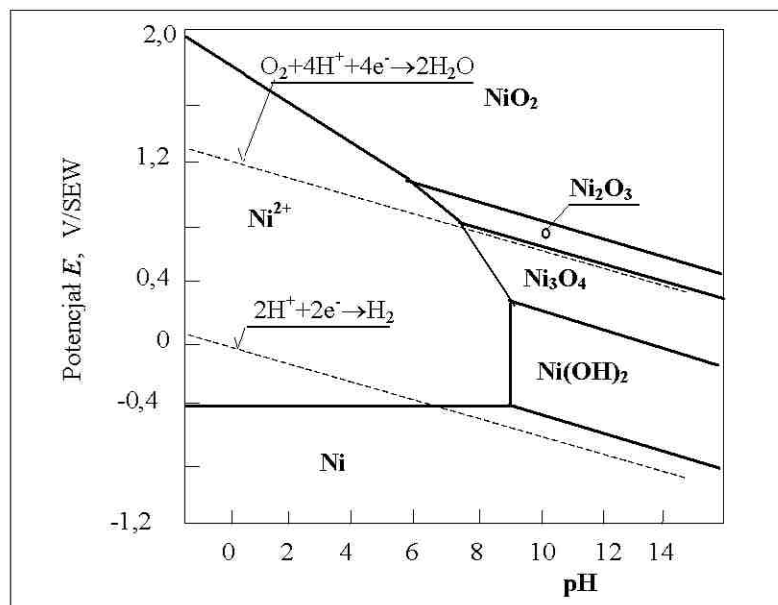
Fig. 8.14. Pourbaix diagram for iron in the potential-pH-temperature system assuming Fe passivation into Fe_2O_3 i Fe_3O_4 , and $S^{\circ}_{\text{HFeO}_2^-}(25) = 10$ conventionl units, acc. to Townsend [218]

Następujące wnioski wypływają z wykresu Pourbaix (rysunki 8.13, 8.14) dla żelaza:

- w całym zakresie pH żelazo jest materiałem termodynamicznie nie-trwałym,
- w całym zakresie pH żelazo może ulegać utlenianiu pod wpływem rozpuszczonego w wodzie tlenu lub jonów wodorowych, lub obu tych czynników jednocześnie,
- przy małych wartościach pH szybkość korozji żelaza może być duża, jednakże w miarę wzrostu pH powinna maleć (tworzenie coraz bardziej trwałej warstwy stałych produktów korozji),
- istnieją dwie możliwości ochrony żelaza przed niszczącym wpływem środowiska: (1) wprowadzenie żelaza w obszar termodynamicznej trwałości; można to uzyskać przez obniżenie jego potencjału – sposób powszechnie stosowany w praktyce, nazywa się ochroną katodową, oraz (2) wprowadzenie żelaza w stan pasywny – ten stan można osiągnąć przez podwyższenie potencjału żelaza, w praktyce sposób ten jest stosowany znacznie rzadziej i nazywa się ochroną anodową.

8.4.6. Wykresy Pourbaix dla innych metali

Termodynamiczny wykres Pourbaix dla niklu przedstawiono na rys.8.15.

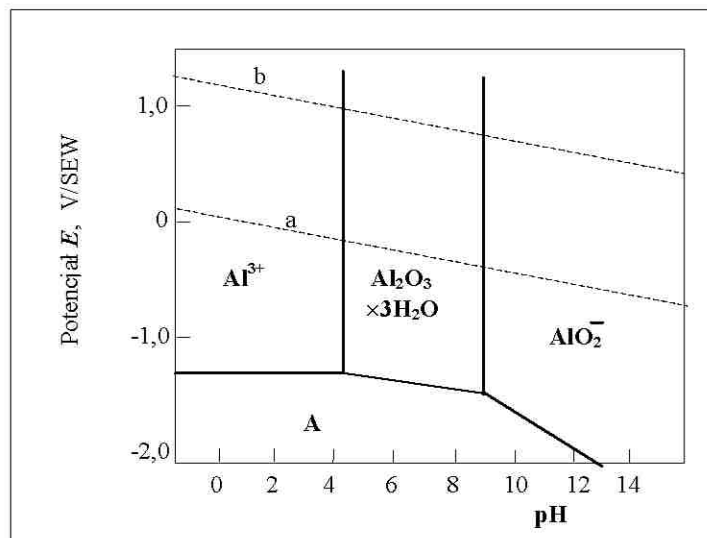


Rys. 8.15. Wykres Pourbaix dla niklu w wodnych roztworach, w temperaturze 25 °C. Wartości E wyliczono dla stężenia $10^{-6}M Ni^{2+}$ [13, 174, 188]

Fig. 8.15. Pourbaix diagram for nickel in aqueous solutions at 25 °C. Potential E were calculated for concentration of $10^{-6}M Ni^{2+}$ [13, 174, 188]

Dla wszystkich wartości pH roztworu następuje spontaniczna reakcja niklu z tlenem. Poniżej $pH=8$ tworzą się jony ($Ni[H_2O]_6^{2+}$), natomiast powyżej tej wartości powstaje nierozpuszczalny tlenek Ni_3O_4 . Powyżej $pH=7$ nikiel nie koroduje w roztworach pozbawionych tlenu, natomiast rozpuszcza się w roztworach kwasów.

Większość zagadnień dotyczących stabilności materiałów dotyczy stopów Fe z węglem, tj. stali i żeliwa. Oprócz tych materiałów, Al (rys. 8.16) jest z pewnością drugim najważniejszym metalem w praktycznym zastosowaniu, a jego ekonomika procesu wytwarzania i zalety konstrukcyjne aluminium



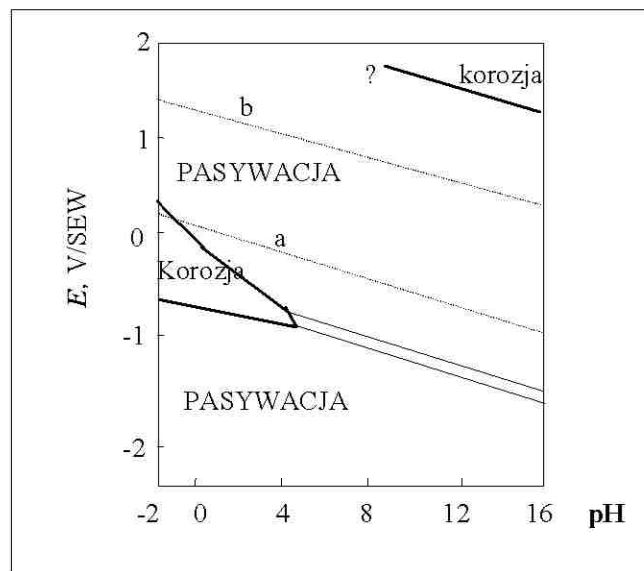
Rys. 8.16. Wykres Pourbaix dla Al w wodnych roztworach w warunkach pasywacji warstwą hydrargilitu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze $25\text{ }^\circ\text{C}$, stężenie jonów Al^{3+} wynosi 10^{-6}M , [13, 188]

Fig. 8.16. Pourbaix diagram for Al in aqueous solutions during passivation with $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$, concentration of Al^{3+} ions is 10^{-6}M , [13, 188]

i jego stopów zapewne przyczyniają się do wzrastającego zainteresowania tymi materiałami. Na rys. 8.16 pokazano wykres Pourbaix dla czystego glinu. Tak więc, Al koroduje w kwasach i zasadach w szerokim zakresie potencjałów, ale dla środowisk $4 < \text{pH} < 9$, czyli w praktycznym obszarze zastosowań naporowiczych, tworzy on wysoce odporną warstewkę pasywną. Nawet tworzące się drobne wżery (do głębokości $100\text{ }\mu\text{m}$), nie powiększają się (w przeciwieństwie do wżerów powstających na powierzchni stali), i nie osłabiają konstrukcji. Należy tu jednak zaznaczyć, że w przypadku zanieczyszczeń metalu przez Fe lub Cu oraz w kontakcie z wodą, odporność korozyjna Al spada. Tworzą się drobne wżery, a w obecności jonów Cl^- dochodzi do korozji wżerowej.

Tytan znalazł stosunkowo szerokie zastosowanie przemysłowe dzięki swoim właściwościom elektrochemicznym (rys. 8.17) i tak np. w wodzie morskiej jego potencjał korozyjny wzrasta aż o 2 V (do $+0,37\text{ V}$) w porównaniu z jego potencjałem standardowym, który wynosi $-1,63\text{ V/SEW}$. Tym niemniej, z powodu możliwości zajścia korozji przy wysokich potencjałach elektrodowych tytan może być używany na anody elektrolityczne tylko w przypadku, gdy

choć część jego powierzchni jest pokryta niekorodującym metalem o małym potencjale wydzielania tlenu (Pt lub Rh), co zapewnia utrzymanie potencjału anody tytanowej w obszarze pasywacji [151]. Z powodu istnienia obszaru korozji, tytan może korodować w środowiskach silnie kwaśnych i silnie redukujących. Jego odporność w tych warunkach może być znacznie zwiększona przez częściowe pokrycie powierzchni niekorodującym metalem o małym nadpotencjale wydzielania wodoru, co zapewnia utrzymanie potencjału w sąsiedztwie linii a (rys. 8.17), tzn. w obszarze pasywacji.



Rys. 8.17. Obszary korozji, odporności i pasywacji tytanu, w temperaturze 25 °C, dla układu Ti-H₂O z uwzględnieniem TiH₂, wg [188]

Fig. 8.17. Areas of corrosion, resistance, and passivation for titanium 25 °C, for Ti-H₂O system with TiH₂, formation [188]

8.4.7. Korzystanie z wykresów Pourbaix

Można podać następujące uwagi praktyczne dotyczące przydatności i ograniczeń wykresów Pourbaix – równowag elektrochemicznych *potencjał-pH* [13, 188]:

- (1) Wykresy równowag elektrochemicznych dają pełny pogląd na reakcje powierzchniowe termodynamicznie możliwe, wskazując na granice trwałości danego metalu w stosunku do jego jonów, w stosunku do jonów wody i w stosunku do produktów reakcji tych jonów (wodorotlenki, tlenki, itp.).

- (2) Wykresy równowag elektrochemicznych metali dotyczą zazwyczaj jedynie zachowania się czystych metali, np. żelaza, w obecności roztworów nie zawierających substancji, które mogłyby tworzyć z tymi metalami rozpuszczalne kompleksy, np. cyjanki, lub trudno rozpuszczalne sole, np. fosforany. Wykresy te nie stosują się do stopów, np. stali stopowych.
- (3) Warunki pasywacji metali są określone jako warunki, w których postacią trwałą danego metalu jest trudno rozpuszczalny tlenek, wodorotlenek lub sól w stanie stałym. Chronią one przed korozją tylko w przypadku gdy pokrywająca metal warstewka lub osad doskonale przylega do metalu i nie jest porowata. Pasywacja nie oznacza pasywności, zdefiniowanej jako stan metalu, w którym nie koroduje on, pomimo, że jego postać metaliczna nie jest termodynamicznie trwała i powinien on ulegać przemianie w inną substancję. Na przykład w przypadku żelaza tworzący się w wyniku pasywacji tlenek jest często nieporowaty i ma własności ochronne w roztworach wolnych od chlorków; w roztworach zawierających chlorki tlenek ten jest zwykle porowaty i nie ma własności ochronnych.
- (4) Wartość pH podana na osi odciętych wykresów równowag elektrochemicznych oznacza pH tej części roztworu, która styka się z powierzchnią badanego metalu. W głębi roztworu pH może się znacznie różnić, szczególnie w przypadku, gdy występuje korozja lokalna. W obszarach gdzie zachodzi redukcja, np. redukcja rozpuszczonego tlenu, zwykle występuje lokalne zwiększenie pH, a w obszarach, w których tworzy się stały tlenek lub wodorotlenek (np. rdza na żelazie) zwykle następuje lokalne zmniejszanie pH.
- (5) Wykresy równowag elektrochemicznych należy traktować głównie jako wykresy wskazujące, które reakcje są teoretycznie możliwe a które są niemożliwe przy różnych wartościach potencjału elektrodowego i pH. Liczne reakcje elektrochemiczne są nieodwracalne, tj. niekoniecznie zachodzą, pomimo, że są w danych warunkach możliwe.
- (6) Ostateczna odpowiedź, czy dany proces w rzeczywistości zachodzi, może być osiągnięta poprzez doświadczalne badania kinetyczne, polegające na przykład na wyznaczeniu potencjostatycznych lub potencjodynamicznych krzywych polaryzacji. Wykresy równowag elektrochemicznych mogą być przydatne przy interpretowaniu otrzymanych wyników badań doświadczalnych.

W podsumowaniu wykresu E -pH dla reakcji wodoru

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0.59}{2} \lg \frac{(H^+)^2}{pH_2}$$

(8.12)

gdzie (H^+) jest aktywnością jonów H^+ w wodzie, a pH_2 jest prężnością wodoru w pobliżu elektrody. Ponieważ z założenia $E_{H^+/H_2}^0 = 0$, powyższe równanie

(8.12) można zapisać jako:

$$E_{H^+/H_2} = -0.59 pH - \frac{0.59}{2} \lg pH_2$$

(8.13)

czyli równanie linii *a* wskazuje, że *E* maleje ze wzrostem *pH*.

Potencjał równowagowy dla reakcji wydzielania tlenu z wody opisuje następujące równanie Nernsta:

$$E_{O_2}^{O_2} = E_{O_2}^0 + \frac{0.59}{2} \lg \frac{(p_{O_2})^{1/2} (H^+)^2}{(H_2O)} \quad (8.14)$$

gdzie p_{O_2} jest prężnością tlenu w pobliżu elektrody. Aktywność, z założenia, wynosi 1, a potencjał standardowy dla O_2/H_2O wyliczony został jako 1.23 V. Można zatem równanie (8.14) napisać

$$E_{O_2}^{O_2} = 1.23 - 0.59 pH + \frac{0.59}{4} \lg p_{O_2}$$

(8.15)

a równanie to w warunkach normalnego ciśnienia atmosferycznego 1013 hPa przedstawia linia *b* na wykresie Pourbaix.

Gdy ciśnienie rośnie, linia b przesuwa się na wykresie ku górze, a linia a na dół. Wynikiem tego obszar termodynamicznej stabilności wody powiększa się ze wzrostem ciśnienia. Wykres zachowania się wody jest na tyle istotny dla zrozumienia korozyjnego zachowania się metalu, że na wykresach Pourbaix linie a i b przedstawiane są jako linie przerywane.

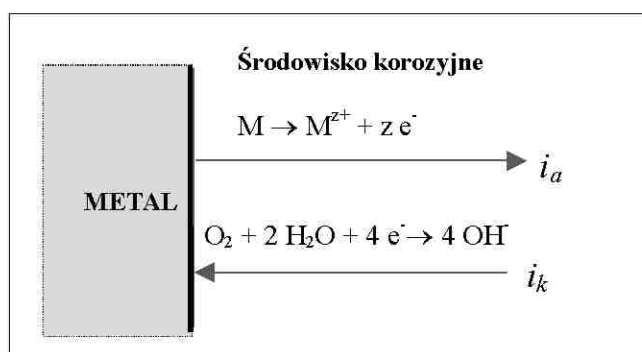
8.5. Krzywe polaryzacyjne procesu korozyjnego

Jedną ze starszych metod pomiaru korozji jest badanie ubytków korozyjnych materiału w czasie. W metodzie tej, zwanej grawimetryczną, v_{kor} oblicza się z zależności [19, 199]:

$$v_{kor} = \frac{m_1 - m_2}{At} \quad (8.16)$$

gdzie:

- m_1 – masa próbki przed korozją, g
- m_2 – masa próbki po usunięciu produktów korozji, g
- A – czynna powierzchnia próbki, m^2
- t – czas trwania procesu korozyjnego, h.



Rys. 8.18. Schemat procesu korozji elektrochemicznej [153]

Fig. 8.18. Electrochemical corrosion process, schematic [153]

Korozja metalu zachodzi zgodnie z reakcją przedstawioną na rys. 8.18, podczas gdy potencjał elektrody $E = E_{kor}$ jest potencjałem korozyjnym, a płynący prąd $i_a = -i_k = i_{kor}$ [68] w utworzonym ogniwie jest prądem korozji. Gęstości prądów anodowego i_a oraz katodowego i_k wynoszą odpowiednio

$$i_a = i_{oa} \exp \left[2,303 \frac{E - E_{oa}}{b_a} \right]$$

(8.17)

$$i_k = i_{ok} \exp \left[2,303 \frac{E - E_{ok}}{b_k} \right]$$

(8.18)

gdzie:

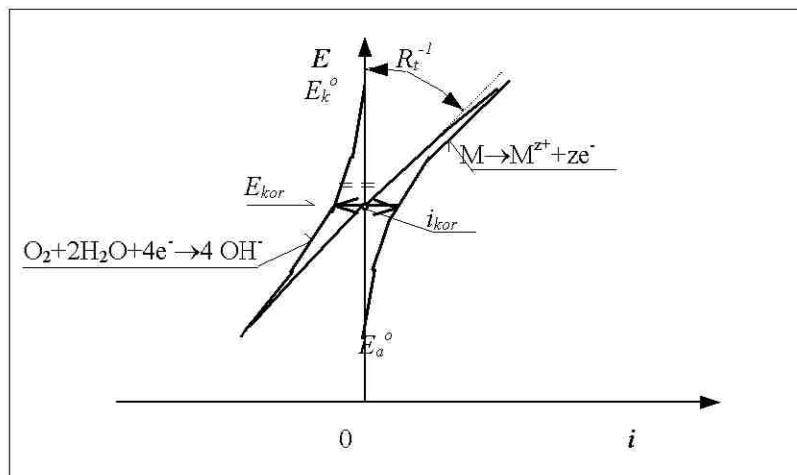
 b_a, b_k – współczynniki Tafela, i_{oa}, i_{ok} – gęstości prądu wymiany, odpowiednio anodowego i katodowego E_{oa}, E_{ok} – potencjały równowagowe, odpowiednio dla reakcji anodowej i katodowej.

Sumaryczna gęstość prądu (rys. 8.20):

$$i = i_a + i_k$$

(8.19)

czyli



Rys. 8.19. Sumaryczna krzywa polaryzacji procesu korozyjnego w przypadku dwu reakcji występujących na granicy faz. Gęstość prądu korozji i_{kor} występuje gdy $i_M = i_r$, a potencjał korozyjny wynosi E_{kor} [12, 31]

Fig. 8.19. Summary polarisation curve of corrosion process for two reactions occurring in interface. Corrosion current density i_{kor} occurs when $i_M=i_r$ and corrosion potential equals E_{kor} [12, 31]

$$i = i_{kor} \left[\exp 2,303 \frac{\Delta E}{b_a} - \exp 2,303 \frac{\Delta E}{b_k} \right] \quad (8.20)$$

gdzie:

$$\Delta E = E - E_{kor} \quad (8.21)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E=E_{kor}} = R_t^{-1} = 2,303 i_{kor} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_k} \right) \quad (8.22)$$

lub

$$i_{kor} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E=E_{kor}} \quad (8.23)$$

Sumaryczną krzywą polaryzacji procesu korozyjnego, jako wynik sprzężenia reakcji anodowej i katodowej, przedstawiono na rys. 8.19. Szybkość korozji w obszarach anodowych na powierzchni metalu jest proporcjonalna do wielkości prądu. W zależności od natężenia przepływającego przez ogniwo prądu zachodzi zmiana potencjałów obszarów anodowych i katodowych. Potencjał anody przesuwają się w kierunku dodatnim, a potencjał katody w kierunku ujemnym.

W danych warunkach o szybkości korozji decyduje ta reakcja cząstkowa, dla której krzywa zależności polaryzacji od natężenia prądu cząstkowego przebiega bardziej stromo, tzn. ta reakcja, która jest silniej hamowana (rys. 8.19).

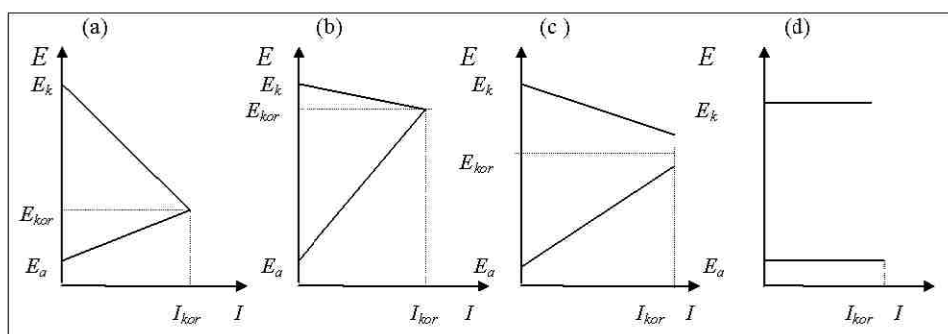
W wyniku polaryzacji elektrod (rys. 8.20) spowolnieniu ulegają procesy: katodowy i anodowy, zmniejsza się szybkość roztwarzania metalu, co jest zjawiskiem pożądanym. W procesach korozji działają jednak depolaryzatory. Przeciwdziałają one polaryzacji elektrod. W ogniwie korozyjnym występuje depolaryzacja anodowa i katodowa. W procesach korozyjnych największe znaczenie mają dwie reakcje:

- (1) depolaryzacja wodorowa – redukcja jonu wodorowego H^+ do H_2 gazowego, i

- (2) depolaryzacja tlenowa — reakcja jonizacji tlenu cząstkowego O_2 rozpuszczonego w elektrolicie na jon wodorotlenowy OH^- .

Ochronę metali przed korozją można przeprowadzić różnymi sposobami. Należą do nich: dobór metali o znacznej pasywności, ochrona katodowa, ochrona przy pomocy inhibitorów, oraz powłoki ochronne metalowe, lub niemetalowe — nieorganiczne i organiczne.

Wiele z nadmienionych tutaj metod ochrony jest podanych w literaturze specjalistycznej [3, 6, 7, 13, 15, 19, 22, 39, 40, 45-50, 58, 139, 140, 165, 169, 170, 175, 179, 184-186, 188, 190-201, 223-226, 229] i zagadnienia te nie będą przedmiotem rozważań tego opracowania.



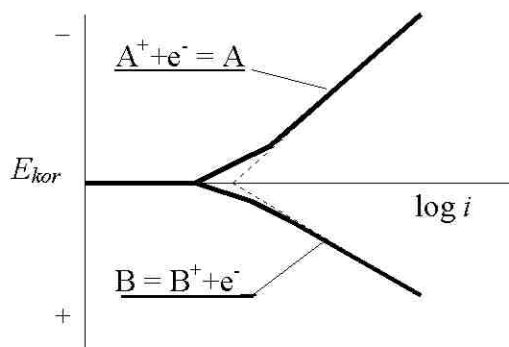
Rys. 8.20. Wykresy polaryzacji elektrod ogniwa: E_a , E_k — potencjały elektrod anody i katody, E_{kor} — potencjał korozyjny. Wykresy: (a) kontrola katodowa, (b) kontrola anodowa, (c) kontrola mieszana, (d) kontrola oporowa [153]

Fig. 8.20. Polarisation plots of cell electrodes: E_a , E_k — electrodes potentials of anode and cathode, E_{kor} — corrosion potential. Plots: (a) cathodic control, (b) anodic control, (c) mixed control, (d) resistance control [153]

8.6. Wykresy Tafela i Evansa

Krzywe anodowe i katodowe, w których potencjał próbki kontrolowany jest potencjostatem, noszą nazwę linii/krzywych Tafel'a (rys. 8.21). Przy wartości potencjału $E=E_{kor}$ istnieje stan ustalony. Nie płynie tutaj żaden prąd wypadkowy, lecz następuje stałe wytwarzanie składnika A (np. H_2) i B^+ (korodujący metal). Jest to typowa reakcja elektrochemiczna, w której nie płynie prąd do obwodu zewnętrznego. Przy $E=E_{kor}$ płynie jedynie prąd wewnętrzny i na elektrodach zachodzą reakcje elektrochemiczne.

Można założyć dla uproszczenia, że składowa katodowa reakcji roztwarzania anodowego, oraz składowa anodowa reakcji depolaryzacji katodowej są pomijalne. Wówczas odpowiednio gęstość prądu anodowego i_a i katodowego i_k w funkcji gęstości prądu korozji i_{kor} można zapisać jako {por. wzory (8.17), (8.18)}:



Rys. 8.21. Wykresy kinetyczne dwóch różnych reakcji elektrodowych w układzie półlogarytmicznym

Fig. 8.21. Kinetic plots for two different electrode reactions in semilogarithmic system

$$i_a = i_{kor} \left[\exp \frac{+\alpha_a(E - E_{kor})F}{RT} - \exp \frac{-\alpha_k(E - E_{kor})F}{RT} \right] \quad (8.24)$$

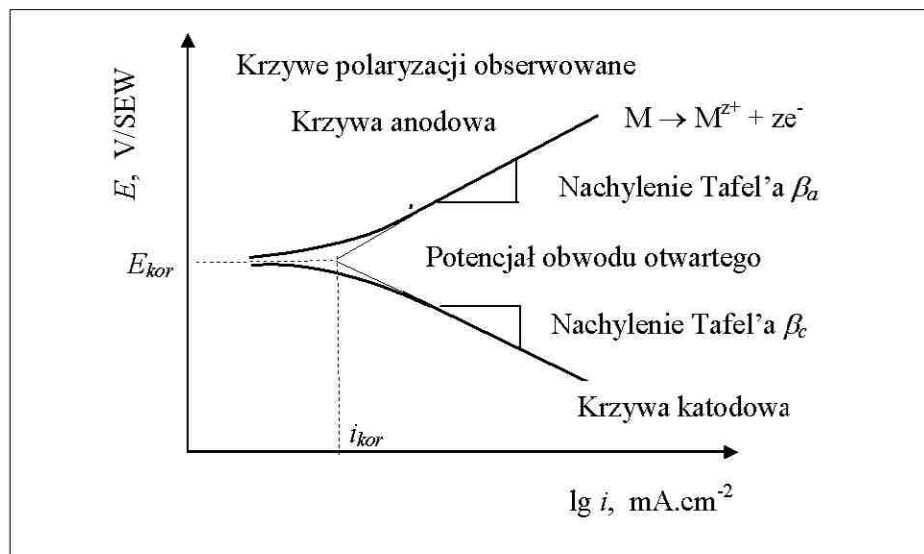
$$i_k = i_{kor} \left[\exp \frac{-\alpha_k(E - E_{kor})F}{RT} - \exp \frac{+\alpha_a(E - E_{kor})F}{RT} \right] \quad (8.25)$$

Można zatem opisać doświadczalny wykres polaryzacji (rys. 8.22) oraz podać prąd korozji

$$I_{kor} = \left(\frac{\Delta I_{app}}{2.3R_p} \right) \left(\frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (8.26)$$

lub gęstość prądu korozji

$$i_{kor} = \left(\frac{1}{2.3R_p} \right) \left(\frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (8.27)$$



Rys. 8.22. Doświadczalny wykres polaryzacji

Fig. 8.22. Experimental polarisation plot

W odróżnieniu od powyższego wykresu (rys. 8.21), w przypadku gdy zanurzone w tym samym roztworze elektrody połączyć przewodnikiem elektronowym, mówi się wówczas o wykresach Evansa-Hoara (rys. 8.23). Wyidealizowany przypadek pokazany na rys. 8.23 jest jedynie w rzeczywistości bardziej złożony, ponieważ poza przepływem elektronów, odbywa się również przewodnictwo jonowe. Występuje zatem spadek napięcia IR , powodujący odchylenie od potencjału korozyjnego E_{kor} na anodzie i katodzie.

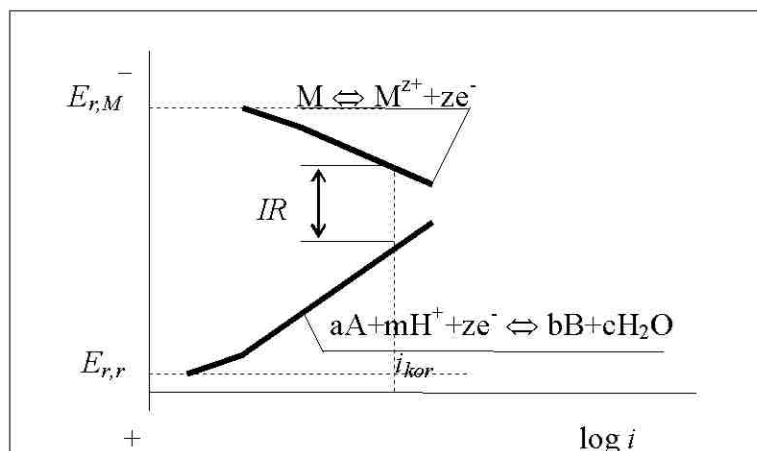
Wiadomo, iż szybkość korozji wylicza się z zależności

$$v_{kor} = i_{kor}/zF, \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}] \quad (8.28)$$

przy czym gęstość prądu korozji

$$i_{kor} = \frac{RT}{F(\alpha_a + \alpha_k)} \left(\frac{\partial}{\partial E} \right)_{i \rightarrow i_{kor}} \quad (8.29)$$

gdzie α jest współczynnikiem przejścia (zob. rozdz. 7.4), natomiast suma $\alpha_a + \alpha_k = n$ wynosi prawdopodobnie [19, 151, 152] od 1 do 4 i przy braku bliższych danych często przyjmuje się ją jako 2.



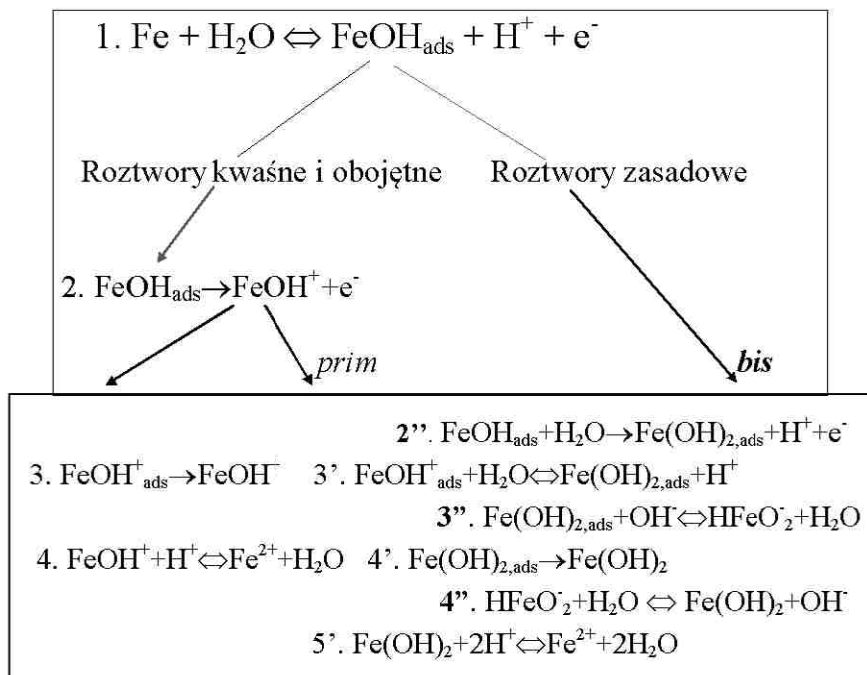
Rys. 8.23. Wykres Evansa-Hoara. Elektrody będące w elektronowym kontakcie zanurzone są w roztworze elektrolitu [19]

Fig. 8.23. Evans-Hoar plot. Electrodes being in electronic contact are immersed in electrolyte solution [19]

Wykresy Evansa-Hoara pozwalają na oszacowanie szybkości korozji i potencjału korozyjnego, który różni się od potencjałów równowagi z wykresów Pourbaix głównie z powodu występującego nadpotencjału. Wielkość zmiany potencjału wynosi nieraz wiele dziesiątych części wolta, przesuwając w ten sposób potencjał korozyjny w inny obszar potencjałów niż wynikałoby to z samej procedury termodynamicznej [215].

8.7. Katalityczny mechanizm roztwarzania żelaza

Ze względu na wyjątkowo duże znaczenie stali w gospodarce narodowej, warto poświęcić więcej uwagi temu materiałowi. Reakcja roztwarzania żelaza (rys. 8.24) jest jedną z najważniejszych w badaniach korozji metali i stopów. W badaniach roztwarzania żelaza, w zależności od pH roztworu zauważono [19], że zasadniczym etapem było wydzielanie cząstek $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$, które działają jako *katalizator*. Opracowano mechanizm roztwarzania żelaza w roztworach kwaśnych, obojętnych i zasadowych a zbiorcze wyniki tych opracowań przedstawiono na rys. 8.24 [19].

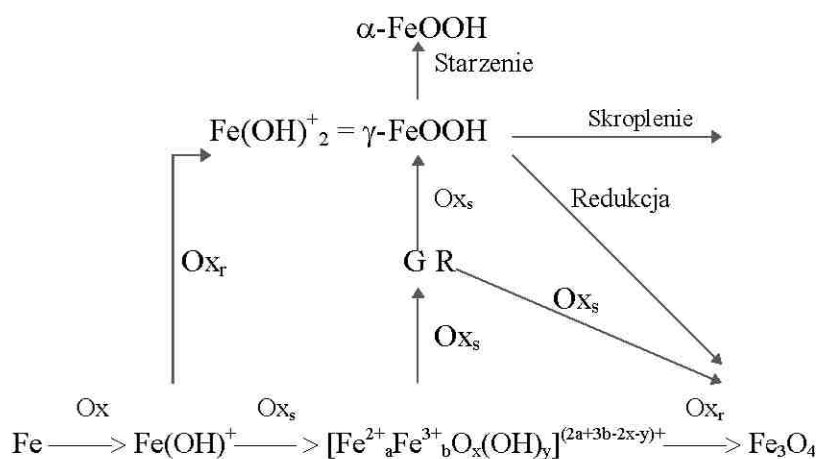


Rys. 8.24. Ogólny schemat roztwarzania żelaza (wg Drazica) [za 19]

Fig. 8.24. General scheme of iron dissolution acc. to Drazic (after 19)

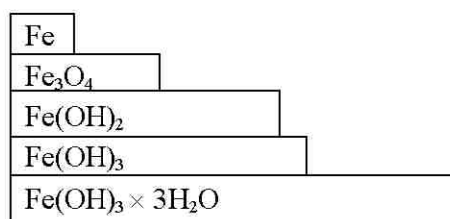
Następnie, w latach sześćdziesiątych XX wieku, Bockris, Despic i Drazic (BDD) wykonali pomiary roztwarzania Fe jak i osadzania Fe^{2+} i wnioskowali na tej podstawie o występowaniu pośredniej cząstki $(\text{FeOH})^+$, która nie działa już jak katalizator.

Podczas roztwarzania żelaza, na powierzchni metalu tworzą się stałe produkty reakcji, co pokazano na rys. 8.25 [19]. Poglądowy schemat ukazujący względną objętość niektórych produktów korozji żelaza w stosunku do objętości pierwiastka pokazano na rys. 8.26.



Rys. 8.25. Wykres tworzenia się stałych produktów korozji żelaza w wodnych roztworach w temperaturze pokojowej: Ox – utlenianie, Ox_s – powolne utlenianie, Ox_r – szybkie utlenianie; GR – rdza zielona, produkt niestabilny tworzący się w czystej wodzie [19]

Fig. 8.25. Solid iron corrosion products formation in aqueous solution at room temperature: Ox – oxidation, Ox_s – slow oxidation, Ox_r – fast oxidation; GR – green rust, a non-stable product formed in pure water [19]



Rys. 8.26. Względna objętość produktów korozji żelaza w stosunku do czystego metalu [19, 175]

Fig. 8.26. Relative volume of iron corrosion products against pure metal [19, 175]

8.8. Korozja żelaza i stali w naturalnej wodzie morskiej

Powszechna obecność mórz i oceanów sprawia, że jednym z najistotniejszych zagadnień w ochronie metali i stopów jest ich zachowanie się w obecności roztworów zbliżonych w składzie do naturalnej wody morskiej (por. Tabli-

ce 8.3, 8.4). Przybliżony skład naturalnej wody morskiej podano w Tablicy 8.3.

Tablica 8.3. Skład syntetycznej wody morskiej, wg [55, 122]

Table 8.3. Synthetic sea water composition [55, 122]

L.p.	Związek chemiczny	Zawartość w 1000 ml H ₂ O [g.dm ⁻³]
1	NaCl	24,53
2	MgCl ₂	5,20
3	Na ₂ SO ₄	4,09
4	CaCl ₂	1,16
5	KCl	0,695
6	NaHCO ₃	0,201
7	KBr	0,101
8	H ₃ BO ₃	0,027
9	SrCl ₂	0,025
10	NaF	0,003
11	Ba(NO ₃) ₂	0,0000994
12	Mn(NO ₃) ₂	0,000034
13	Cu(NO ₃) ₂	0,0000308
14	Zn(NO ₃) ₂	0,0000151
15	Pb(NO ₃) ₂	0,0000066
16	AgNO ₃	0,0000004

Tablica 8.4. Zawartość anionów* w wodzie morskiej w Bałtyku [122]

Table 8.4. Anions content* in Baltic sea water [122]

Składnik	Jednostka	Listopad 2002	Styczeń 2003	Marzec 2003
Siarczany [SO ₄ ²⁻]	mg.dm ⁻³	527,4	570	530
Chlorki [Cl]	mg.dm ⁻³	3540	3580	3800

* Dopuszczalny błąd względny analizy wynosi 5%.

Z badań własnych [117] wynika, że średnie zasolenie wody morskiej w wodach przybrzeżnych Bałtyku w miejscowości Mielno jest następujące:

- (a) w okresie listopada 2002 zasolenie wody morskiej [NaCl] wynosiło około $4,4 \text{ g.dm}^{-3}$
- (b) w okresie stycznia 2003 zasolenie wody morskiej [NaCl] wynosiło około $3,8 \text{ g.dm}^{-3}$
- (c) w okresie marca 2003 zasolenie wody morskiej [NaCl] wynosiło około $5,1 \text{ g.dm}^{-3}$.

Spśród kilkunastu wymienionych w Tablicy 8.3 składników chemicznych, największą rolę odgrywają chlorki oraz siarczany sodu (zob. Tabl. 8.4). Wykres Pourbaix dla żelaza w podanym roztworze wskazuje [188] na to, że zielona rdza (GR), (por. rys. 8.25) jako produkt korozji konstrukcji stalowych w ośrodkach morskich może mieć dwie postaci:

- GR2 o wzorze

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot \text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n jest prawdopodobnie 4), oraz

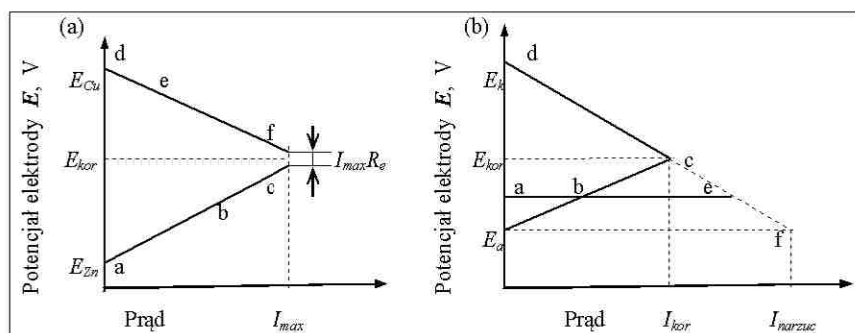
- GR1 o wzorze

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($3 \geq n \geq 2$).

Cały proces korozji żelaza przebiega zatem w następujący sposób: wodorotlenek żelazawy \rightarrow GR1 \rightarrow GR2 \rightarrow α i/lub γ oksywodorotlenki żelaza (dla por. zob. rys. 8.25).

8.9. Ochrona katodowa metali

Zasadę ochrony katodowej metali można wyjaśnić na przykładzie ogniwa miedziowo-cynkowego (rys. 8.27). Jeśli kontynuować polaryzację katody



Rys. 8.27. Wykres polaryzacji ogniwa Cu-Zn (a) oraz zasada ochrony katodowej (b), [225]

Fig. 8.27. Plot of Cu-Zn polarisation cell (a) and cathodic protection principle (b), [225]

przez zwiększenie prądu ponad potencjał korozyjny E_{kor} , wówczas obie elektrody osiągają ten sam potencjał i korozja cynku ustaje. Jest to podstawa ochrony katodowej metali. Warunkiem ochrony jest jednak ciągły przepływ prądu

o wartości większej od I_{kor} wynoszącej $I_{narzucony}$. Jednakże prąd większy od wymaganego $I_{narzucony}$ może być szkodliwy dla metali amfoterycznych albo dla powłok. W praktyce zatem, dla całkowitej ochrony katodowej, $I_{narzucony}$ powinien być zbliżony do wartości teoretycznej, bez przekraczania tej wielkości.

Materiałem olbrzymiej większości instalacji i urządzeń jest konstrukcyjna stal węglowa, a zatem działania ochronne obiektów wykonanych z tych materiałów polegają na obniżeniu/przesunięciu potencjału korodującej konstrukcji.

Metalowy/stalowy obiekt – rurociąg stalowy (rys. 8.28) w najprostszym przypadku chroniony jest protektorem, który ulegając korozji jest dostarczycielem elektronów zabezpieczających chronioną konstrukcję.

W glebie czy w wodzie o wysokiej rezystancji zastosowane napięcie musi być nieco wyższe niż w ośrodku o niskiej oporności. Podobnie, gdy chroniony obiekt ma większe rozmiary, ochrona przez pojedynczą anodę może być niedostateczna. Przyjmuje się [225], że spadek napięcia na chronionym katodowo rurociągu będzie odbywał się wg funkcji wykładniczej, zgodnie z zależnością (8.30):

$$E_x = E_{RA} \exp\left(-x \cdot \sqrt{\frac{2\pi r R_L}{z_R k_R}}\right)$$

(8.30)

gdzie:

R_L – rezystancja rury o promieniu r na jednostkę długości

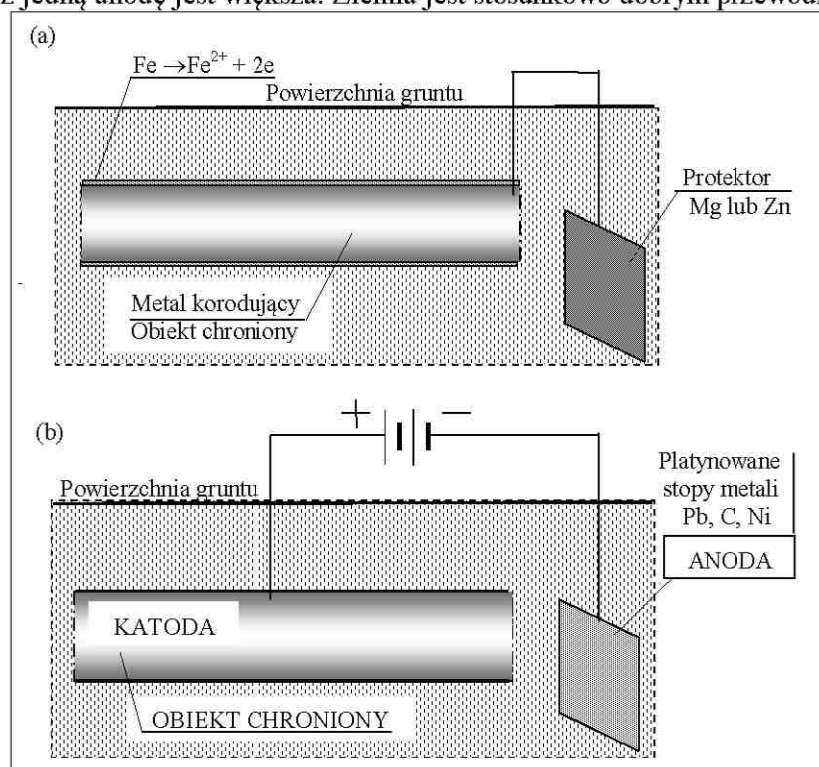
z_R – rezystancja powłoki/pokrycia ochronnego rury na jednostkę powierzchni

k_R – stała.

Ze wzoru (8.30) wynika, że dla warunków granicznych, na nieskończenie długiej rurze ($x = \infty$) napięcie spadnie do zera ($E_x = 0$), natomiast w punkcie $x = 0$, potencjał będzie potencjałem źródła $E_x = E_{RA}$.

Rozkład gęstości prądu ochronnego na rurociągu z izolacją jest zwykle dużo lepszy niż na powierzchni nie izolowanej. Także prąd całkowity i wyma-

gana liczba anod jest mniejsza, a całkowita długość zabezpieczonego rurociągu przez jedną anodę jest większa. Ziemia jest stosunkowo dobrym przewodni-



Rys. 8.28. Zasada ochrony protektorowej (a) oraz katodowej (b) po podłączeniu źródła prądu, wg [128]

Fig. 8.28. Principle of protector (a) and cathodic protection (b) after connecting with a current source [128]

kiem elektrycznym, a rezystywność zlokalizowana jest głównie w okolicy rurociągu. Jedna anoda Mg może zabezpieczyć nawet do 8 km pokrytego izolacją rurociągu. Długość chronionej rury bez izolacji spada do zaledwie kilkunastu-kilkudziesięciu metrów [128, 225].

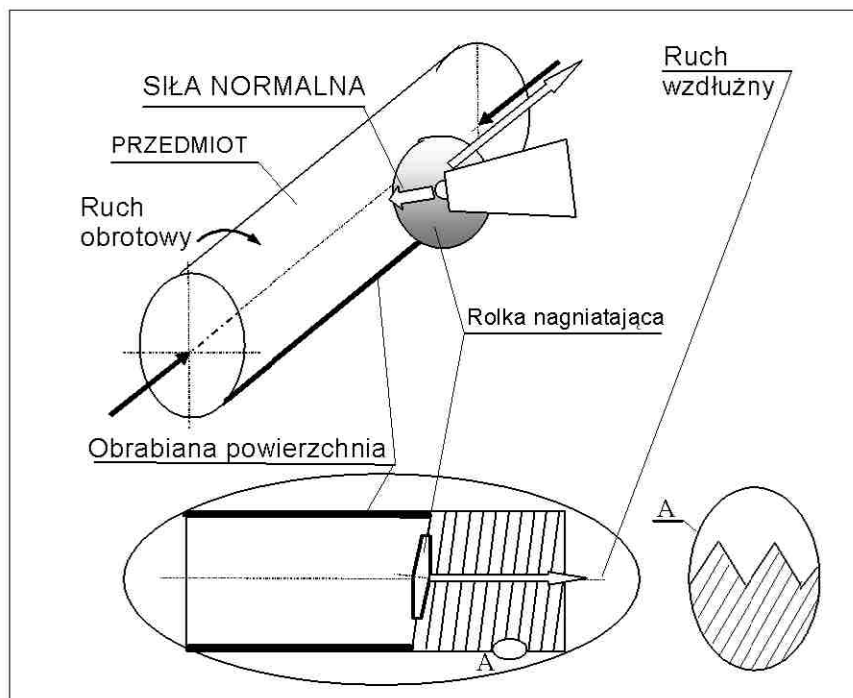
Bardzo staranne wykonanie izolacji obiektu chronionego – rurociągu pozwala nawet na 10-krotne obniżenie prądu ochronnego, szczególnie w początkowym okresie eksploatacji. Współczesne techniki ochrony obiektów narażonych na korozję elektrochemiczną, w tym dodatkowo na działanie prądów błędzących są bardzo rozbudowane. Dla zwiększenia efektywności ochrony

i przeciwdziałania ewentualnym uszkodzeniom korozyjnym wprowadza się coraz częściej monitorowanie chronionego obiektu [225].

8.10. Wpływ obróbek wykończająco-wzmacniających

Badania własne [77, 115, 118, 120, 121, 125, 127, 132-137, 141] dowodzą, że odporność korozyjna, nawet zwykłych stali węglowych bez zabezpieczeń powłokami ochronnymi, zależy od stanu warstwy wierzchniej przedmiotu. Dotyczy to głównie obróbek mechanicznych, ściernych, wzmacniających, czy też obróbek cieplno-chemicznych (zob. rozdziały 8.3.2, 8.3.3). Szczególnie dobre efekty uzyskuje się po nagniataniu przedmiotów o zdefiniowanej stereometrii powierzchni [123-125]. Proces nagniatania można przeprowadzić

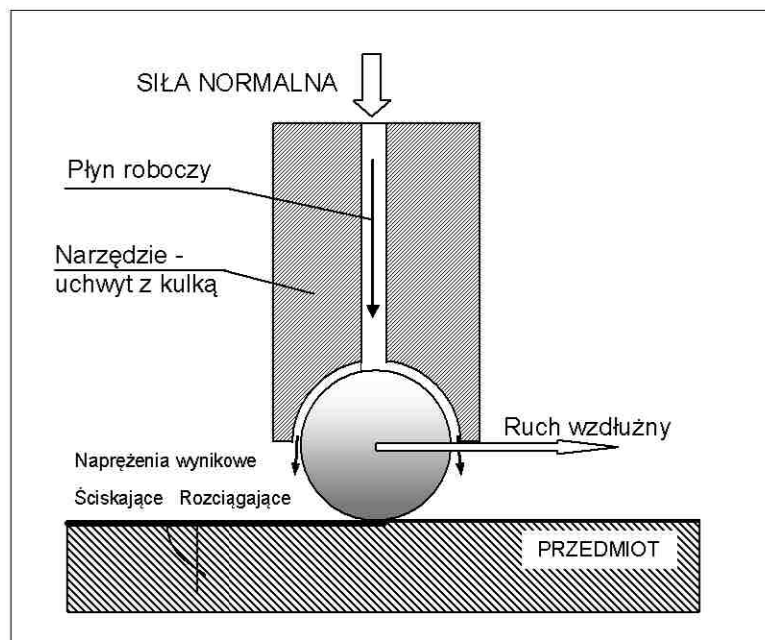
z użyciem rolki nagniatającej (rys. 8.29) dla obróbki powierzchni walcowych, lub z użyciem przyrządu kulkowego (rys. 8.30) w przypadku obróbki powierzchni płaskich albo płatów (np. łopatki turbin) [127].



Rys. 8.29. Schemat stanowiska do nagniatania z użyciem rolki

Fig. 8.29. Scheme of set-up for roller burnishing

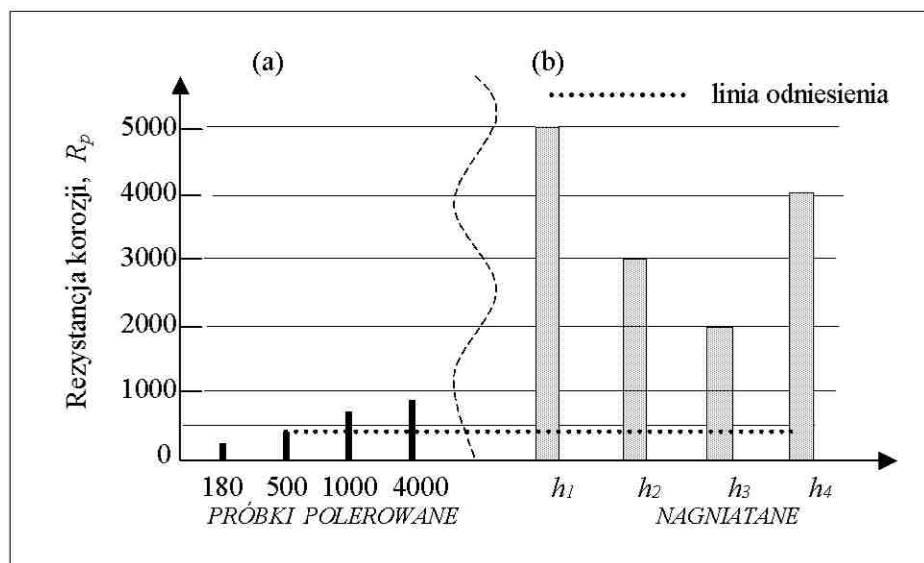
Urządzenie z kulką wykorzystywano dotychczas raczej do usuwania śladów korozji i polepszania odporności na uderzenia (FOD - *Foreign Object Damage*) niż poprawie odporności na korozję. W tym drugim przypadku obowiązuje również odpowiednia stereometria powierzchni przed nagniataniem.



Rys. 8.30. Schemat stanowiska do nagniatania płyt z użyciem narzędzia kulkowego
Fig. 8.30. Set-up scheme for ball burnishing of panels and aerofoils

W badaniach rozpoczętych przed kilku laty w Katedrze Elektrochemii i Technologii Powierzchni Politechniki Koszalińskiej, wspartych częściowo przez pracowników Wydziału Inżynierii Chemicznej *Instituto Superior Técnico Lisboa*, zbadano korozyjne zachowanie się stali węglowej po obróbkach wykończająco-wzmacniających (polerowanie ściernie, nagniatanie rolką – rys. 8.29). Wyniki dotychczas przeprowadzonych badań wskazują (rys. 8.31), że wbrew wielu niesłusznym poglądom, można tak przygotować powierzchnię przedmiotu przez nagniatanie, że odporność korozyjna po nagniataniu wzrasta kilkanaście razy w stosunku do powierzchni nienagniatanej. Podkreślić należy, że badania zasadnicze prowadzono z użyciem metody EIS (*Electrochemical*

Impedance Spectroscopy). Wyniki badań zostały w pełni potwierdzone metodami wizualną i grawimetryczną. Co więcej, nawet najlepiej wypolerowana



Rys. 8.31. Porównanie odporności korozyjnej stali 45 dokonane na próbkach:

- (a) po polerowaniu wodnym papierem ściernym z rosnącą gradacją ziarna
- (b) po nagniataniu (badania wstępne, $h_1 < h_2 < h_3 < h_4$), h_i – wielkość zgniotu

Fig. 8.31. Comparison of corrosion resistance of C45 steel studied on samples:

- (a) after sample surface polishing with water emery paper of increasing grit size
- (b) after roller burnishing ($h_1 < h_2 < h_3 < h_4$), h_i – magnitude of burnish

powierzchnia jest mniej odporna na korozję, niż powierzchnia po nagniataniu (rys. 8.31).

- **Spawanie**

Z punktu widzenia korozji, spawanie jest szczególnie kłopotliwą operacją. Proces ten związany jest z miejscowym nagrzewaniem materiału i może prowadzić do przemian fazowych i tworzenia się wydzielen wtórnych. Może on też wprowadzać naprężenia spawalnicze.

8.11. Pasywność

Pasywność jest cechą metalu/stopy odznaczającą się znacznym spadkiem szybkości korozji w określonym ośrodku korozyjnym. W szeregu elektroche-

micznym metal pasywujący się jest to taki metal w stanie aktywnym, na którego powierzchni wytwarza się określona warstewka zwana „pasywną”.

Efektym tego jest znaczne spowolnienie procesu korozyjnego metalu a praktycznie często jego zahamowanie. Pasywności podlega wiele metali i stopów, takich jak aluminium, chrom, tytan, czy stale kwasoodporne. Należy podkreślić, że pasywacja jest związana ze środowiskiem utleniającym, które powoduje powstanie warstewek ochronnych. Metal pasywujący się w jednym ośrodku, nie musi się pasywować w innym. Przykładem może być żelazo, które pasywuje się w roztworach chromianów lub azotynów a także, przy polaryzacji anodowej przy dostatecznie wysokich gęstościach prądu, w kwasie siarkowym. Zestawienie wybranych metali i stopów, na których pod wpływem środowiska pasywującego tworzy się naturalna warstewka ochronna podano w Tablicy 8.5.

Tablica 8.5. Warstwy pasywne na metalach i stopach [128, 175]

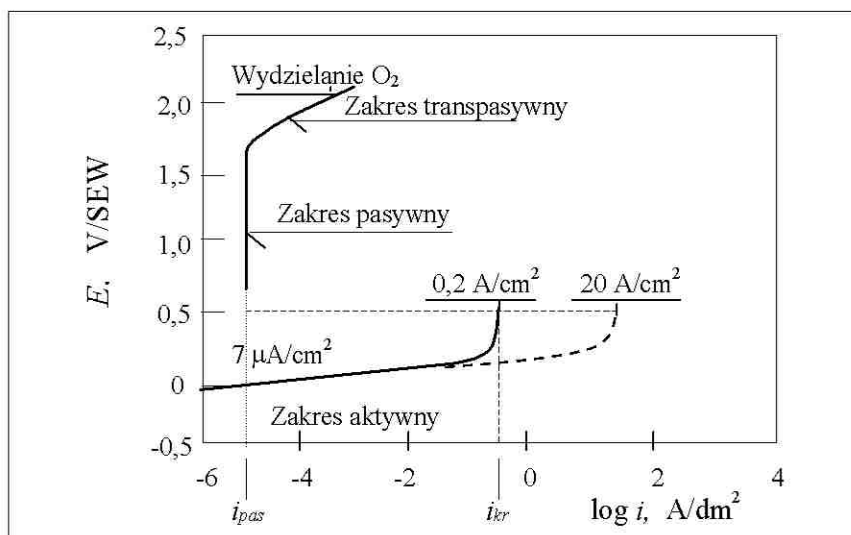
Table 8.5. Passive layers on metals and alloys [128, 175]

Lp.	Metal lub stop	Ośrodek pasywujący	Naturalna warstwa ochronna
1	Żelazo lub stal	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Kwasy utleniające ▶ Środowiska zasadowe (np. zaprawa cementowa) 	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
2	Powłoka Cr, stale kwasoodporne	Większość środowisk poza redukującymi lub zanieczyszczeniami	Cr_2O_3
3	Aluminium, jego stopy	Większość środowisk naturalnych bez zanieczyszczeń	Al_2O_3
4	Zn i powłoki cynkowe na stali	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Środowisko atmosferyczne obojętne ▶ Woda zwykła ▶ Zaprawa cementowa 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Zasadowy węglan cynku ▶ Uwodniony węglan cynku ▶ Hydrocynkan wapnia
5	Ołów	Kwas siarkowy i sole siarki	PbSO_4
6	Miedź	Ośrodki obojętne i zasadowe bez zanieczyszczeń (amoniakiem)	CuO
7	Tytan	Większość ośrodków, bez roztworów stężonych	TiO_2 (rutyl)

Istnieje podział pasywności na chemiczną i mechaniczną [225]. Pierwsza z nich dotyczy metali przejściowych, takich jak platynowce, żelazowce, Cr, Mo, W, Ti, Zr, oraz kilka metali nie należących do tej grupy. W przypadku pasywności chemicznej powstała na powierzchni metalu cienka, niewidoczna, spoista i półprzewodząca warstewka tlenku powoduje silne przesunięcie potencjału elektrodowego w kierunku dodatnim (od 0,5 do 2 V). Pasywność mechaniczna może wystąpić na niemal wszystkich metalach, o ile środowisko i warunki sprzyjają wytrącaniu się na powierzchni metalu soli stałych. Przyczyną znacznego obniżenia szybkości korozji jest obecność stosunkowo grubej warstewki soli. Przykładami tego rodzaju pasywacji może być zachowanie się ołowiu w kwasie siarkowym, magnezu w wodzie, lub srebra w roztworze chlorków. Ze względu na trudność z rozróżnieniem obu rodzajów pasywności, w licznych opracowaniach nie wymienia się takiego podziału.

8.11.1. Pasywność żelaza

Metale poddające się pasywacji, takie jak np. żelazo w $0,5M H_2SO_4$, mają charakterystyczny przebieg krzywej polaryzacji anodowej (rys. 8.32). Krzywa potencjostatyczna

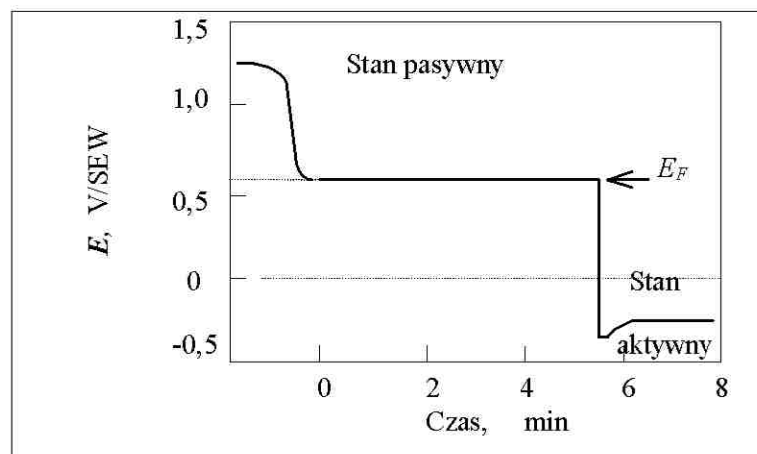


Rys. 8.32. Potencjostatyczna krzywa polaryzacji anodowej żelaza w $0,5M H_2SO_4$ [225]

Fig. 8.32. Potentiostatic anodic polarisation curve for iron in $0.5M H_2SO_4$ [225]

polaryzacji (rys. 8.32) daje znacznie więcej informacji niż galwanostatyczna krzywa polaryzacji anodowej [63, 128]. Przy braku prądu zewnętrznego ustala się równowagowy potencjał korozji. Jeżeli potencjał elektrody wzrasta, zewnętrzny prąd anodowy przepływa od próbki do roztworu i odpowiednio wzrasta szybkość korozji próbki. Przy potencjale około +250 mV gęstość prądu osiąga graniczną wartość $\sim 20 \text{ A/dm}^2$ (wyższą przy mieszaniu lub obniżeniu pH środowiska), która utrzymuje się do wartości potencjału około +600 mV, co odpowiada stanowi równowagowemu usuwania produktu korozji FeSO_4 wskutek dyfuzji. Pozostająca w kontakcie z elektrodą dyfuzyjna warstwa graniczna zawiera nasycony roztwór FeSO_4 , z której wytrąca się nieprzewodząca, porowata warstwa stałego FeSO_4 .

Przy dalszym wzroście potencjału osadza się tlenek żelaza na wyższym stopniu utlenienia w postaci cienkiej, nieporowatej pasywującej warstewki. Temu osadzaniu towarzyszy nagły, bardzo znaczny spadek prądu korozyjnego o około 10^6 razy, odpowiadający gęstości prądu pasywacji $i_{pas} \approx 7 \mu\text{A/cm}^2$ dla warunków $0,5M \text{ H}_2\text{SO}_4$ (rys. 8.33). Podczas pasywacji ograniczona zostaje prędkość



Rys. 8.33. Zanikanie pasywności żelaza w $0,5M \text{ H}_2\text{SO}_4$ oraz potencjał Flade'go E_F [19, 225]

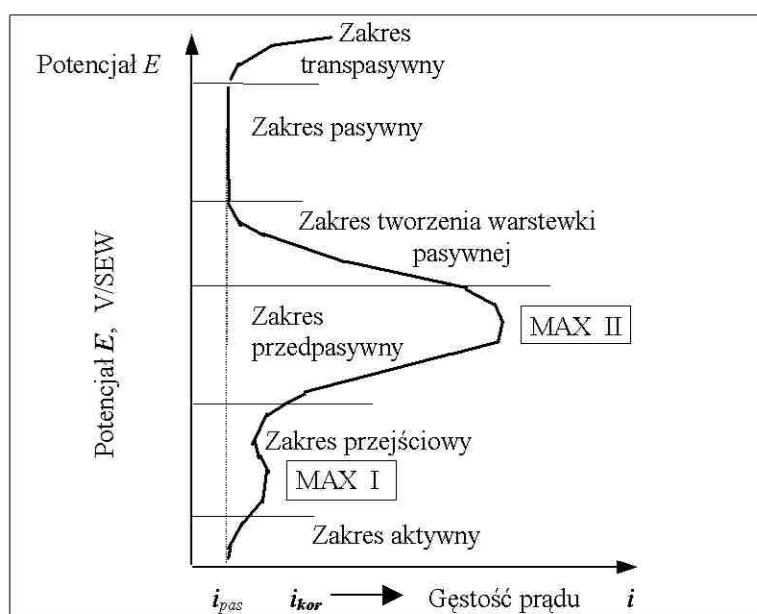
Fig. 8.33. Decay of iron passivation in $0.5M \text{ H}_2\text{SO}_4$ and Flade E_F potential [19, 225]

przenoszenia jonów metalu przez pasywną warstewkę tlenku i przy dalszym wzroście potencjału anodowego natężenie/gęstość prądu pozostaje na stałym poziomie aż do osiągnięcia potencjału elektrodowego równowagi tlenu. Wy-

dzielanie tlenu następuje jednak dopiero po przekroczeniu nadpotencjału tlenu. Rzeczywista krytyczna gęstość prądu, przy której osiąga się stan pasywny żelaza pod nieobecność nieprzewodzącej warstewki produktów reakcji, wynosi około $20 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ten obszar gwałtownego wzrostu gęstości prądu nazywa się obszarem przepasywowania. Od tego momentu prąd zużywany jest głównie na wydzielanie tlenu z wody.

Po przerwaniu przepływu prądu anodowego stan pasywny dość szybko zanika w sposób pokazany na rys. 8.33. Potencjał zmienia się najpierw szybko do wartości E jeszcze dodatnich, a następnie zmienia się powoli w ciągu sekund lub minut. W końcu potencjał ustala się na poziomie standardowego potencjału aktywnego żelaza.

Na rys. 8.34 przedstawiono zachowanie się żelaza w szerokim zakresie polaryzacji i - E . Krzywa przedstawia dwa maksima prądowe oraz poszczególne zakresy stanu powierzchni



Rys. 8.34. Krzywa polaryzacji anodowej roztwarzania żelaza w roztworach kwaśnych w zakresie aktywnych i pasywnych stanów metalu [128]

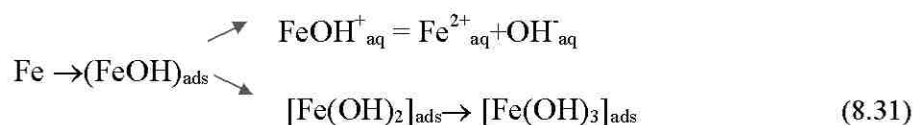
Fig. 8.34. Anodic polarisation curve for iron dissolution in acidic solutions along active and passive states of metal [128]

żelaza, od aktywnego, poprzez stan przejściowy, przedpasywny i tworzenia się pasywnej warstewki produktów reakcji, stan pasywny, oraz zakres transpasywny. Ostatni z wymienionych zakresów potencjałów wykorzystywany jest często przy polerowaniu elektrolitycznym stali.

8.11.2. Mechanizm i produkty pasywacji żelaza

Metodą spektroskopii impedancyjnej EIS (zob. rozdz. 10 niniejszej pracy) można zaobserwować [147], że w przypadku aktywnego roztwarzania żelaza występują dwa półokręgi w płaszczyźnie impedancji zespolonej na wykresie Nyquista, pierwszy – przy niskich częstotliwościach ($\omega \rightarrow 0$), natomiast półokrąg drugi – przy wysokich częstotliwościach ($\omega \rightarrow \infty$). Indukcyjna i pojemnościowa impedancja przy niskich częstotliwościach jest przypisywana tworzeniu pośredniego $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ w mechanizmie korozyjnym żelaza [19].

Przy potencjałach odpowiadających pasywacji, Z spada, co odpowiada półokręgowi wysokoczęstotliwościowemu 1 (ładowanie warstwy podwójnej), lub półokręgowi niskoczęstotliwościowemu 3 (dyfuzja konwekcyjna przy wysokich gęstościach prądu). Uważa się, że rozpuszczanie i pasywacja żelaza w kwasach przebiega następująco:



gdzie $[\text{Fe(OH)}_2]_{\text{ads}}$ jest cząstką pasywującą, a $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ jest adsorbatem pośrednim dla aktywnego roztwarzania jak i pasywacji.

8.11.3. Pasywatory a potencjał Flade'go

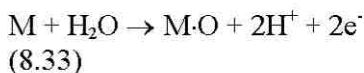
Potencjał Flade'go, który można wyznaczyć w przypadku żelaza pasywując go w stężonym kwasie azotowym jak i poprzez polaryzację anodową w kwasie siarkowym (zob. rys. 8.33) wskazuje, że warstewka pasywna jest zasadniczo jednakowa w obu przypadkach. Pasywatorami żelaza mogą być także chromiany (CrO_4^{2-}), azotyny (NO_2^-), molibdeniany (MoO_4^{2-}), wolframiany (WO_4^{2-}), żelaziany (FeO_4^{2-}), oraz nadtechnetany (TcO_4^-). Interesującym jest, że w każdym przypadku potencjał Flade'go jest podobny i wynosi dla żelaza {por. wzór (5.13)}

$$E_{F-Fe} = -0,63 + 0,059 \text{ pH} \quad [\text{V/SEW}]$$

lub ogólnie

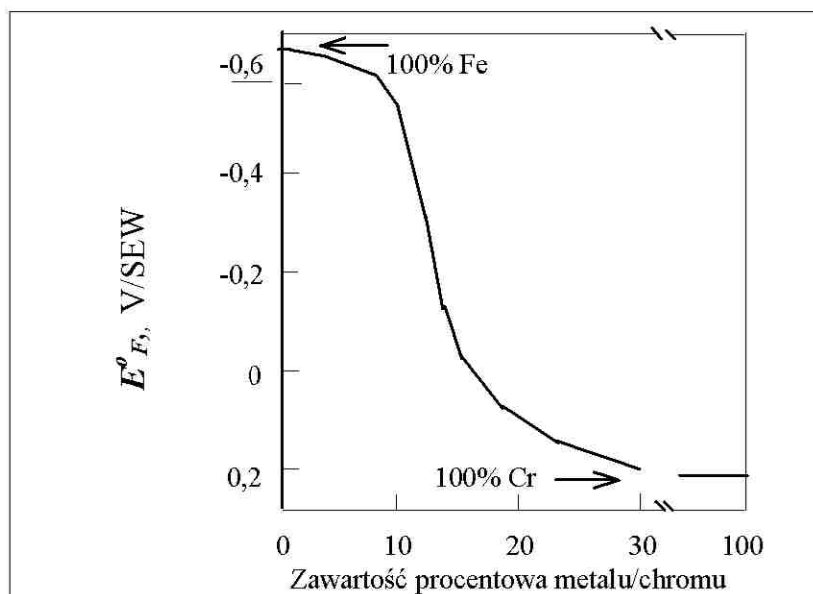
$$E_F = E_F^{\circ} + 0,059 \text{ pH} \quad (8.32)$$

Duża stabilność termodynamiczna stanu pasywnego umożliwia określenie potencjału Flade'go (zob. rys. 8.33). Przy pasywacji anodowej metalu:



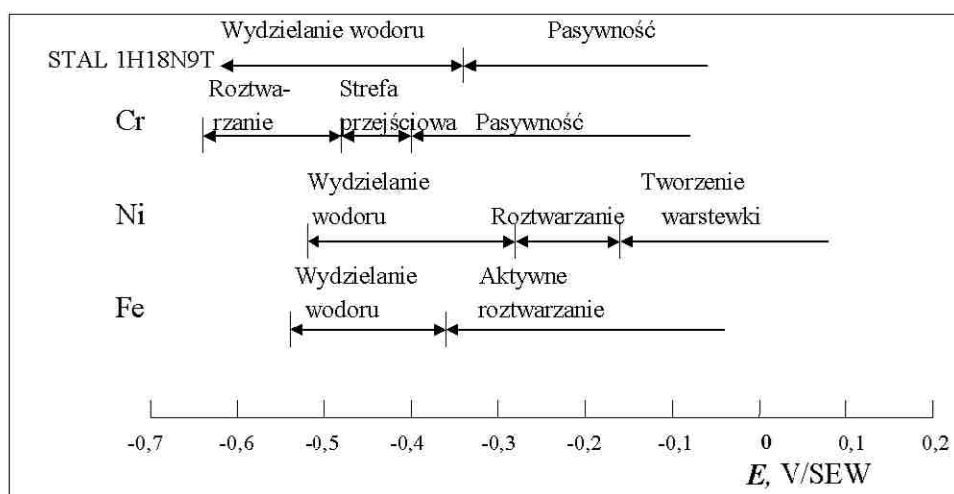
przy czym potencjał utleniania dla danego E_F i M·O odnosi się do tlenu w warstewce pasywnej na metalu M niezależnie od składu i struktury tej warstewki. Ilość tego tlenu, który bierze udział w reakcji z metalem M nie ma wpływu na rozważaną zależność (8.32).

Ujemna wartość potencjału Flade'go (rys. 8.35) dla żelaza ($E_{F\text{Fe}}^{\circ} = -0,63 \text{ V}$) wskazuje na tendencję do zanikania pasywnej warstewki, podczas gdy obserwowana pozytywna wartość ($E_{F\text{Cr}}^{\circ} = +0,2 \text{ V}$) dla chromu (zob.rys. 8.34) świadczyć może o znacznie korzystniejszych warunkach tworzenia warstewki pasywnej jak i jej utrzymania (stabilność pasywności). Wartość standardowego potencjału Flade'go dla niklu wynosi $E_{F\text{Ni}}^{\circ} = -0,2 \text{ V}$, co tłumaczy konieczność zabezpieczania powłok niklowych warstewką chromu.



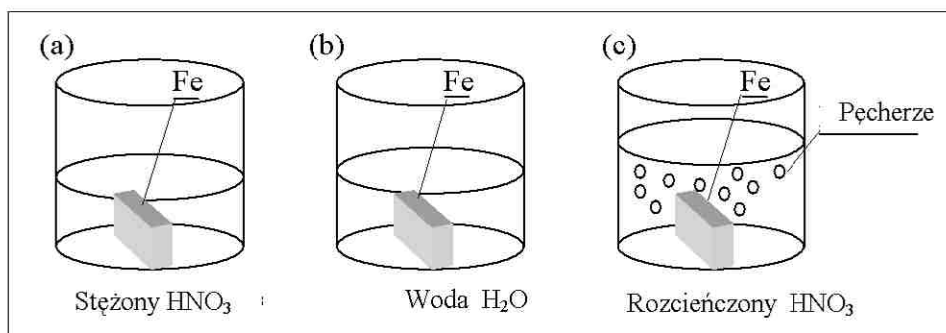
Rys. 8.35. Standardowe potencjały Flade'go dla stopów Fe-Cr [225]**Fig. 8.35.** Standard Flade potentials for Fe-Cr alloys [225]

Wiadomo, że właściwości pasywujące posiadają takie metale jak Al, Ni, Cr w dość szerokim zakresie pH środowiska, oraz Fe w mocnych utleniaczach. Zjawisko to wykorzystano do wytwarzania stali nierdzewnych przez dodanie do żelaza takich pierwiastków stopowych jak Ni, Cr, V, Ti, itp. Zgodnie z wykresem (rys.8.35), stale typu 1H18N9T pasywują się w szerokim zakresie potencjałów (rys. 8.36). Jak wykazały badania, zakres pasywności stali kwasoodpornych jest tylko nieco mniejszy niż zakres pasywności samego chromu, co decyduje o tym, że stale te znalazły powszechne zastosowanie w wielu środowiskach korozyjnych.

**Rys. 8.36.** Zakresy korozyjnego zachowania się stali kwasoodpornej i jej głównych składników stopowych, wg [128, 190]**Fig. 8.36.** Corrosion behaviour of stainless steel and of its main alloying components [128, 190]

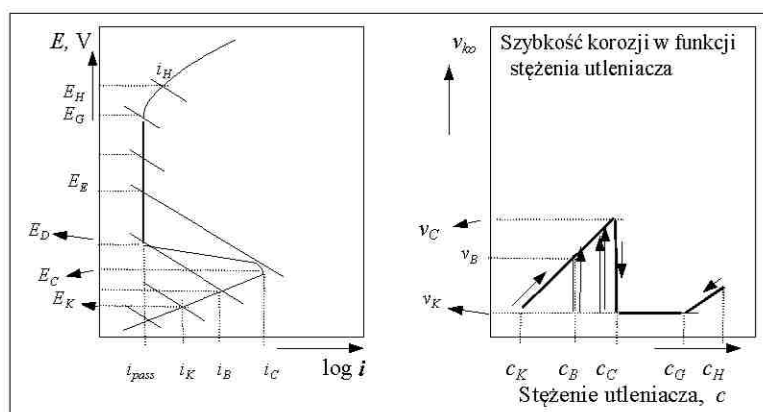
8.11.4. Stan pasywny metali

Faraday zaobserwował, że żelazo pasywuje się w stężonym kwasie azotowym (rys. 8.37), natomiast ulega korozji wraz z rozcieńczeniem kwasu wodą.



Rys. 8.37. Obserwacja Faradaya pasywacji żelaza w stężonym kwasie azotowym [128]
Fig. 8.37. Faraday's observation of iron oxidation in concentrated nitric acid [128]

Wpływ stężenia utleniacza na pasywację metalu przedstawia rys. 8.38, gdzie v_{kor} jest szybkością korozji, c_K początkowym stężeniem utleniacza przy odpowiednich wielkościach potencjału E_K , gęstości prądu i_K i szybkości korozji v_K . Potem następuje stały wzrost stężenia od c_K do c_C i odpowiadające mu wartości potencjału, prądu i szybkości korozji aż do potencjału krytycznego E_C gdzie prąd korozji maleje do wartości i_{pas} . Dalszy wzrost stężenia utleniacza powoduje wzrost potencjału, ale nie prądu, z kolei potencjał rośnie do wartości E_H dając w wyniku wzrost gęstości prądu i_H (stan transpasywny). Przy wzroście stężenia utleniacza metal znów osiąga stan pasywny odpowiadający $c_B < c_C$; poniżej tej wartości metal ponownie staje się aktywny.



Rys. 8.38. Wpływ stężenia utleniacza na zachowanie metalu (objaśnienia symboli – w tekście) [128]

Fig. 8.38. Effect of oxidant concentration on metal behaviour (symbol explanation in the text) [128]

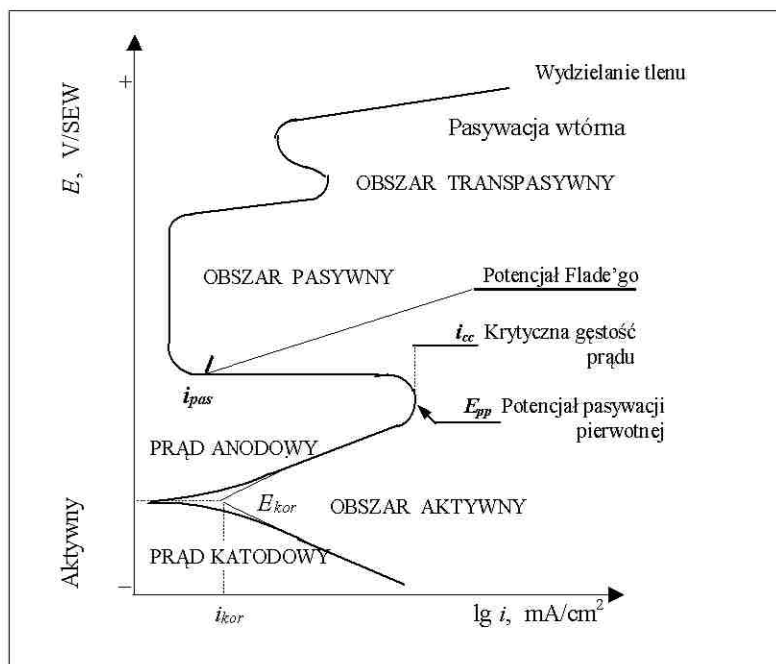
Z rys. 8.38 widać, że są 2 zakresy stanu pasywnego:

- stan od E_E do E_G lub c_C do c_G zwany jest zakresem trwałej pasywności (i odpowiada stężonemu HNO_3 z doświadczenia Faraday'a – rys. 8.37); uszkodzenie mechaniczne powierzchni próbki powoduje odbudowanie stanu pasywnego,
- w przypadku zmniejszenia stężenia utleniacza (przypadek rozcieńczonego HNO_3 z rys. 8.37) stan pasywny jest mniej trwały (E_E do E_D lub c_C do c_B); pasywność zanika a następuje przejście powierzchni metalu do stanu aktywnego. Z rys. 8.38 wynika, że niezbędne jest pewne krytyczne stężenie c_C utleniacza aby spasywować powierzchnię metalu, podczas gdy niższe stężenie utleniacza wystarcza aby utrzymać istniejący już stan pasywny! Ryzykowne jest zatem utrzymywanie powierzchni metalu przy potencjałach w zakresie od E_E do E_D lub stężeniach c_C do c_B ponieważ uszkodzenie powierzchni powoduje przejście metalu w stan aktywny (może wystąpić korozja lokalna).

8.11.5. Korozja a pasywacja

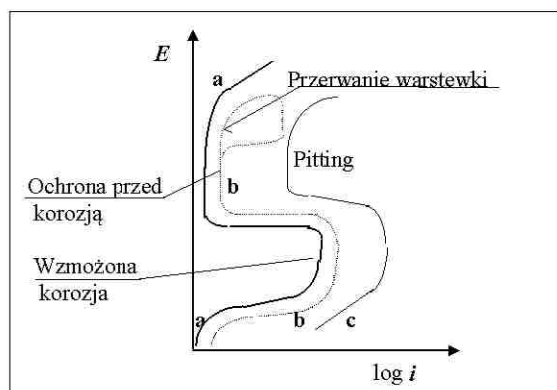
Hipotetyczny wykres polaryzacji anodowej i katodowej w szerokim zakresie potencjałów dla materiału wykazującego zachowanie pasywne pokazano na rys. 8.39. Zaznaczono na niej także potencjał Flade'go oraz odpowiednio zakresy wzmożonej korozji i pasywacji. W zakresie pasywnym metal pokrywa się szczelną przylegającą warstewką produktów reakcji, o grubości 1-15 nm. Jeżeli w danym środowisku pojawiają się jony depasywatora, np. Cl^- , wówczas w zależności od stężenia tych jonów, efekt pasywacji może zostać znacznie ograniczony (rys. 8.40).

Czy i jak szybko występuje spasywowanie powierzchni zależy zarówno od metalu/stopu jak i otaczającego roztworu. Nawet jeśli wystąpi pasywacja, należy liczyć się z możliwością powstania *pittingu* czyli pojedynczej punktowej korozji, prowadząc w efekcie do zniszczenia warstewki pasywnej. Powszechnie można zetknąć się z tym zjawiskiem w ośrodkach zawierających jony chlorkowe. Lokalnie powstają wówczas punktowe miejsca o zmniejszonym pH, prowadząc do roztworzenia warstewki pasywnej (rys. 8.40 c) i w konsekwencji do korozji szczelinowej, gdzie coraz szybciej roztwarzany jest metal podłoża (korozja autokatalityczna).



Rys. 8.39. Hipotetyczny wykres polaryzacji anodowej i katodowej dla materiału wykazującego zachowanie pasywne [7]

Fig. 8.39. Hypothetic anodic and cathodic polarisation curve for a material showing passive behaviour [7]

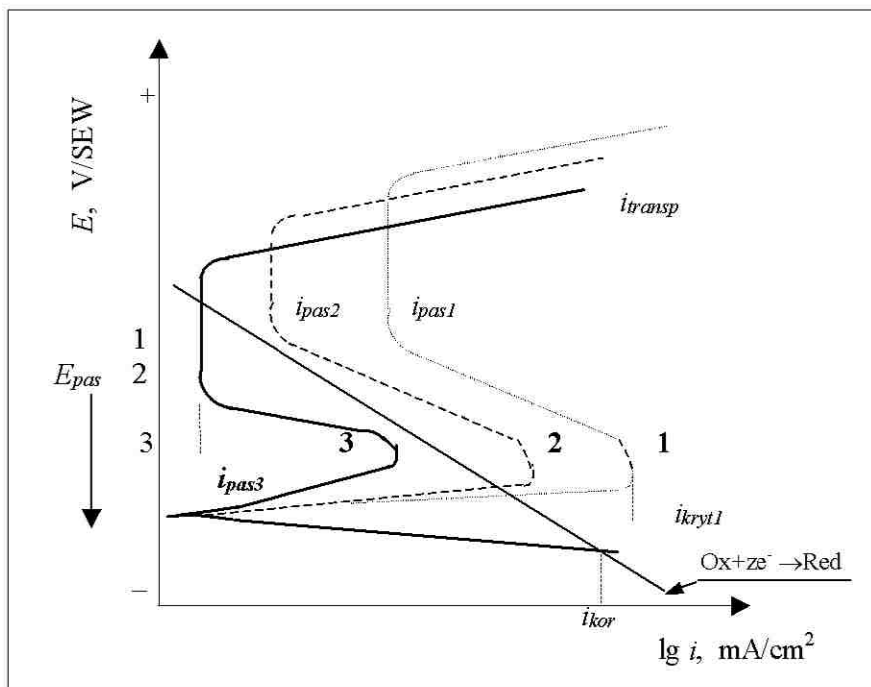


Rys. 8.40. Korozja niklu w środowisku kwaśnym zawierającym jony chlorku o stężeniu: a – 0, b – $10^{-2}M$, c – $10^{-1}M$, wg [185]

Fig. 8.40. Nickel corrosion in acidic environment containing chloride ions of concentration: a – 0, b – $10^{-2}M$, c – $10^{-1}M$, acc. to [185]

8.11.6. Wpływ dodatków stopowych na odporność korozyjną stali

Zawartość pierwiastków stopowych zasadniczo wpływa na odporność korozyjną stali (rys. 8.41), zmniejszając gęstość prądu korozji. Wzrost szlachetności stali można zatem zapisać jako $(i_{kor})_{metal} > (i_{kor})_{stopu}$. Jest to związane z tworzeniem się warstewki ochronnej.



Rys. 8.41. Schemat polaryzacji stali kwasoodpornej zawierającej różne zawartości chromu: 1 – 3% Cr, 2 – 10% Cr, 3 – 14% Cr. Na wykresie podano także krzywą dla reakcji katodowej $Ox+ze^- \rightarrow Red$ [194]

Fig. 8.41. Scheme of polarisation of a stainless steel of different chromium contents: 1 – 3% Cr, 2 – 10% Cr, 3 – 14% Cr. Curve for cathodic reaction $Ox+ze^- \rightarrow Red$ is also presented [194]

Dodatek wybranych składników stopowych może często polepszyć zdolności ochronne wytworzonych warstewek tlenków na powierzchni stopu. Można to pokazać na przykładzie dodatku chromu do żelaza, który w sposób znaczący poprawia odporność korozyjną stali na kwasy (rys. 8.41).

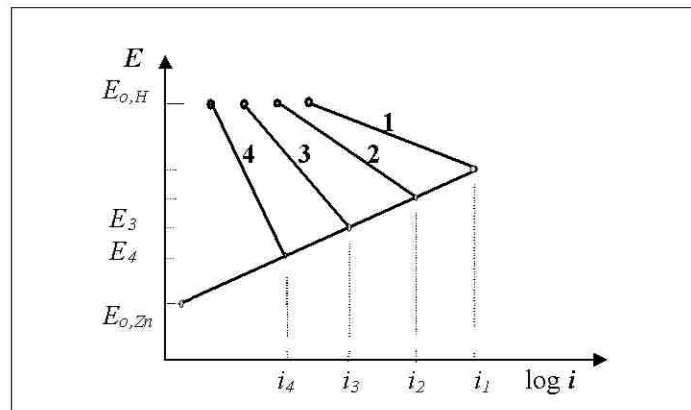
8.12. Korozja z depolaryzacją wodorową

Dla wystąpienia zjawiska korozji potrzebny jest nie tylko metal, który w wyniku procesu anodowego przechodzi do roztworu, lecz również środowisko korozyjne, które ulegając redukcji podtrzymuje proces katodowy. Te procesy katodowe mogą objawiać się wydzielaniem wodoru, redukcją tlenu, redukcją utleniających jonów metalu (np. jony z rdzy spełniające rolę przenośników tlenu), wydzielania szlachetniejszych metali z ich jonów (np. Cu z Cu^{2+} na Fe lub Al), lub redukcją utleniających kwasów (np. HNO_3) i anionów (np. NO_3^- , itp.).

Korozja z depolaryzacją wodorową zachodzi głównie w kwasach, a w przypadku niektórych metali – również w roztworach silnie alkalicznych. Wydzielanie wodoru zachodzi także w środowiskach obojętnych na wtrąceniach siarczkowych w stali, co prowadzi do korozji lokalnej (*pitting*) [151].

Korozję metali w środowiskach kwaśnych charakteryzuje, zarówno w procesie katodowym jak i anodowym, występowanie polaryzacji aktywacyjnej. Cynk jest przykładem metalu, który charakteryzuje się małą polaryzacją aktywacyjną roztwarzania a bardzo wysokim nadpotencjałem wydzielanego na nim wodoru (zob. Tabl. 7.3). Cynk zanieczyszczony dodatkami metali o niższym nadpotencjale wydzielanego wodoru, np. Cu lub Fe, charakteryzuje się niższą polaryzacją a tym samym zwiększoną szybkością korozji. Zmienia się nie tylko polaryzacja ale również gęstość prądu wymiany i_0 . Duża gęstość prądu wymiany odpowiada niskiej polaryzacji aktywacyjnej.

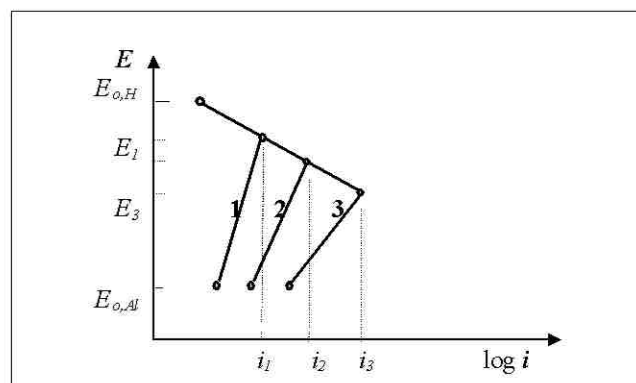
Szybkość roztwarzania się cynku w kwasach zmienia się nawet tysiąc razy w zależności od ilości i rodzaju zanieczyszczeń w metalu. Przy pomiarach potencjału roztwarzania cynku (rys. 8.42) można stwierdzić, że mniejszej szybkości korozji odpowiada bardziej ujemny potencjał korozji. Gdy roztwarzanie cynku jest hamowane przez dodatki metali a nie przez wydzielanie wodoru, to potencjał cynku przesuwają się w kierunku dodatnim przy równoczesnym spadku szybkości korozji. Szybkość roztwarzania cynku zależy zatem od procesu katodowego [155, 190].



Rys. 8.42. Roztworzenie się cynku w kwasie; kontrola katodowa: $E_{o,H}$ – nadpotencjał wodoru, E_1, \dots, E_4 – potencjały korozji, i_1, \dots, i_4 – gęstości prądu korozji, w przypadku cynku zanieczyszczonego 1 – Fe, 2 – Cu, 3 – bez zanieczyszczeń, 4 – Hg [179]

Fig. 8.42. Dissolution of zinc in an acid; $E_{o,H}$ – hydrogen overpotential, E_1, \dots, E_4 – corrosion potentials, i_1, \dots, i_4 – corrosion current densities, in case of zinc contaminated with 1 – Fe, 2 – Cu, 3 – no contamination, 4 – Hg [179]

Proces roztwarzania się metali łatwo pasywujących się, np. Al lub stali kwasoodpornej w rozcieńczonych kwasach zachodzi z kontrolą anodową. Jony metalu muszą przenikać przez warstewkę tlenku, z czym wiąże się wysoka polaryzacja anodowa. Wykres polaryzacji Al przedstawiono na rys. 8.43.



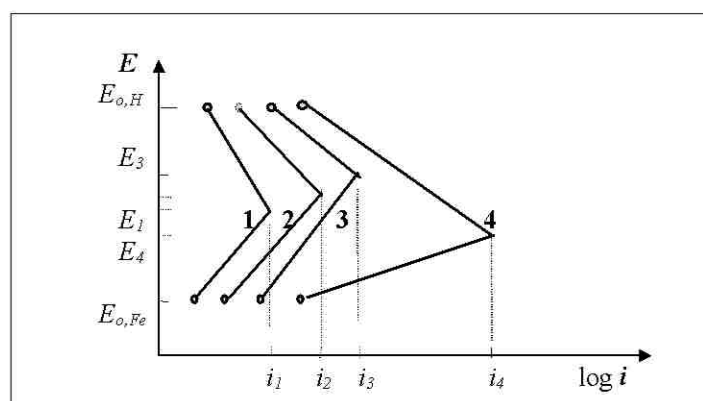
Rys. 8.43. Korozja glinu w rozcieńczonym kwasie; ochrona anodowa: 1 – roztwór napowietrzony (O_2), 2 – roztwór odpowietrzony, 3 – roztwór zawierający chlorki Cl^- [179]

Fig. 8.43. Aluminium corrosion in a diluted acid; anodic protection: 1 – aerated solution (O_2), 2 – deaerated solution, 3 – solution containing chlorides Cl^- [179]

Szybkość korozji metali z pasywacyjną warstwą tlenków znacznie wzrasta w obecności jonów chlorkowych (zob. także rys. 8.50 i Tabl. 8.5). Tworzą się zapewne związki powierzchniowe, mające w składzie jony chlorkowe (tlenochlorki) zamiast czystych tlenków. Następują więc lokalne uszkodzenia warstwy tlenkowej.

W przypadku obecności w roztworze rozpuszczonego tlenu z atmosfery, szybkość korozji z warstwą tlenkową na powierzchni takich metali jak aluminium, stale nierdzewne, tytan jest mniejsza, co wynika prawdopodobnie z możliwości uzupełniania ubytków w warstwie tlenkowej.

Dla wielkości prądu korozyjnego, zarówno procesy katodowe jak i anodowe mogą mieć podobne znaczenie, co objawia się w zbliżonej co do wartości polaryzacji anodowej i katodowej (rys. 8.44). Stal węglowa koroduje z większą szybkością niż czyste żelazo. Dodatek miedzi zmniejsza szybkość korozji stali, natomiast obecność w stali siarki w postaci siarczków zawsze sprzyja korozji [155].



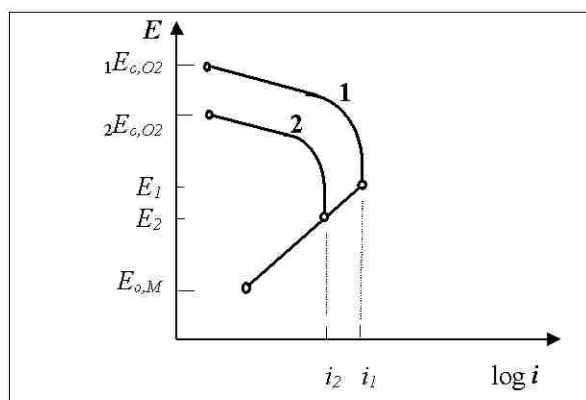
Rys. 8.44. Korozja żelaza i stali węglowych z depolaryzacją wodorową; kontrola mieszana: 1 – żelazo, 2 – stal z dodatkiem miedzi, 3 – stal węglowa, 4 – stal z domieszką siarki [179]

Fig. 8.44. Corrosion of iron and carbon steels with hydrogen depolarisation; mixed control: 1 – iron, 2 – carbon steel with Cu addition, 3 – carbon steel, 4 – carbon steel with some sulphur content [179]

8.13. Korozja z depolaryzacją tlenową

Korozja metali z depolaryzacją tlenową, może przebiegać w wodzie i roztworach obojętnych; jest ona bardziej powszechna niż w środowiskach kwaśnych. W czasie korozji w roztworach kwaśnych zarówno w procesie katodowym jak i anodowym przeważa polaryzacja aktywacyjna, podczas gdy w czasie korozji metali w wodzie i roztworach obojętnych w procesie katodowym redukcji tlenu występuje polaryzacja stężeniowa związana z ograniczoną rozpuszczalnością tlenu w środowisku wodnym. O szybkości procesu korozji decyduje graniczna gęstość prądu katodowej redukcji tlenu, która zależy od stężenia tlenu (rys. 8.45).

Na wykresie (rys. 8.45) pokazano krzywe polaryzacji dla dwu różnych stężeń tlenu, które wyjaśniają dlaczego potencjał korozji jest niższy przy mniejszej zawartości tlenu. Szybkość ogólnej korozji różnych stali w wodzie jest uzależniona od szybkości dyfuzji tlenu do ich powierzchni. Wielkość polaryzacji anodowej w pewnym zakresie nie ma znaczenia a decyduje wielkość prądu granicznego redukcji tlenu.



Rys. 8.45. Korozja żelaza/stali ze zużyciem tlenu przy dwu różnych stężeniach tlenu w warunkach kontroli dyfuzyjnej: 1 – duże stężenie O_2 , 2 – małe stężenie O_2 [179]

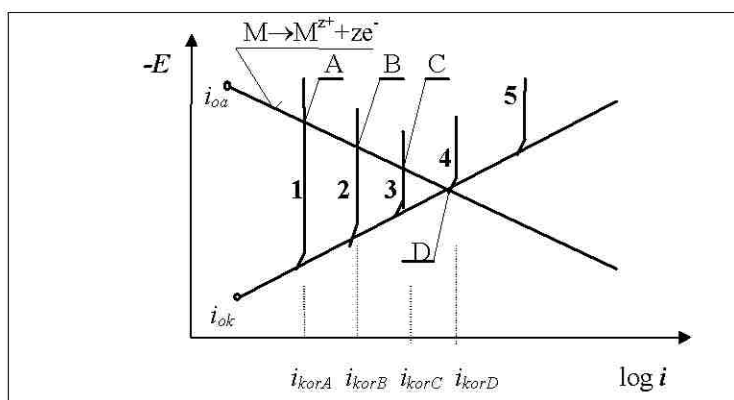
Fig. 8.45. Corrosion of iron/steel with oxygen consumption at two different oxygen concentrations under diffusion control: 1 – high O_2 concentration, 2 – low O_2 concentration [179]

Występowanie i dostępność tlenu w różnych środowiskach korozyjnych wpływa więc w znacznym stopniu na szybkość procesu korozyjnego. Tlen występuje niemal zawsze i należy wówczas rozważyć dwa przypadki:

- (a) pierwszy, w którym jest pełna dostępność tlenu; płynie wówczas odpowiednio duży prąd korozji, powodując wzrost szybkości korozji metalu, oraz
- (b) przy niskim stężeniu tlenu prąd korozji może być kontrolowany szybkością transportu do powierzchni metalu.

8.14. Korozja przy przepływie roztworu

Dyfuzja i polaryzacja stężeniowa zależą od warunków przepływu cieczy, podobnie jak ma to miejsce w przypadku procesów korozji z depolaryzacją tlenową. Wpływ zwiększania szybkości przepływu roztworu na korozyjne zachowanie się metali nie ulegających pasywacji pokazano na rys. 8.46 [155, 159]. W miarę zwiększania prędkości przepływającego czynnika grubość warstwy dyfuzyjnej przy powierzchni metalu jest coraz cieńsza. Przeniesienie dyfuzyjne tlenu zachodzi wówczas łatwiej, a wartość graniczna gęstości prądu wzrasta.



Rys. 8.46. Wpływ zwiększania szybkości przepływu roztworu na wartości prądu granicznego reakcji katodowej kontrolowanej dyfuzją oraz na wartości prądów korozyjnych dla metali nie ulegających pasywacji (i_{oa} , i_{ok} - prądy wymiany reakcji odpowiednio anodowej i katodowej), wg [179]

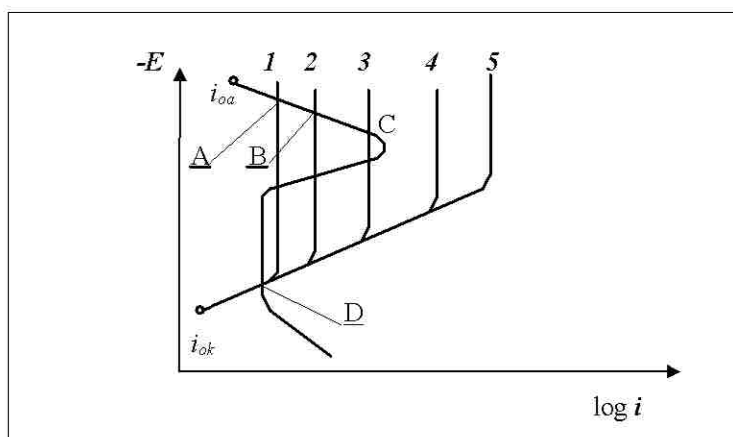
Fig. 8.46. Effect of increased solution flow rate on the limiting current of diffusion controlled cathodic reaction and on corrosion currents for non-passivating metals (i_{oa} , i_{ok} - exchange currents for anodic and cathodic reactions, respectively), acc. to [179]

Jednym z czynników wywierających znaczny wpływ na szybkość korozji metali jest prędkość przepływu agresywnej cieczy względem powierzchni me-

tal. Zarówno brak przepływu, jak i zbyt szybki przepływ (warunki do powstania korozji kawitacyjnej), mogą być przyczyną wzmożonej korozji lokalnej.

Gdy proces katodowy determinowany jest dyfuzją, wtedy wzrost prędkości przepływu cieczy w przypadku metali nie ulegających pasywacji prowadzi do wzmożonej korozji, przy czym to oddziaływanie najpierw rośnie w miarę zwiększania się prędkości przepływu, a począwszy od pewnej prędkości przepływu ustala się na stałej wartości (rys. 8.46). Gęstość granicznego prądu rośnie ze wzrostem prędkości ruchu roztworu elektrolitu. Szybkość mieszania zwiększa się w kierunku od krzywej 1 do 5 (rys. 8.46). Z rysunku można odczytać, że początkowy wzrost mieszania powoduje wzrost szybkości korozji, bowiem krzywe polaryzacji katodowej przecinają krzywą anodową przy coraz to większych gęstościach prądu w punktach A, B, C, które odpowiadają prądom korozyjnym odpowiednio i_{korA} , i_{korB} , i_{korC} . Począwszy od pewnej granicy (krzywa 4) dalszy wzrost szybkości mieszania już nie powoduje zwiększenia korozji i prąd korozyjny zachowuje wartość stałą i_{korD} , chociaż graniczna wartość prądu katodowego rośnie nadal [179].

Zachowanie się metalu występującego w stanie aktywno-pasywnym w zetknięciu z agresywnym roztworem pokazano na rys. 8.47. Krzywe polaryzacji katodowej 1 do 5 wykazują wzrost granicznej gęstości prądu w miarę



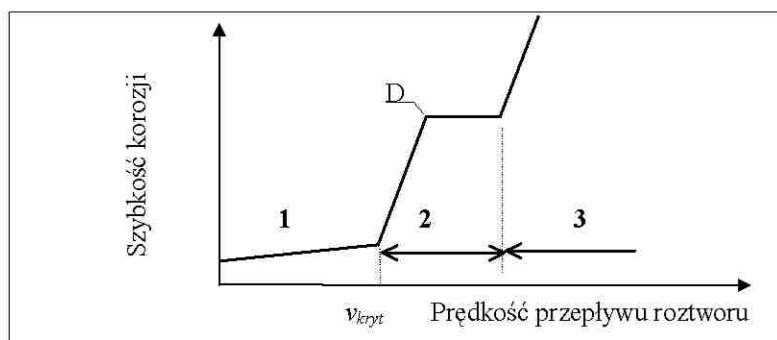
Rys. 8.47. Wpływ zwiększania szybkości przepływu roztworu na wielkości prądów korozyjnych metalu wykazującego stan aktywno-pasywny, gdy reakcja katodowa determinowana jest dyfuzją, wg [179]

Fig. 8.47. Effect of increased solution flow rate on corrosion currents of a metal revealing active-passive states under cathodic reaction controlled by diffusion [179]

zwiększania szybkości mieszania. Szybkość korozji metalu w punktach A, B, i C jest określona dyfuzją i wzrasta w miarę zwiększania szybkości mieszania. Dalszy wzrost szybkości mieszania (krzywe 4, 5) powoduje przecięcie się krzywej katodowej z anodową tylko w punkcie D, tj. w stanie pasywnym metalu, gdzie szybkość korozji jest mała. W ten sposób zachowuje się np. stal w strumieniu wody nasyconej tlenem.

8.15. Korozja-erozja

Teoria dyfuzji konwekcyjnej wyjaśnia nagłą zmianę szybkości korozji przy przejściu od przepływu laminarnego/uwarstwionego do turbulentnego/burzliwego. W przypadku turbulencji lokalnej (lokalny przepływ burzliwy) występuje korozja erozyjna. Szybkość korozji miedzi i jej stopów w roztworach obojętnych nie jest określona przez przenoszenie tlenu do powierzchni metalu, lecz raczej przez szybkość odprowadzania produktów korozji z powierzchni [105], który to proces jest w tym przypadku procesem najwolniejszym. Na rys. 8.48 przedstawiono charakter zmian szybkości korozji w zależności od prędko-



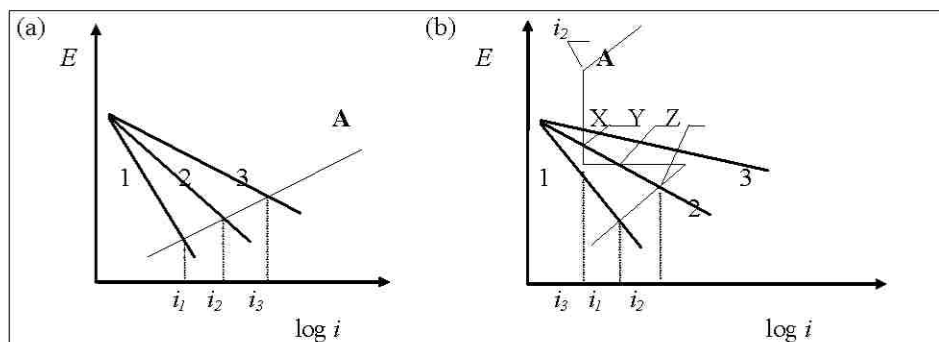
Rys. 8.48. Szybkość i rodzaj korozji w zależności od prędkości przepływu roztworu; v_{kryt} odpowiada krytycznej liczbie Reynoldsa: 1 – zakres korozji ogólnej, przepływ uwarstwiony, 2 – korozja erozyjna, przepływ burzliwy, 3 – korozja kawitacyjna, kawitacja [194]

Fig. 8.48. Rate and type of corrosion dependent on solution flow rate; v_{kryt} corresponds to critical Reynolds number: 1 – general corrosion range, laminar flow, 2 – erosion-corrosion, turbulent flow, 3 – cavitation corrosion, cavitation [194]

ści przepływu roztworu korozyjnego. W obszarze przepływu uwarstwionego 1 szybkość korozji zwiększa się powoli, a następnie w obszarze przepływu burzliwego 2 nieco szybciej, lecz tylko do pewnej granicy D (por. rys. 8.46), przy której graniczna wartość gęstości prądu depolaryzacji tlenu jest tak duża, że krzywa polaryzacji anodowej przecina prostą Tafela, co odpowiada polaryzacji aktywacyjnej tlenu. Dalszy wzrost prędkości przepływu roztworu prowadzi do korozji kawitacyjnej (zakres 3 na rys. 8.48).

8.16. Korozyjne zachowanie się metali przy polaryzacji katodowej

Wpływ polaryzacji katodowej w przypadku metalu korodującego i pasywującego się pokazano odpowiednio na rys. 8.49 a, b. Przy zmianie polaryzacji katodowej (rys. 8.49 a), gęstość prądu i szybkość korozji będzie inna dla każdego przypadku, od i_1 aż po i_3 . Jeśli rozważyć przypadek z metalem pasywującym się (rys. 8.49 b), to poszczególne stany dla trzech różnych polaryzacji katodowych nie są tak oczywiste.



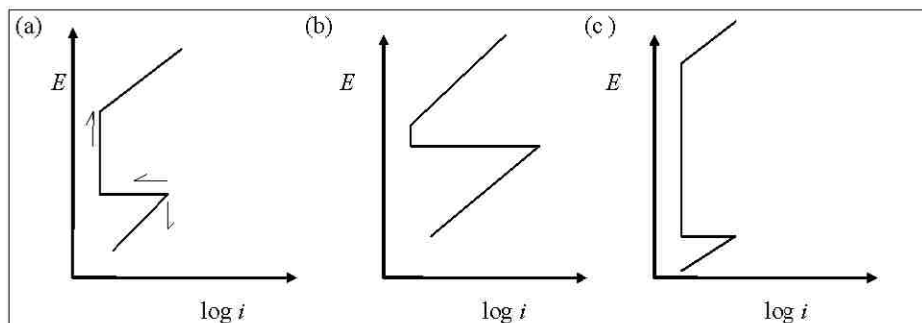
Rys. 8.49. Polaryzacja katodowa i jej wpływ na gęstość prądu korozji dla dwu przypadków: (a) materiału korodującego, np. Fe, (b) materiału pasywującego się, np. H18N9T

Fig. 8.49. Cathodic polarisation and its effect on corrosion current density in two cases: (a) corroding material, e.g. Fe, (b) passivating material, e.g. H18N9T SS

Przypadek drugi (rys. 8.49 b) odpowiada przecięciu krzywej polaryzacji anodowej aż w trzech punktach X, Y, oraz Z. Punkt Y jest elektrochemicznie niestabilny i nie musi być rozważany. Może natomiast wystąpić korozja odpowiadająca punktowi X lub Z, a więc gęstość prądu korozji może być bardzo mała (punkt X $\rightarrow i_3 = i_2$?) lub duża (punkt Z $\rightarrow i_2$?). Jaki więc popłynie prąd korozji ?

Jest to jedna z niekorzystnych cech materiałów pasywujących się. Mogą one bowiem wykazywać znaczne rozbieżności w zachowaniu się przy minimalnej zmianie warunków środowiska. Wynika stąd wniosek, że przypadek drugi z rys. 8.49 b jest niepożądany i należy go unikać. Najbardziej pożądanym jest przypadek trzeci, ponieważ płynie tam najniższy prąd korozji o gęstości i_3 ; w przypadku 1 prąd korozji znacznie wzrasta – do i_1 . Najbardziej oczekiwanym materiałem jest więc stop, który spełnia przypadek 3. Można to osiągnąć poprzez taką polaryzację katodową, która zapewni przecięcie krzywej w zakresie pasywnym a ominie ją w zakresie aktywnym.

Alternatywą dla tego przypadku jest wzrost możliwości pasywowania się metalu/stopu poprzez zmianę zachowania się krzywej polaryzacji anodowej. Analizując więc rys. 8.49 b można zauważyć, że dla danej reakcji katodowej, można osiągnąć pasywność (przypadek 3) poprzez zmianę charakteru procesu, jak to pokazano na rys. 8.50. Takie zmiany mogą być dokonane w praktyce przez dodatek pierwiastków stopowych do metalu bazowego (np. Cr, Ni, Ti do Fe) [173].



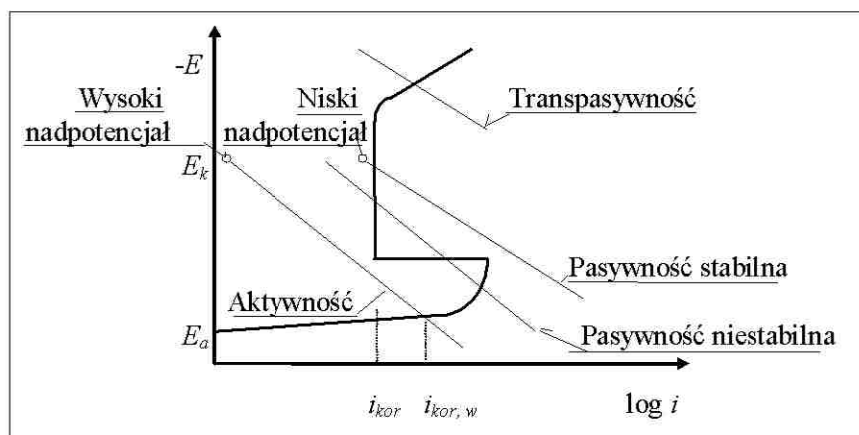
Rys. 8.50. Przebiegi krzywej polaryzacji anodowej w różnych ośrodkach: (a) strzałki pokazują możliwość wzrostu osiągnięcia pasywności, (b) możliwość osiągnięcia pasywności w nielicznych środowiskach, (c) szeroki zakres pasywności możliwej do osiągnięcia w licznych środowiskach

Fig. 8.50. Anodic polarisation curve in different environments: (a) arrows indicate possible increase of passivity, (b) passivity possible in not numerous environments, (c) wide range of passivity possible in numerous environments

8.17. Ochrona anodowa i transpasywność

Elektrochemiczna natura procesu pasywności wyjaśnia, dlaczego polaryzacja anodowa przy użyciu prądu ułatwia powstawanie i utrzymanie pasywności. Odporność korozyjną wielu metali i stopów (np. stopów Fe-Cr w H_2SO_4)

można znacznie poprawić przez zastosowanie prądu anodowego większego niż prąd krytyczny pasywacji (rys. 8.51).



Rys. 8.51. Wykres polaryzacji metalu, który może być aktywny lub pasywny w zależności od nadpotencjału katodowego (różnej szybkości reakcji katodowej) [225]

Fig. 8.51. Plot of metal polarisation which may be active or passive dependent on cathodic overpotential (different rate of cathodic reaction) [225]

Potencjał metalu przesuwa się w zakres pasywny a końcowa gęstość prądu i towarzysząca jej szybkość korozji odpowiada niskiej wartości i_{pas} . Proces ten nazywany jest *ochroną anodową*, ponieważ prąd płynie w kierunku przeciwnym niż w przypadku ochrony katodowej. O ile jednak ochrona katodowa może być stosowana do metali pasywujących się lub nie-, to ochronę anodową można zastosować tylko do metali pasywujących się.

Ochrona anodowa znalazła szczególne zastosowanie w przypadku oddziaływania roztworów kwasów siarkowego i ortofosforowego, jak również alkaliów i soli. Anodowo chronione są np. instalacje ze stali węglowej narażone na działanie równomiernej korozji w mieszalnikach nawozów sztucznych (NH_4NO_3), oraz stali węglowej narażonej na działanie 0,1 do 0,7 M kwasu szczawiowego w temperaturze do 50 °C.

Pasywność żelaza i stali kwasoodpornych jest niszczone przez jony halogenkowe (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), dlatego ochrona anodowa tych metali w HCl nie jest możliwa ze względu na konieczność użycia bardzo wysokiej gęstości prądu. Pasywność wobec jonów Cl^- wykazuje natomiast tytan (mała gęstość prądu pasywacji i_{pas}), który może być chroniony anodowo.

Ochronę anodową stosuje się zatem do metali i stopów (głównie metali przejściowych), które pasywują się przy niskiej wartości i_{pas} . Nie stosuje się jej do Zn, Mg, Cd, Ag, Cu i jej stopów. Gęstość prądu do zainicjowania pasywności, i_{kryt} (por. rys. 8.32 i 8.51) jest stosunkowo wysoka i wynosi $0,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dla stali kwasoodpornej w 67% H_2SO_4 w temperaturze $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Jednakże dla utrzymania stanu pasywności, ta gęstość jest zwykle dużo niższa i wynosi $0,1 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dla stali kwasoodpornej 316, oraz $15 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (150 x większa) dla stali węglowej w tym samym środowisku. Szybkości korozji przy tych gęstościach prądu wynoszą od 0,2 do 25 mdd ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{doba}^{-1}$) [194].

Charakterystyczną cechą ochrony anodowej jest mała szybkość korozji, która chociaż niewielka, nie może być zredukowana do zera (w przeciwieństwie do ochrony katodowej stali). Z drugiej jednak strony, wymagane gęstości prądu dla ochrony anodowej w korozyjnym środowisku (w kwasach) są znacznie niższe niż przy ochronie katodowej. Jest to zaleta i przewaga ochrony anodowej.

Jeśli krzywa polaryzacji katodowej (rys. 8.49) przecina krzywą anodową przy wysokich potencjałach dodatnich, wówczas szybkość korozji znacznie wzrasta, i w przypadku stali kwasoodpornej, produktami tej korozji są jony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i Fe^{3+} . Stan ten nazywa się *transpasywnością*. Występuje ona nie tylko w stalach kwasoodpornych, ale również w przypadku chromu, dla którego potencjał reakcji



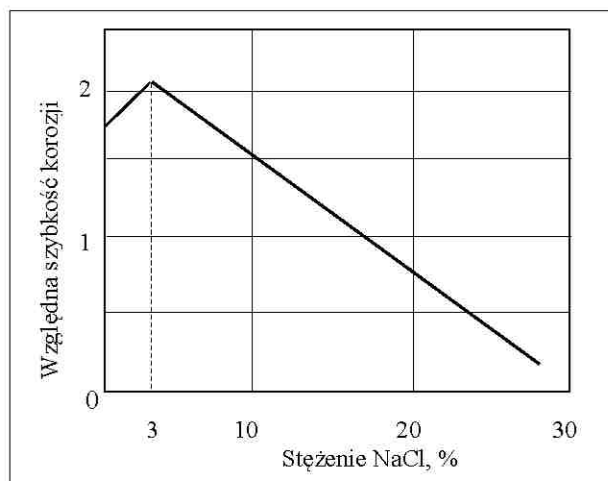
ma niższą wartość niż reakcja wydzielania tlenu



Nie występuje zatem korozja żelaza w kwasie siarkowym w zakresie transpasywnym, ponieważ pierwotną reakcją jest wydzielanie tlenu. Korozja Fe wzrasta natomiast w roztworach alkalicznych, czego efektem jest powstawanie nadżelazianu FeO_4^{2-} jak i jonów Fe^{3+} (zob. także wykres Pourbaix rys. 8.13).

8.18. Wpływ środowiska

Na szybkość korozji istotny wpływ ma agresywność roztworu. Wpływ stężenia chlorku sodowego na korozję stali w nasyconej powietrzem wodzie w temperaturze pokojowej jest pokazany na rysunku rys. 8.52 [194].

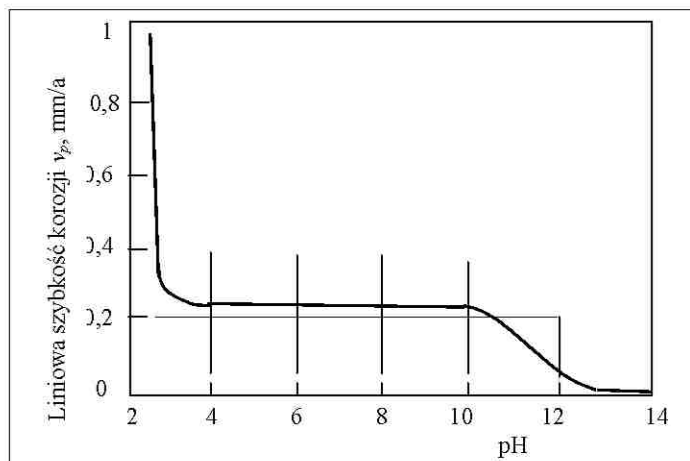


Rys. 8.52. Wpływ stężenia NaCl na szybkość korozji w roztworach napowietrzonych

Fig. 8.52. Effect of NaCl concentration on corrosion rate in aerated solutions

Szybkość korozji na początku rośnie wraz ze wzrostem zawartości NaCl. Osiąga maksimum dla 3% roztworu NaCl i wraz z dalszym wzrostem stężenia maleje. Jest to związane z rozpuszczalnością tlenu w wodzie, która maleje w sposób ciągły wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodowego. Początkowy wzrost szybkości korozji jest spowodowany zmianami w mechanizmie ochronnym warstewki rdzy, stanowiącej barierę dla dyfuzji, która tworzy się na korodującym metalu. W wyniku tego jony OH^- znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie Fe^{2+} tworzących się na pobliskich anodach, dzięki czemu powstaje blisko powierzchni metalu dobrze przyczepna warstwa $\text{Fe}(\text{OH})_2$, która stanowi skuteczną barierę dla procesów dyfuzji. W przypadku roztworów zawierających chlorek sodowy przewodnictwo jest znacznie większe, co powoduje powstanie dodatkowych anod i katod rozmieszczonych w znacznej odległości od siebie.

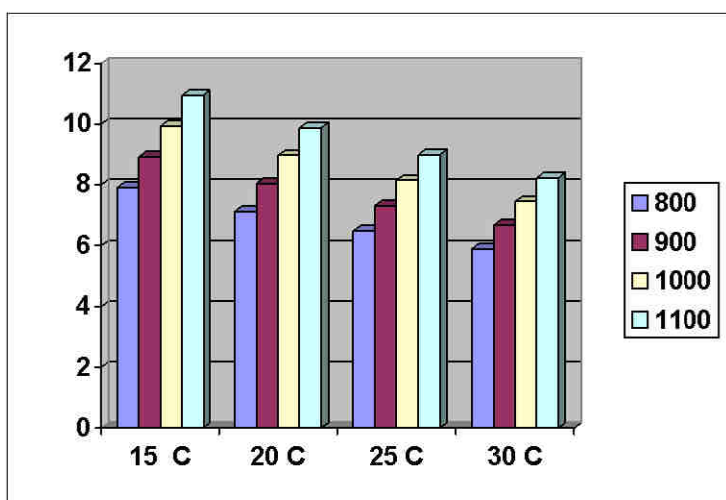
W takim przypadku produktem korozji jest również $\text{Fe}(\text{OH})_2$, lecz jest on nie związany z podłożem, co powoduje brak ochrony powierzchni stali przed dalszym procesem korozyjnym. W zakresie pH od 4 do 10 szybkość korozji stali jest niezależna od pH, co jest przedstawione na rysunku rys.8.53 [15].



Rys. 8.53. Wpływ pH środowiska na szybkość korozji w roztworach napowietrzonych

Fig. 8.53. Effect of environment pH on corrosion rate in aerated solutions

W tym zakresie szybkość korozji zależy jedynie od dopływu tlenu (rys. 8.54) do powierzchni stali. Z tego wynika, że w zakresie pH od 4 do 10, szybkość

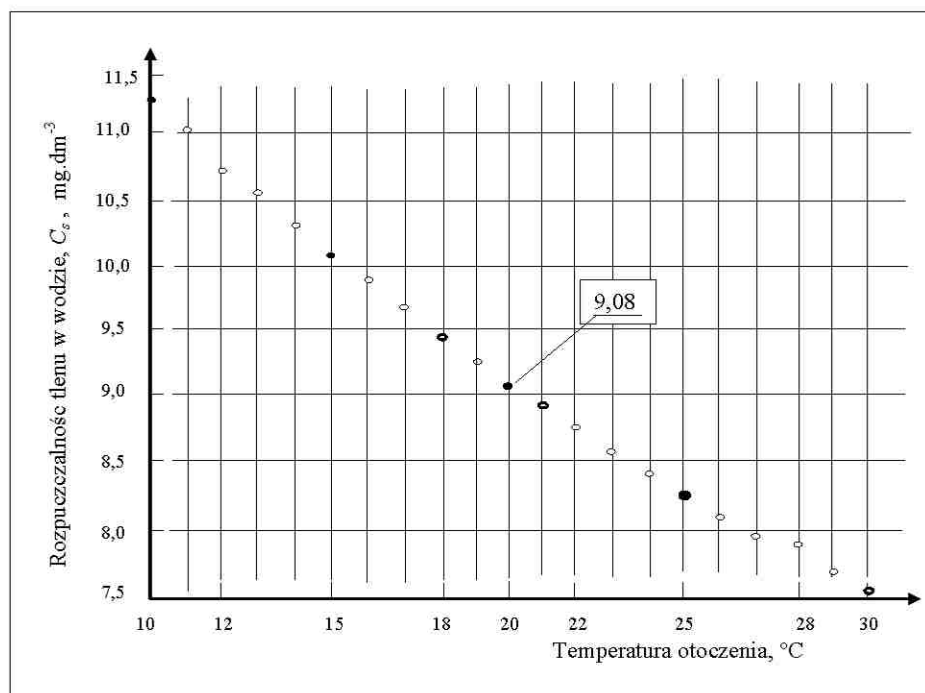


Rys. 8.54. Zmiana rozpuszczalności tlenu w wodzie w funkcji temperatury [°C] i ciśnienia [hPa], wg [42]

Fig. 8.54. Change in oxygen dissolution in water vs. temperature [°C] and pressure [hPa], [42]

korozji nie powinna być zależna od składu chemicznego czy też obróbki cieplnej stali. Na rys. 8.54 pokazano, że rozpuszczalność tlenu maleje ze wzrostem temperatury, natomiast rośnie ze wzrostem ciśnienia atmosferycznego [54].

Rozpuszczalność tlenu w warunkach niezmiennego ciśnienia 1013 hPa wykazuje stałą tendencję malejącą wraz ze wzrostem temperatury i wynosi $9,08 \text{ g.dm}^{-3}$ w temperaturze $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (rys. 8.55).



Rys. 8.55. Zmiana rozpuszczalności tlenu w wodzie w funkcji temperatury [$^{\circ}\text{C}$] w warunkach normalnego ciśnienia atmosferycznego 1013 [hPa] (1 atm), wg [54]

Fig. 8.55. Change in oxygen dissolution in water vs. temperature [$^{\circ}\text{C}$] under normal atmospheric pressure of 1013 [hPa] (1 atm), [42]

8.19. Pasywacja metali w ośrodkach agresywnych

Większość metali jest termodynamicznie niestabilna w warunkach otoczenia atmosfery. Korozyjne warunki mają tendencję wzrostową jeśli metale

stykają się bezpośrednio z agresywnymi roztworami elektrolitów. W wielu przypadkach stopień stabilności kinetycznej zależy od utworzonej pasywnej warstewki tlenkowej na powierzchni metalu. Wykazano [13], że stopień kinetycznej stabilności osiągnięty przez metal drogą pasywacji zależy od energii wiązania w stanie stałym oraz wiązania w tlenku. Uwzględniając te warunki, w celu kwantyfikacji warstewek tlenkowych, dla wielu powszechnie spotykanych metali utworzono szereg pasywacyjny metali, przedstawiony w Tabl. 8.6.

Tablica 8.6. Skłonność do pasywacji ważniejszych metali w roztworze chlorku (napowietrzony 0,5M NaCl) w odniesieniu do energii wiązania i ciepła tworzenia ich tlenków na mol, wg [22]

Table 8.6. Passivation tendency of some important metals in chloride solution (aerated 0.5M NaCl) referred to joint energy and heat formation of their oxides per mole [22]

Metal	Energia wiązania metal-metal b(M-M) [kJ]	Wskaźnik pasywacji	Egzotermiczne ciepło tworzenia na mol (-ΔH _e) [kJ]
Zr	102,16	18	273,82
Ti	78,71	17	236,14
Ta	195,52	16	204,73
Nb	180,45	15	194,69
Al	52,34	14	274,23
Cr	98,81	13	96,72
Be	40,61	12	305,64
Mo	165,80	11	126,02
Mg	12,56	10	301,45
Ni	70,76	9	122,25
Co	70,76	8	119,74
Fe	69,50	7	134,40
Mn	48,99	6	173,33
Zn	43,54	5	174,17
Cd	37,26	4	127,28
Sn	50,66	3	145,28
Pb	32,66	2	109,27
Cu	56,52	1	84,15

Ciepło tworzenia obliczano na podstawie reakcji



(8.35)

gdzie:

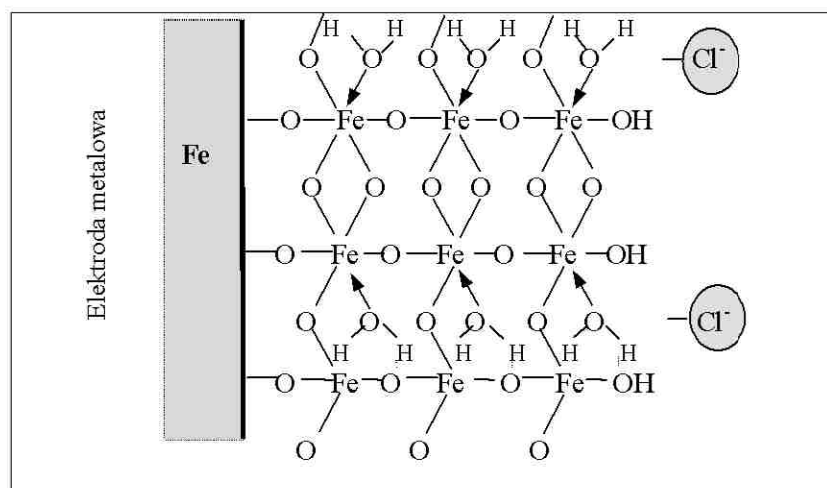
MO – oznacza tlenek metalu, s – fazę stałą, g – fazę gazową.

Wartość $(-\Delta H_e)$ materiału określa dwie właściwości ciała stałego:

- (1) ciepło to jest równe połowie wartości przerwy pasmowej i jest miarą półprzewodnictwa tlenku,
- (2) oznacza ono entalpię reakcji.

8.20. Mechanizm depasywacji

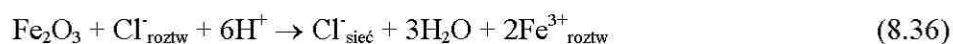
Depasywacja polega na niszczeniu pasywnych warstwek na metalu przez niektóre jony, głównie z grupy halogenków. Szczególną uwagę poświęca się depasywacji stopów żelaza przez jony Cl^- (rys. 8.56, ze względu na powszechność występowania wody morskiej (zob. skład wody morskiej - Tablice 8.3, 8.4).



Rys. 8.56. Schematyczne przedstawienie warstewki pasywnej na żelazie, penetrowanej przez jony chlorkowe [za 19]

Fig. 8.56. Passive film on iron schematic, penetrated by chloride ions [after 19]

W pracy [19] zaproponowano schemat dotyczący penetracji pasywnych warstwek na żelazie przez jony Cl^- , pokazany na rys. 8.56. Destrukcyjne działanie jonów chlorkowych wyjaśnia następująca reakcja



Chlorki z roztworu $\text{Cl}^-_{\text{roztw}}$ przenikają do sieci pasywnej warstewki na żelazie, niszcząc wiązania tlenków żelaza i wypierając wodę. W ten sposób dochodzi do utworzenia *rozpuszczalnych* ($\text{Fe}^{3+}_{\text{roztw}}$) związków żelaza (Tablica 8.7).

Tablica 8.7. Depasywacja jako funkcja rozpuszczalności [19]

Table 8.7. Depassivation as the function of solubility [19]

Jony	Efekt na żelazie	Związki tworzone z żelazem
Cl^- , Br^- , I^- SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^-	Depasywujący	Rozpuszczalne
F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} cytrynian	Nie depasywujący	Nierozpuszczalne

Jony tworzące nierozpuszczalne związki nie szkodzą pasywnej warstewce a więc jej nie depasywują. Jeśli tworzona sól jest rozpuszczalna, na powierzchni metalu tworzą się drobne otworki (wżery), które szybko powiększają się i niszczą warstwę ochronną (*pitting*).

Powszechnie znane są oddziaływania mechaniczne na powierzchni metalu w postaci naprężeń bądź działania ściernego, które powodują niszczenie warstewek pasywnych. W efekcie przepływa wówczas dużo większy prąd korozji, który powoduje szybkie niszczenie materiału.

8.21. Inhibitory i mechanizmy hamowania korozji

Inhibitorem korozji nazywa się substancję chemiczną, która dodana w niewielkiej ilości do roztworu/środowiska agresywnego efektywnie zmniejsza szybkość korozji. Jest wiele rodzajów inhibitorów korozji (rys. 8.57), które z reguły dzielą się na dwie główne grupy: adsorpcyjne i pasywacyjne. W grupie inhibitorów adsorpcyjnych można wyróżnić inhibitory organiczne i inhibitory lotne. Inhibitory pasywacyjne są powszechnie znane jako pasywatory.

Do pasywatorów zalicza się związki nieorganiczne o utleniającym anionie: CrO_4^{2-} chromiany, NO_2^- azotyny, MoO_4^{2-} molibdeniany, czy WO_4^{2-} wolframiany. Związki te pasywują metal i przesuwają jego potencjał korozyjny o kilka dziesiątych wolta w kierunku dodatnim.



Rys. 8.57. Inhibitory korozji w roztworach wodnych, wg [213]

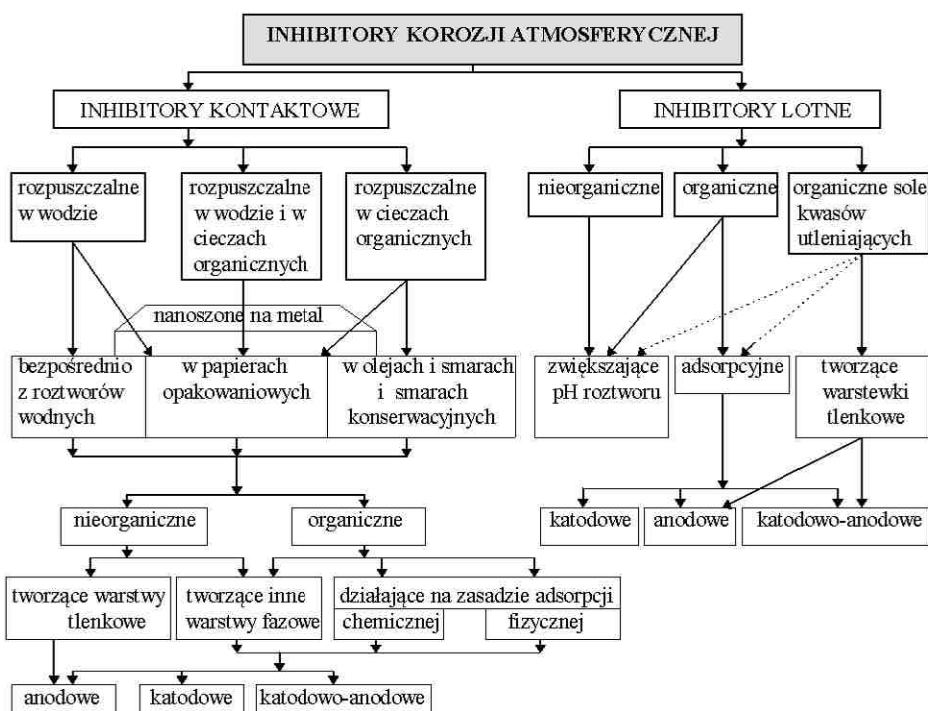
Fig. 8.57. Corrosion inhibitors in aqueous solutions [213]

Inhibitory organiczne należą do środków niepasywujących i mają bardzo niewielki wpływ na potencjał korozyjny, przesuując go w dodatnim lub ujemnym kierunku o wartość setnych części wolta. Inhibitory organiczne stosuje się jako środki ochrony czasowej. Środki do konserwacji stosowane do ochrony czasowej powierzchni stali przed rdzewieniem w czasie transportu lub magazynowania składają się z olejów, smarów lub wosków zawierających niewielkie ilości związków organicznych. Substancje te są związkami polarnymi adsorbującymi się na powierzchni metalu w postaci ciasno upakowanej warstwy. Grubość warstwy wynosi od 0,1 do 2,5 μm . Najczęściej stosowanymi dodatkami do olejów czy smarów są aminy organiczne, naftenian cynku, oraz różne produkty sulfonowanej ropy naftowej.

Lotne inhibitory korozji są to substancje o dostatecznej prężności par. Lotne inhibitory korozji stosuje się do nasycania powietrza w przestrzeniach zamkniętych sprężarek i skraplaczy. Inhibitory te są otrzymywane z alifatycznych lub cyklicznych amin i ich pochodnych; jednym z częściej stosowanych jest azotyn dwucykloheksyloamonowy. Działanie tych inhibitorów polega na zahamowaniu procesu anodowego lub katodowego w przebiegu korozji. Lotne inhibitory korozji służą najczęściej do nasycenia, względnie powlekania papieru używanego do pakowania wyrobów. Zaletą tych inhibitorów w stosunku do środków ochrony czasowej jest łatwość stosowania i możliwość natychmiastowego używania tych wyrobów bez konieczności usuwania resztek smaru lub warstw tłuszczu.

Bardziej szczegółowy podział inhibitorów korozji wg innych kryteriów podaje literatura specjalistyczna [40, 154, 213]. Szklarska-Śmiałowska [213]

proponuje także podział inhibitorów korozji działających w roztworach wodnych (rys. 8.57) i w powietrzu (rys. 8.58).



Rys. 8.58. Systematyka inhibitorów korozji atmosferycznej, wg [213]

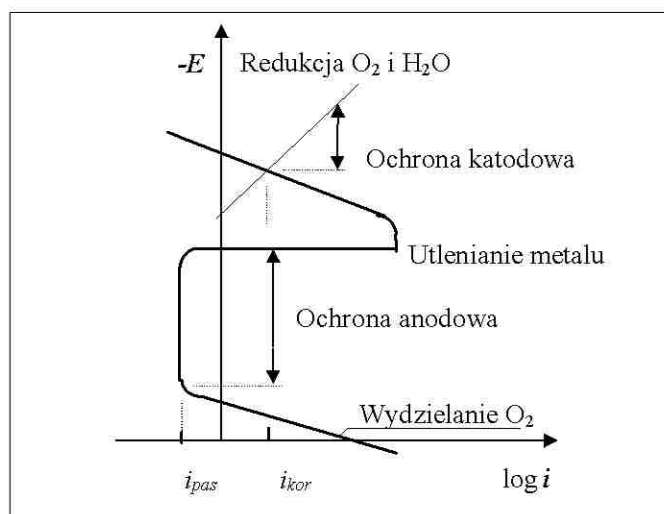
Fig. 8.58. Systematics of atmospheric corrosion inhibitors [213]

Powyżej omówione zostały metody zapobiegania lub hamowania korozji poprzez stosowanie ochrony *katodowej*, oraz/lub *anodowej*. W obu tych metodach poza zewnętrznym źródłem prądu (prostownik) niezbędny jest potencjostat (zob. rozdz. 10). W ochronie katodowej pomocnicza anoda jest najczęściej wykonana z materiału nie ulegającego rozpuszczaniu (Pt, Pb, C, Ni). W zależności od tego, czy doprowadza się prąd z zewnętrznego źródła prądu czy nie, rozróżnia się metodę ochrony katodowej i/lub ochrony protektorowej.

W metodzie protektorowej chroniony przedmiot jest katodą ogniwa galwanicznego, którego anodę stanowi celowo tracony metal mniej szlachetny (Mg, Zn, Al) zwany protektorem, dzięki czemu zabezpieczona zostaje cenna konstrukcja stalowa, np. kadłub statku. Protektorem może być np. powłoka cynkowa na stali.

Poza wymienionymi metodami, duże znaczenie w ochronie metali przed korozją mają powłoki ochronne – metalowe, nieorganiczne i organiczne. Zagadnienia szczegółowe związane z rodzajami, sposobami nakładania tych powłok oraz technologią powłok ochronnych są przedmiotem oddzielnych opracowań [3, 6, 7, 13-15, 22, 27, 28, 30, 31, 36-41, 45-50, 58, 105-107, 143, 144, 157, 169, 170, 177-179, 184-186, 190-194, 198-200, 226, 230] i nie są dyskutowane w niniejszej pracy.

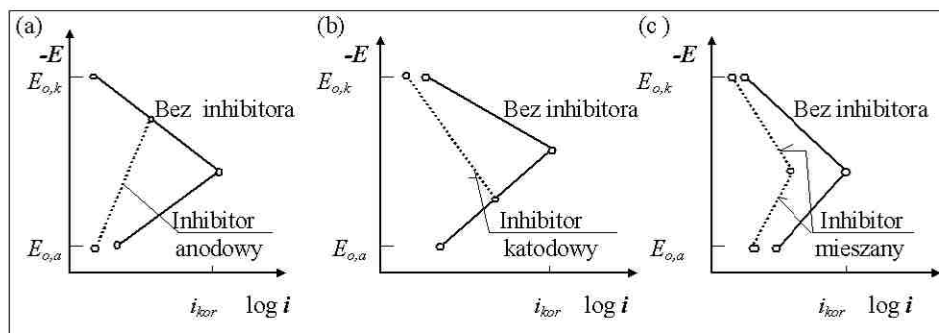
W inhibitującym działaniu substancji organicznych, efekt hamowania korozji uzyskiwany jest poprzez blokowanie powierzchni wysoką adsorpcją związku. Inhibitory takie zmniejszają szybkość korozji, ale potencjał korozyjny pozostaje niezmienny. Zakresy ochrony anodowej i katodowej metalu pokazano na rys. 8.59 [128, 190].



Rys. 8.59. Krzywa polaryzacyjna $I-E$ i zakresy ochrony anodowej i katodowej metalu [185]

Fig. 8.59. $I-E$ polarisation curve and ranges of anodic and cathodic metal protection [185]

Znane są dwa rodzaje inhibitorów, które zmieniają potencjał korozyjny E_{kor} . Tak więc, inhibitory anodowe zmieniają potencjał w kierunku dodatnim, podczas gdy inhibitory katodowe – w kierunku ujemnym. Działanie tych inhibitorów pokazano na rys. 8.60.



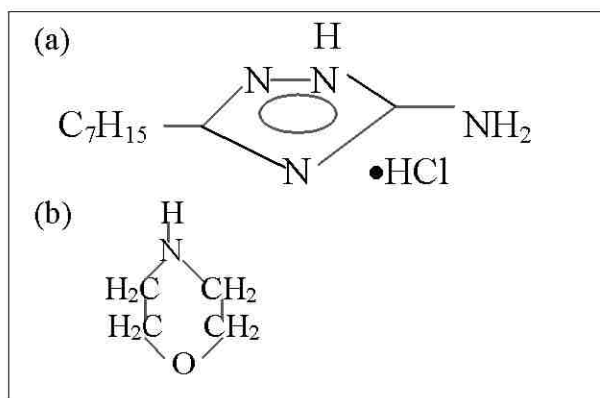
Rys. 8.60. Działanie inhibitorów korozji: (a) inhibitory anodowe – przykłady: chromiany, azotyny, molibdeniany, wolframiany, ortofosforany, krzemiany, benzoesany; (b) inhibitory katodowe – przykłady: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , fosforany, Ag^{3+} , Sb^{3+} (na żelazie); (c) inhibitory o działaniu mieszanym - przykłady: inhibitory organiczne zawierające azot i/lub siarkę, takie jak aminy, triazole, tiazole, oraz inhibitory nieorganiczne takie jak arseniny, arseniany, seleniany [19, 194]

Fig. 8.60. Operation of corrosion inhibitors: (a) anodic inhibitors examples: chromates, nitrites, molybdates, tungstates, orthophosphates, silicates, benzoates; (b) cathodic inhibitor - examples: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , phosphates, Ag^{3+} , Sb^{3+} (on iron); (c) inhibitors of mixed action – examples: organic inhibitors containing nitrogen and/or sulphur, such as amines, triazoles, thiazoles, and inorganic inhibitors such as arsenites, arsenates, selenites [19, 194]

Niektóre inhibitory anodowe działają poprzez ich redukcję (często w powiązaniu z O_2) na powierzchni metalu, a reakcja anodowa powoduje utworzenie warstwy pasywnej. To zmniejsza szybkość roztwarzania anodowego przesuwać w ten sposób potencjał korozyjny w kierunku dodatnim.

Inhibitory anodowe pracują odwrotnie. Inhibitor jest często kationem, który podlega redukcji i odkłada się jako warstwa izolacyjna na katodowej części korodującej powierzchni.

Przesunięcie potencjału w kierunku ujemnym zmniejsza szybkość roztwarzania. Budowę niektórych inhibitorów organicznych pokazano na rys. 8.61.



Rys. 8.61. Budowa cząstkowa związków organicznych stosowanych na inhibitory korozji: (a) 3-amino-5-heptylo-1,2,4-triazole (AHT), (b) morfolina

Fig. 8.61. Structure of organic compound particle used for corrosion inhibitors: (a) 3-amino-5-heptylo-1,2,4-triazoles (AHT), (b) morpholine

8.22. Aspekty elektrochemiczne uszkodzenia wodorowego metali

Uszkodzenia spowodowane przenikaniem wodoru atomowego w sieci krystaliczne metali i stopów należą do bardzo częstych i szczególnie niekorzystnych zjawisk dotyczących materiałów o strukturze metalicznej. Z tego względu zagadnieniami tymi interesują się metalurzy, inżynierowie zajmujący się doбором materiałów i projektowaniem urządzeń, aparatury i wyposażenia wielu gałęzi przemysłu i technologii przetwórczych. Negatywny wpływ wodoru na sieć krystaliczną metali, uszkodzenia i pękanie konstrukcji stalowych zwraca uwagę wielu badaczy w różnych ośrodkach. Znaczny udział w rozwiązywaniu problemów związanych z pękaniem wodorowym mają także elektrochemicy [1, 6, 19-22, 35, 36, 44-55, 149-152, 159, 160, 184, 188, 197, 199, 216-225].

W odniesieniu do elektrochemii, uszkodzenia wywołane wodorem są efektem procesów katodowych związanych z korozją lub będących częścią składową elektrochemicznego przygotowania powierzchni metali i innych procesów katodowych.

Zaobserwowano zależność [19] między lotnością wodoru f_{H_2} w mikropęknięciach i szczelinach a nadpotencjałem wodoru podczas jego wydzielania się w procesach elektrochemicznych

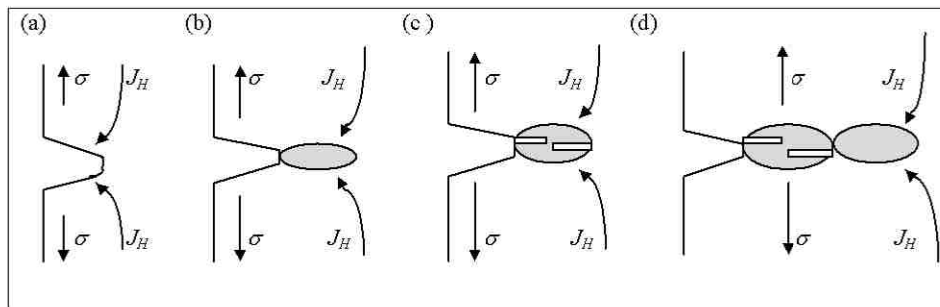
$$f_{H_2} = p_{roztw} e^{-2\eta F/RT} \quad (8.37)$$

gdzie:

p_{roztw} – jest ciśnieniem H_2 w roztworze (~ 1013 hPa),

η – jest nadpotencjałem wodoru (wartość ujemna) dla danej gęstości prądu. Po podstawieniu często występującej wielkości nadpotencjału wodoru, $\eta = 0,6$ V, otrzymuje się bardzo dużą lotność $f_{H_2} \cong 10^{23}$ Pa.

Przy pewnym ciśnieniu cząstkowym wodoru znajdującego się wewnątrz szczeliny metalu jej stan można określić jako niestabilny i szczelina zaczyna się powiększać (rys. 8.62). To ciśnienie wodoru wyraża się wzorem



Rys. 8.62. Mechanizm powstawania kruchości wodorowej: (a) przepływ strumienia wodoru do mikropęknięcia spowodowany potencjałem chemicznym wodoru w polu naprężeń rozciągających, (b) tworzenie się wodorku, (c) pęknięcie wodorku wzdłuż płaszczyzn poślizgu i postępujące powiększanie się mikroszczeliny, (d) powtórzenie etapów poprzednich; na rysunku – σ – jest naprężeniem rozciągającym (ujemnym), J_H – strumieniem wodoru [19]

Fig. 8.62. Mechanism of hydride embrittlement by stress-induced hydride formation: (a) flux of hydrogen to the crack tip due to reduction of the hydrogen chemical potential in the tensile stress field, (b) formation of the hydride due to reduction of the hydride chemical potential by the applied stress, (c) cleavage of the hydride along its cleavage plane, resulting in crack advance, (d) process repeats the various steps. In the Figure: σ – is tensile stress (negative), J_H – is hydrogen flux [19]

$$p_{H_2} > \left[\frac{16}{3} \left(\frac{Y\gamma}{l} \right) \right]^{1/2} \quad (8.38)$$

gdzie:

- Y – jest modułem Young’a,
- γ – napięciem powierzchniowym,
- l – jest dużą średnicą „soczewkowej” szczeliny Griffith’a [19].

Powiększanie się mikroszczelin jest przyczyną kruchości wodorowej i pęknięcia konstrukcji. Badania i obserwacje prowadzone były na różnych metalach i stopach, w tym na Al i Fe. Przy dostatecznie niskim nadpotencjale następuje dyfuzja wodoru. Na skutek wzrostu nadpotencjału w sieci metalu następują uszkodzenia nieodwracalne spowodowane wnikającym wodorem atomowym. Wodór wypełnia luki/mikroszczeliny w postaci pęcherzy wodorowych, albo tworzy wodorki (rys. 8.62).

Powiększanie się mikroszczelin jest przyczyną kruchości wodorowej i pęknięcia konstrukcji. Badania i obserwacje prowadzone były na różnych metalach i stopach, w tym na Al i Fe. Przy dostatecznie niskim nadpotencjale następuje dyfuzja wodoru. Na skutek wzrostu nadpotencjału w sieci metalu następują uszkodzenia nieodwracalne spowodowane wnikającym wodorem atomowym. Wodór wypełnia luki/mikroszczeliny w postaci pęcherzy wodorowych, albo tworzy wodorki (rys. 8.62).

Nie ma dostatecznej zgody wśród badaczy co do wielkości polaryzacji, której może być poddana elektroda bez nieodwracalnego uszkodzenia spistości struktury metalu. Przy określonej wielkości polaryzacji elektrody, uszkodzenia spowodowane nawodorowaniem zależą także od czasu przenikania wodoru do sieci metalicznej.

Warto podać jeszcze stężenie wodoru c_{H_2} , przy którym następuje utworzenie się „soczewkowego” mikropęknięcia Griffith’a zgodnie z zależnością [19]:

$$c_{H_2} = \left(\frac{2\gamma Y}{\pi l} \right)^{1/2} k_S e^{-\Delta H_r / RT} \quad (8.39)$$

gdzie:

- ΔH_r – jest ciepłem rozpuszczenia wodoru w metalu,
- k_S – jest stałą Sievert’a; pozostałe oznaczenia jak we wzorze (8.38).

8.23. Biokorozja

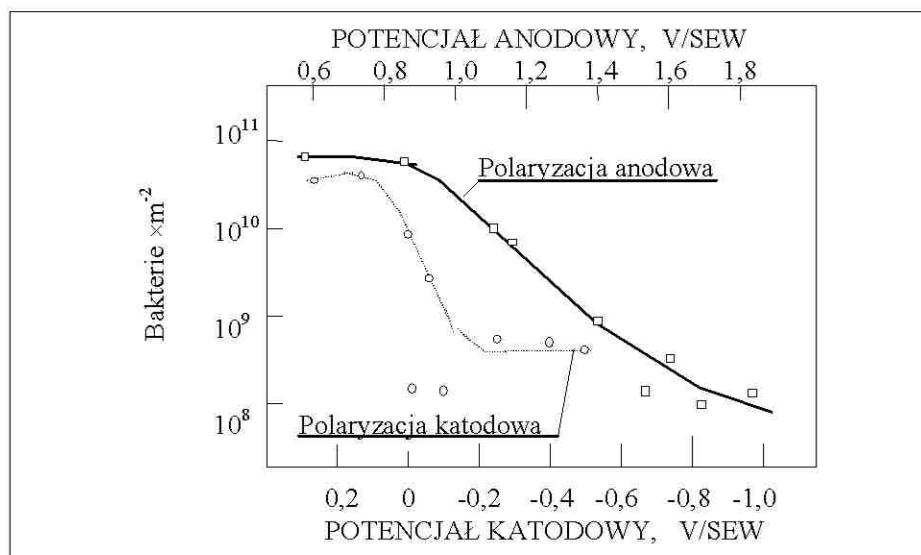
Wiele rodzajów korozji spowodowanych jest różnorodnym oddziaływaniem środowiska, w tym także oddziaływaniem wszechobecnych bakterii. Kolonie bakterii mogą być powodem korozji, chociaż ich działanie nie jest bezpośrednie: oddziałują one na związki chemiczne w swoim środowisku. Procesy metaboliczne wywołane przez bakterie są przyczyną tworzenia się nowych związków, które stymulują korozję [4, 5, 19, 33, 37, 42].

Najbardziej powszechnymi bakteriami powodującymi korozję metali są *Desulfovibrio* oraz *Clostridium*. Są to beztlenowce, które (w zetknięciu z jonami SO_4^{2-}) redukują siarczany do jonów S^{2-} . Po zetknięciu z Fe^{2+} tworzy się czarny siarczek FeS , wzrasta kwasowość wody, która również ciemnieje. Bakterie działają więc jak depolaryzator. Następuje depolaryzacja katodowa z wydzielaniem wodoru, wykorzystywanego w procesach metabolicznych, natomiast reakcja anodowa polega na roztwarzaniu metalu.

Najczęściej z działaniem bakterii można zetknąć się w glebie lub w wodzie o małej zawartości tlenu oraz pH w zakresie od 5,5 do 8,5. Zauważono, że występują one w wodach lądowych jak i w wodzie morskiej i mogą przetrwać w temperaturach 60 °C, a nawet 80 °C. Aktywność mikroorganizmów jest szczególnie duża w zanieczyszczonej wodzie portowej. Stosunkowo skutecznym sposobem usunięcia tych bakterii jest chlorowanie wody.

Poza tym korozję mikrobiologiczną obserwuje się w sieciach wodociągowych i ściekowych, sieciach centralnego ogrzewania i chłodzenia, emulsjach, chłodziwach emulsyjnych oraz rurociągach i zbiornikach produktów petrochemicznych. Oprócz wymienionych wyżej szczepów bakterii warto podać jeszcze bakterie utleniające siarkę z wytworzeniem kwasu siarkowego (*Thiobacillus*), bakterie utleniające żelazo (*Ferrobacillus*) – czerpiące energię z utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} , które z kolei może utleniać siarczki do H_2SO_4 – oraz bakterie wydzielające amoniak (kilka szczepów) [194].

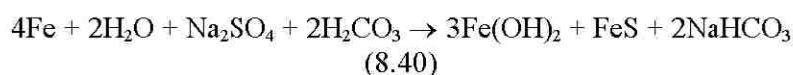
Bakterie, które osadzają się na konstrukcjach stalowych, są trudne do usunięcia i np. próby mechanicznego usuwania zawodzą. W celu zabezpieczenia konstrukcji, podłącza się ją nieraz do prądu elektrycznego i okresowa różnica potencjałów powoduje reakcję $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, który to nadtlenek jest bakteriobójczy (rys. 8.63) [19].



Rys. 8.63. Wykres pokazujący adsorpcję bakterii w funkcji potencjału elektrody. Czas każdego eksperymentu wynosi 3 h, wg Dhara [19, 33]

Fig. 8.63. Adsorption of bacteria vs. electrode potential. Each experiment was conducted for 3 hours [19, 33]

Sumaryczną reakcję korodującego oddziaływania bakterii można zapisać:



Z reakcji (8.40) wynika, że na 3 mole powstałego wodorotlenku żelazawego tworzy się 1 mol siarczku FeS, co potwierdzają analizy produktów korozji wywołanej bakteriami. Zauważono niestety, iż pewien rodzaj bakterii, który nie redukuje SO_4^{2-} , także jest stymulatorem korozji. Korzystne jest zatem napowietrzanie wody a nawet stosowanie środków bakteriobójczych w tych przypadkach, gdzie jest to możliwe i celowe.

9. KONWERSJA ELEKTROCHEMICZNA I MAGAZYNOWANIE ENERGII

W tradycyjnym ujęciu [85-87, 150-152, 224], omawianie zagadnień wytwarzania i magazynowania energii elektrycznej w elektrochemii rozpoczyna się od ogniw konwencjonalnych, zwanych *akumulatorami*. Poza akumulatorami coraz większe znaczenie mają ogniwa paliwowe oraz ogniwa fotowoltaiczne. Jednakże w ostatnich latach niektórzy autorzy proponują odwrócenie kolejności omawiania elektrochemicznych źródeł energii [19]. Przyczyną zmiany tradycyjnej kolejności jest rosnące znaczenie ogniw fotowoltaicznych i możliwości lepszego wykorzystania energii słonecznej.

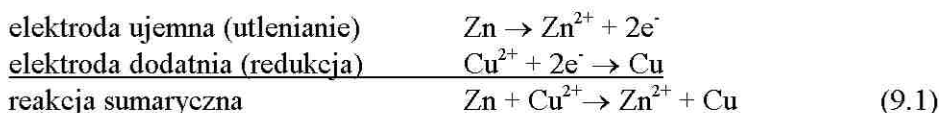
Na początku warto zaznaczyć [19, 88, 150, 224], że występuje tradycyjny podział na ogniwa pierwotne i wtórne. *Ogniwem pierwotnym* nazywa się ogniwo elektrochemiczne generujące prąd elektryczny. Reakcja ogniwa jest sumarycznie reakcją chemiczną, której reakcje cząstkowe mają charakter elektrochemiczny i przebiegają na dwu oddzielnych elektrodach. Proces odwrotny, elektroliza tylko w ogniwie wtórnym może być traktowana jako proste odwrócenie ogniwa (są procesy elektrolizy, w których kierunek reakcji w ogniwie i w elektrolizie jest taki sam a nie biegnie przeciwnie). *Ogniwo wtórne* jest ogniwem elektrochemicznym, które może działać bądź jako ogniwo pierwotne, bądź jako elektrolizer. Ogniwo wtórne jest nazywane *akumulatorem*. Uwzględniając zaprezentowany podział ogniw [19, 85-87, 150-152] należy stwierdzić, że typowym ogniwem pierwotnym jest *ogniwo paliwowe*. Tematyka obejmująca konwersję elektrochemiczną dotyczy zwykle ogniw paliwowych oraz akumulatorów energii elektrycznej. W rozdziale tym na wstępie omówiono ogniwa konwencjonalne i akumulatory. Dalsza część rozdziału dotyczy konwersji elektrochemicznej, budowy ogniw paliwowych, ich podziału i znaczenia. Dopiero na końcu rozdziału 9 rozpatrywane są ogniwa i „baterie” słoneczne, które często opisywane są w rozdziale dotyczącym fotoogniw lub ogólniej, dziale fotoelektrochemii.

9.1. Magazynowanie energii

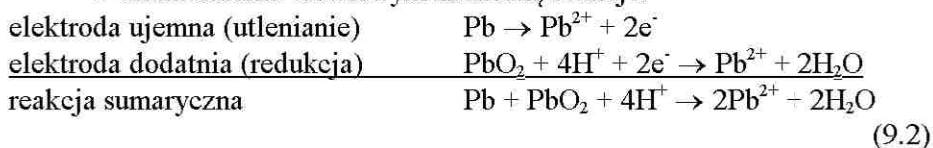
Energia wytworzona przez różne źródła energii elektrycznej często wymaga „przechowania” lub zmagazynowania. Temu celowi służą ogniwa i akumulatory, łączone czasem w „baterie elektryczne”. W praktyce występuje jednak ograniczenie wielkości i rozmiarów „baterii”. Ogniwa takie nazywa się ogniwami wtórnymi, ponieważ *ogniwa pierwotne* są w rzeczywistości ogniwami paliwowymi.

9.1.1. Historia i podział ogniw

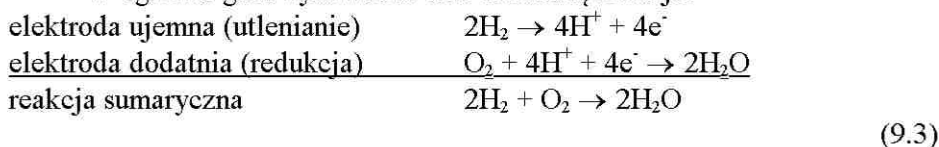
Volta (1800) był pierwszym badaczem, który uzyskał prąd elektryczny z reakcji chemicznej. Pierwszym znanym ogniwem energii jest ogniwo Daniella (1836). W ogniwie Daniella zastosowano 2 elektrody: miedzianą Cu stykającą się z roztworem CuSO_4 , oraz cynkową Zn – z rozcieńczonym roztworem H_2SO_4 . Oba elektrolity oddzielone były porowatą przegrodą. Gdy zewrzeć zaciski ogniwa poprzez zewnętrzną oporność, wówczas z ogniwa będzie czerpana energia i ogniwo będzie się rozładowywać; na elektrodzie ujemnej będzie zachodzić utlenianie, a na elektrodzie dodatniej redukcja. Wolne elektrony będą przepływać od bieguna ujemnego do bieguna dodatniego. W ogniwie Daniella zachodzą reakcje:



W akumulatorze ołowiowym zachodzą reakcje:



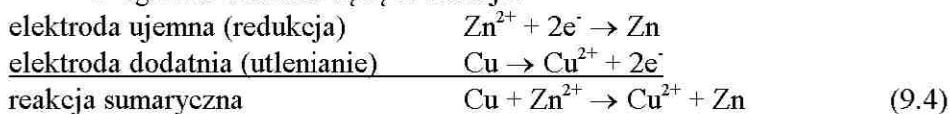
W ogniwie gazowym wodór-tlen zachodzą reakcje:



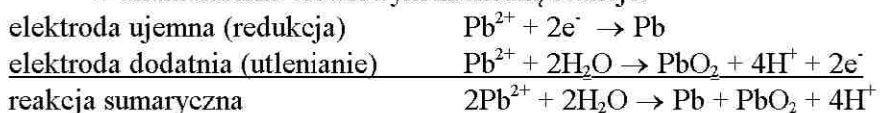
Gdy odwrotnie, do zacisków ogniwa elektrochemicznego przyłoży się wystarczająco duży potencjał, by spowodować przepływ prądu w przeciwnym kierunku, wówczas spowoduje się elektrolizę roztworu i ewentualnie ładowa-

nie ogniwa wtórnego. W takim przypadku na elektrodzie ujemnej będzie zachodzić redukcja, a na elektrodzie dodatniej utlenianie. Wolne elektrony popłyną od bieguna dodatniego do bieguna ujemnego.

W ogniwie Daniella będą to reakcje:

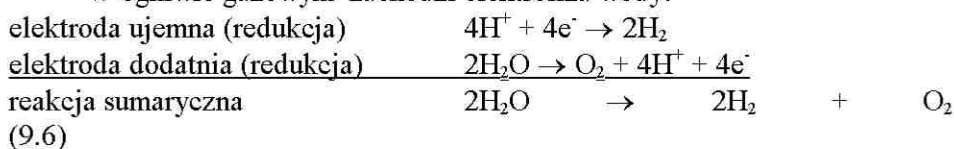


W akumulatorze ołowiowym zachodzą reakcje:



(9.5)

W ogniwie gazowym zachodzi elektroliza wody:



W ogniwie Leclanché'go (1866) zastosowano PbO_2 i/lub MnO_2 jako katodę, podczas gdy Zn był anodą w roztworze NH_4Cl . Ogniwo to w swojej niezmienionej formie przetrwało ponad 100 lat.

Dalszy rozwój, to ogniwa suche, jak np. Gassnera (1888), akumulatory niklowo-kadmowe Jungnera (1896), akumulatory żelazowo-niklowe Edisona (1900), srebrowo-cynkowe André (1940), oraz wiele nowych ogniw i akumulatorów energii elektrycznej rozwijanych obecnie (poczynając od roku 1960). Wykaz najczęściej spotykanych ogniw i akumulatorów przedstawiono w Tabeli 9.1 [19].

9.1.2. Akumulator ołowiowy

W akumulatorze ołowiowym (stosując dwie elektrody ołowiane), przy elektrolizie kwasu siarkowego nasyconego $PbSO_4$, na katodzie wydziela się metaliczny ołów a na anodzie zachodzi proces utleniania jonów Pb^{2+} do Pb^{4+} . W wyniku hydrolizy na anodzie wydziela się PbO_2 . Powstaje ogniwo galwaniczne:

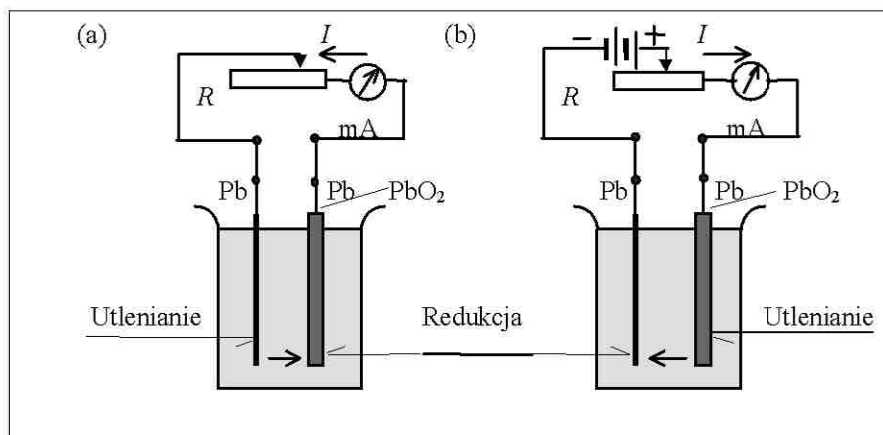
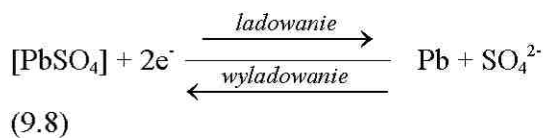


Tablica 9.1. Dane charakterystyczne ogniw i akumulatorów energii elektrycznej [19]

Table 9.1. Characteristics of cells and electric energy accumulators/storage cells [19]

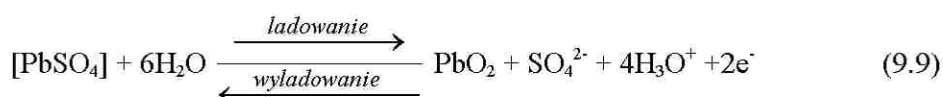
Rodzaj, przeznaczenie, lub zastosowanie	E L E K T R O D A		Elektrolit	SEM ogniwa, V
	Katoda	Anoda		
1	2	3	4	5
<i>1. Elektrolity - wodne roztwory soli nieorganicznych</i>				
Ogniwo suche (Leclanché)	MnO ₂	Zn	NH ₄ Cl/ZnCl ₂	1,50
Depolaryzowane powietrz.	O ₂	Zn	NH ₄ Cl/ZnCl ₂	1,40
Torpedo W/A	AgCl	Mg	NaCl; woda morską	1,30
Balony meteorologiczne	PbO ₂	Mg	NaCl lub KCl	1,80
<i>2. Elektrolity - wodne roztwory zasad lub kwasów</i>				
Akumulator alkaliczny man-ganowy (Leclanché)	MnO ₂	Zn	KOH	1,50
J.w. do zastosowań wojsk.	MnO ₂	Mg	KOH	1,65
Rtęciowo-cynkowe (Rubens-Mallory)	HgO	Zn	KOH	1,30
Rtęciowo-indowe	HgO	In/Bi	KOH	1,16
Depolaryzow. powietrz.	O ₂	Zn	KOH	1,40
Lalande-Chaperon'a N/D	CuO	Zn	NaOH	1.10

Wydzielanie Pb i PbO₂ na katodzie i anodzie (rys. 9.1) może przebiegać dopóty, dopóki w roztworze znajdują się jony Pb²⁺ dostarczane przez rozpuszczenie się stałego PbSO₄. Na elektrodach przebiegają następujące reakcje cząstkowe:

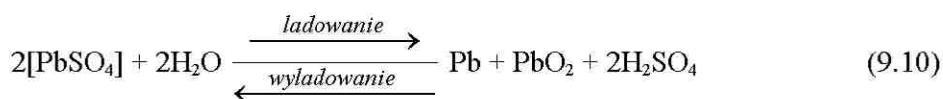


Rys. 9.1. Schemat akumulatora ołowiowego: (a) w czasie rozładowania, (b) w czasie ładowania

Fig. 9.1. Scheme of lead-acid accumulator: (a) during discharge, (b) when charging



Procesy elektrodowe (9.8) i (9.9) można połączyć w reakcję sumaryczną



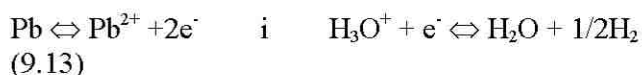
SEM akumulatora można obliczyć z potencjałów elektrod. Potencjał elektrody PbO_2 , która jest elektrodą redoks otrzymuje się z zależności [131]:

$$E_k = E_{ok} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^6} \quad (9.11)$$

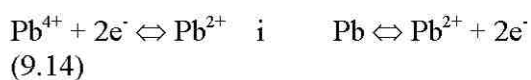
a potencjał elektrody ołowianej z zależności

$$E_a = E_{oa} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \quad (9.12)$$

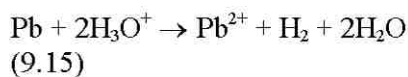
Równoczesny przebieg reakcji na obu elektrodach akumulatora ołowiowego przyczyniają się do powstania potencjału mieszanego [152]. W reakcji anodowej metal elektrody ulega rozтворzeniu (korozji), przechodząc w stan jonowy, natomiast powstałe w tej reakcji elektrony są zużywane w reakcji katodowej. Powstaje potencjał mieszany potencjału anodowego i katodowego. Na tym polega znane zjawisko „samowyladowania” akumulatora ołowianego (rys. 9.2), jako wynik procesów zachodzących na elektrodzie ołowianej



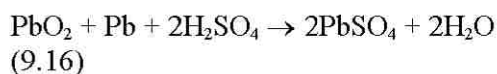
i na elektrodzie PbO_2

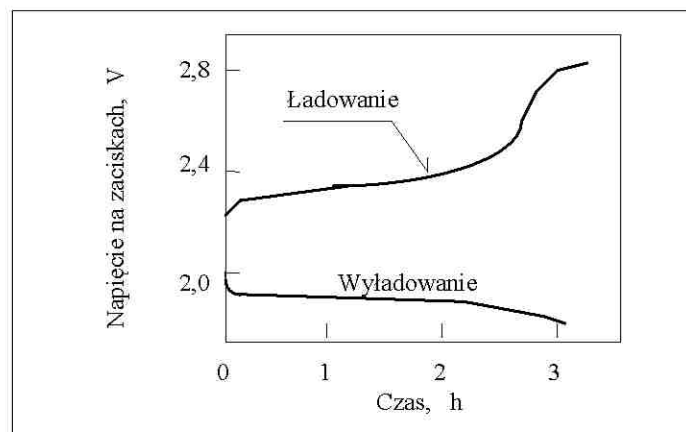


Procesy te bez przepływu prądu prowadzą do reakcji nieodwracalnych:



lub





Rys. 9.2. Krzywe ładowania i wyładowania akumulatora ołowianego przy stałym natężeniu prądu [152]

Fig. 9.2. Curves of charge and discharge for lead-acid accumulator at constant current intensity [152]

Proces (9.15) przyspiesza znacznie zanieczyszczenia roztworu elektrolitu jonami metali szlachetniejszych od ołowiu, które wydzielają się na katodzie podczas procesu ładowania, jeżeli nadpotencjał wodoru na tych metalach jest mniejszy niż dla ołowiu. Śladowe ilości Pt powodują np., że akumulator jest niezdatny do użytku. Proces (9.16) jest szczególnie szkodliwy, ponieważ powoduje zniszczenie ramy ołowianej elektrody PbO_2 .

Powstający podczas wyładowania lub samowyładowania (rys. 9.2) akumulatora $PbSO_4$ ma skłonność do starzenia się i jest związany ze wzrostem kryształów; taki grubokrystaliczny siarczan ołowiu znacznie trudniej ulega redukcji lub utlenieniu. Tak zwane „zasiarczenie” płyt zmniejsza „pojemność” akumulatora. Można temu zapobiec przez regularne ładowanie akumulatora nawet wówczas, gdy się go nie używa. Nieodwracalne zjawiska polaryzacji, zależnie od gęstości prądu ładowania i wyładowania powodują, że *sprawność* akumulatora stale znacznie odbiega od jedności i maleje ze wzrostem gęstości prądu.

Podczas ładowania akumulatora na elektrodach wydzielają się gazy: wodór i tlen. Oznacza to utratę wody, którą należy uzupełnić. Główną wadą akumulatorów ołowiowych jest ich duży ciężar jednostkowy. Żywotność akumulatora w zastosowaniach do samochodów wynosi około 4 lat. Bateria akumulatorów w zastosowaniach stacjonarnych, stosowana w systemach telefonicznych, może pracować nawet 25 lat.

9.2. Wielkości charakteryzujące ogniwa i akumulatory

Chociaż każdy rodzaj akumulatora/ogniwa ma swoją charakterystyczną cechę [19], to jedną ze wspólnych wielkości charakterystycznych jest *gęstość energii*, mierzona w Wh.kg^{-1} masy. Teoretycznie można uzyskać 200-500 Wh.kg^{-1} , jednak w praktyce mieści się ona w granicach 20-100 Wh.kg^{-1} i maleje ze wzrostem nadpotencjału (wyładowania akumulatora). Dla ołowiowych akumulatorów kwasowych wielkość ta wynosi zaledwie $\sim 30 \text{ Wh.kg}^{-1}$.

Inną miarą gęstości energii jest ilość Wh.dm^{-3} roztworu elektrolitu akumulatora i wynosi ona od 100 do 1000. Występuje odwrotna zależność pomiędzy mocą a gęstością energii. Porównanie gęstości energii w watogodzinach na jednostkę masy i jednostkę objętości dla wybranych ogniw pierwotnych [224] podano w Tablicy 9.2 (1 W.h = 3,60 kJ).

Następną wielkością charakterystyczną jest *stopień rozładowania* akumulatora. Nie można dopuścić do całkowitego rozładowania akumulatora. Chociaż idealny akumulator powinien dawać stałe napięcie, to w praktyce występuje pewien niewielki spadek potencjału w miarę użytkowania akumulatora. Zjawisko to związane jest z działaniem układów redoks. Dla maksymalnego wydłużenia żywotności akumulatora, nie można dopuścić do większego niż 20-40% wyładowania jednorazowego. Rozładowanie „głębokie” oznacza 80-90%.

Ilość ładowań jest kolejną ważną cechą akumulatora. Dla akumulatorów Ni-Cd wynosi ona około 1000. Zawsze jednak istotny jest stopień rozładowania.

Zwartość akumulatorów wynosi najczęściej około $0,3\text{-}3 \text{ kg/dm}^3$ objętości i przypisuje się ją do "objętościowej gęstości energii". Najgorszymi pod tym względem są akumulatory kwasowo-ołowiowe.

Żywotność akumulatorów zależy często od ich eksploatacji. Zależy ona także od temperatury pracy ogniwa i spada w niskich temperaturach eksploatacji.

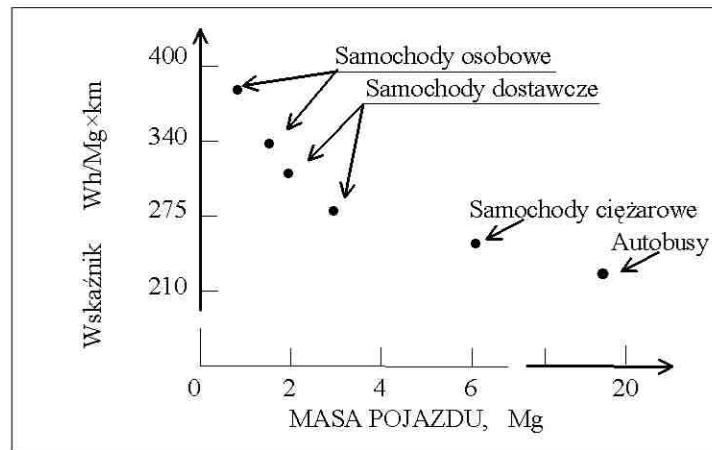
Tablica 9.2. Gęstości energii wybranych ogniw pierwotnych, wg [224]

Table 9.2. Energy densities of selected primary cells [224]

Schemat i nazwa ogniwa	Gęstość energii	
	$[\text{W.h.kg}^{-1}]$	$[\text{W.h.dm}^{-3}]$

Zn NH ₄ Cl _(aq) MnO _{2(s)} C (ogniwo Leclanche'go suche)	45-60	100-130
Zn KOH _(aq) MnO _{2(s)} C (alkaliczne suche)	90-100	210-230
Zn KOH _(aq) HgO _(s) Hg (Rubena)	100-120	400-500
Zn KOH _(aq) O _{2(g)} C (powietrzne tradycyjne)	~60	~80
Mg woda morska AgCl _(s) Ag (Mg-AgCl rezerwowe)	140-160	—

Degradacja ogniwa polega na pogorszeniu jego pracy. Mechanizmy degradacyjne obejmują reakcje uboczne polegające np. na postępującej zmianie użytecznego tlenku w bezużyteczny siarczan ołowiu w akumulatorach kwasowo-ołowiowych, czy zmianie kształtu elektrod Zn spowodowaną różnym rozdziałem prądu w czasie ładowania i rozładowania. Częstym powodem nagłego pogorszenia pracy a nawet trwałego uszkodzenia akumulatora jest przedostanie się niewielkiej nawet ilości zanieczyszczeń do elektrolitu. Prowadzi to do zmiany zwilżalności powierzchni elektrod, zalania porów, wycieku i w konsekwencji do trwałego uszkodzenia akumulatora. Poprawa tego stanu możliwa jest zarówno na poziomie technicznym, inżynierskim, oraz w wielu przypadkach — materiałowym (rys. 9.3).



Rys. 9.3. Zapotrzebowanie energetyczne dla ruchu różnych pojazdów wg [19]

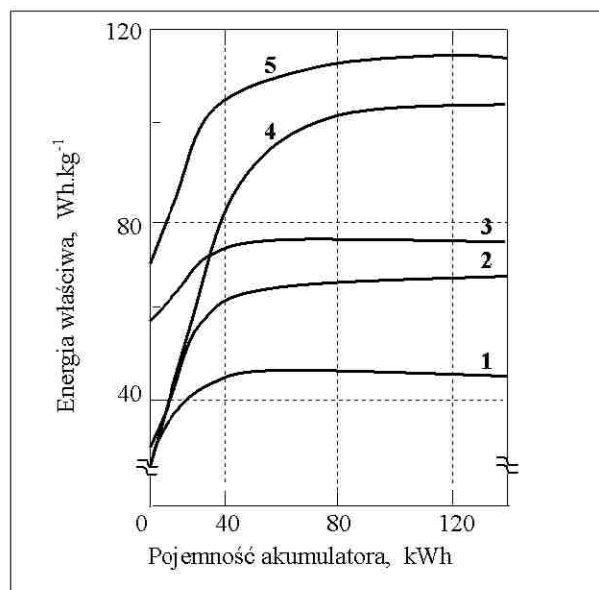
Fig. 9.3. Energetic demands for different vehicles motion [19]

9.3. Akumulatory dla pojazdów mechanicznych

Zastosowanie akumulatorów i baterii elektrycznych do napędów samochodów jest wciąż ograniczone do uruchomienia silnika spalinowego. Nieliczne są przypadki napędu elektrycznego pojazdów, głównie służących w ruchu miejskim. W stanie Kalifornia, USA przyjęto program zakazujący używania pojazdów napędzanych paliwami kopalnianymi po roku 2007. Zmusiło to firmę *General Motors* do uruchomienia do roku 1997 planu „*The Impact*” przewidującego rozpoczęcie produkcji samochodów z napędem elektrycznym.

Poglądowy wykres zapotrzebowania energii, w watach na tonę razy przebyta droga w kilometrach, pokazano na rys. 9.3. Z wykresu wynika, że jest ono niemal dwukrotnie wyższe dla samochodów osobowych w porównaniu z autobusami lub nawet samochodami ciężarowymi.

W odniesieniu do energii właściwej (rys. 9.4), wyrażanej w $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy akumulatora, w funkcji pojemności w kWh, najbardziej zalecanymi są akumulatory Ni-Zn oraz Na-S [19]. Z różnych względów, producenci samochodów



Rys. 9.4. Wpływ wielkości na energię właściwą różnych akumulatorów: 1 – ołowiowo-kwasowy, 2 – niklowo-żelazowy, 3 – niklowo-cynkowy, 4 – cynkowo-chlorowy, 5 – Li/FeS lub Na/S (ceram.), wg [19]

Fig. 9.4. Effect of accumulator size on its specific energy for different accumulators: 1 – lead-acid, 2 – nickel-iron, 3 – nickel-zinc, 4 – zinc-chlorine, 5 – Li/FeS or Na/S (ceramic) [19]

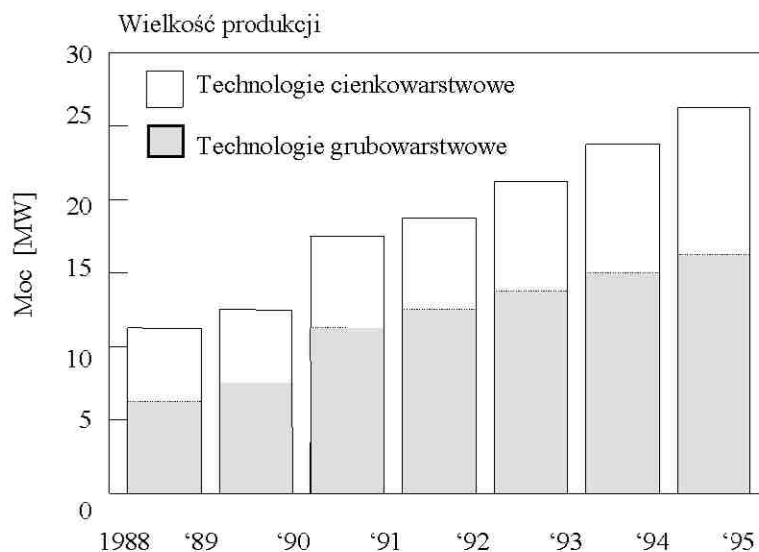
mają często innych faworytów niż wynikałoby to z przytoczonych danych [224].

9.4. Wstęp do fotowoltaiki

Ponad 150 lat temu, w 1839 roku, Becquerel zauważył, że naświetlanie pewnych elektrod w roztworze generuje prąd elektryczny. Odkrycie efektu fotowoltaicznego nie było jednak możliwe do wykorzystania do czasu rozwoju materiałów półprzewodnikowych, a więc do lat 50-tych naszego stulecia. W 1955 roku rozpoczęto badania pierwszych półprzewodników do zastosowań elektrochemicznych. Materiałem półprzewodnikowym był początkowo german.

W roku 1959 Dewald [za 19] opublikował pracę, w której wskazał na znaczenie dziur nadmiarowych w pasmie walencyjnym oraz elektronów nadmiarowych w pasmie przewodzącym w powiązaniu z prądami anodowym

i katodowym w nieoświetlonych elektrodach półprzewodnikowych. Badania lat 1970-tych (Fujishima & Honda [za 19]) zaowocowały możliwością rozszczepiania wody pod wpływem światła słonecznego padającego na TiO_2 w roztworze (w połączeniu z elektrodą Pt dla wytworzenia ogniwa). Od początku lat 1980-tych notuje się olbrzymi rozwój prac z dziedziny fotoelektrochemii, z użyciem krzemu monokrystalicznego jak i amorficznego, jak również kontynuowane są badania wielu nowych materiałów półprzewodnikowych (rys. 9.5) [19, 92, 93, 171, 172, 224]. W roku 1980, na przykład, prace i artykuły z fotoelektrochemii stanowiły 27% najczęściej cytowanych prac chemicznych [19].



Rys. 9.5. Schematyczne ujęcie wzrostu produkcji energii elektrycznej otrzymywanej z fotoogniw wykonanych w technologii cienkowarstwowej (1) i grubowarstwowej (2) przez firmę *Siemens Solar Industries* w USA, wg [208]

Fig. 9.5. Growth in electric energy production obtained from the photocells made in thin-layer technology (1) and thick-layer technology, by *Siemens Solar Industries* in USA, acc. to [208]

W warunkach laboratoryjnych, sprawność obecnych ogniw słonecznych opartych na krzemie polikrystalicznym sięga już 20% i więcej [171]. W praktyce jednak, sprawność masowo produkowanych ogniw słonecznych nie przekracza 14% w środku słonecznego dnia.

Istnieją dwa typy ogniw słonecznych opartych na krzemie:

- (1) ogniwa grubowarstwowe, wykonane z krzemu krystalicznego, oraz
- (2) ogniwa cienkowarstwowe, wykonane z różnych materiałów takich np. jak amorficzny krzem i dwuselenek indowo-miedziowy.

Na skalę masową produkowane są przede wszystkim ogniwa oparte na monokrystalicznym krzemie. Sprawność indywidualnego ogniwa krzemowego waha się od 13 do 16% w warunkach normalnych, tj. w temperaturze 25 °C, przy nasłonecznieniu 1000 W.m⁻², w południe.

9.5. Ogniwa fotowoltaiczne

Ogólnie znane są trzy rodzaje stałych ogniw fotowoltaicznych:

- (1) fotoogniwa pn
- (2) ogniwa Schottky'ego,
- (3) ogniwa fotoelektrochemiczne odtwarzalne.

Zależności gęstość prądu-napięcie dla pierwszych dwu rodzajów ogniw można zapisać jako [11, 62, 77]:

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{eU}{nkT}\right) - 1 \right] - i_{\text{fot}} \quad (9.17a)$$

$$i = -i_o \left[\exp\left(-\frac{eU}{nkT}\right) - 1 \right] + i_{\text{fot}} \quad (9.17b)$$

gdzie:

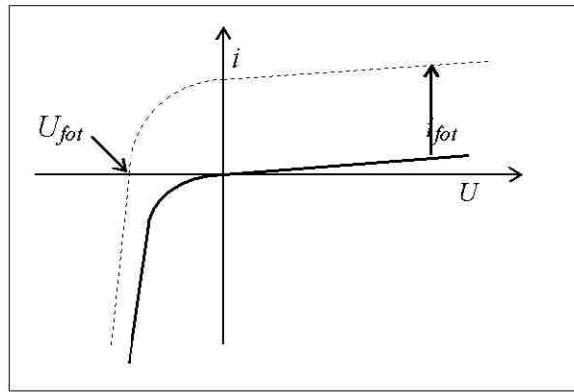
i_o – gęstość prądu nasycenia odwrotnie polaryzowanej diody lub gęstość prądu wymiany w stanie równowagi,

U – przyłożone napięcie,

i_{fot} – gęstość fotoprądu,

n – tzw. czynnik idealności; dla złączy idealnych $n=1$, zwykle jednak $n > 1$.

Typowe krzywe prąd-napięcie w ciemności (krzywa ciągła) i przy nasłonecznieniu (linia przerywana) pokazano na rys. 9.6. Odpowiadający fotoprąd w kierunku przeciwnym jest proporcjonalny do intensywności światła. Fotopotencjał U_{fot} zmierzony w warunkach obwodu otwartego odpowiada prądowi ciemnemu, tj. tam gdzie prąd całkowity wynosi zero pod pewnym oświetleniem. Dla $i = 0$ uzyskuje się wówczas:



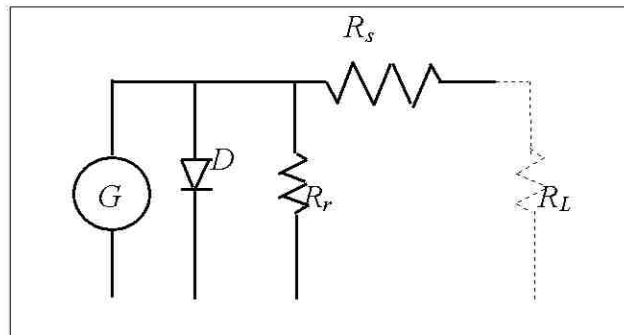
Rys. 9.6. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa słonecznego [151, 202]

Fig. 9.6. Solar cell current-voltage characteristics [151, 202]

$$U_{fot} = \frac{nkT}{e} \ln \left[\frac{i_{fot}}{i_o} + 1 \right]$$

(9.18)

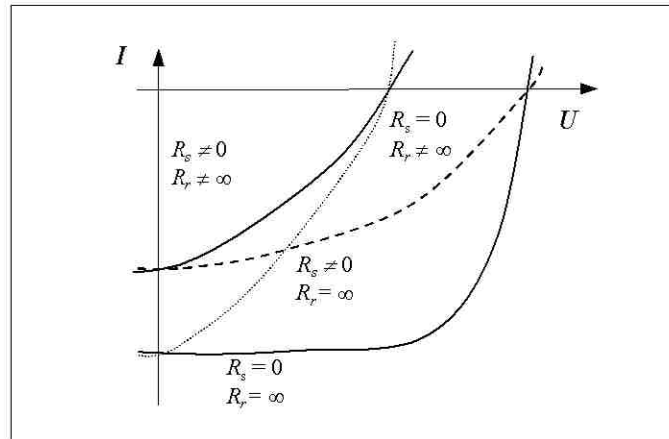
Zastępczy obwód elektryczny fotoogniwa przedstawiono na rys. 9.7. Ogniwo to jest reprezentowane przez zależne od natężenia oświetlenia źródło prądu G , połączone równolegle z diodą D , szeregową opornością zastępczą R_s , opornością równoległą R_r i opornością obciążenia zewnętrznego R_L .



Rys. 9.7. Schemat zastępczy obwodu elektrycznego fotoogniwa [202]

Fig. 9.7. Substitute scheme for electric photocell circuit [202]

Dla zastępczego obwodu elektrycznego fotoogniwa rozwartego oporność obciążenia jest nieskończenie duża i napięcie fotowoltaiczne U_{fot} dąży do wartości maksymalnej. Dla obwodu zwartego oporność obciążenia równa jest zero i prąd fotoelektryczny zwarciovowy jest maksymalny. Dla skończonej wartości oporności obciążenia w obwodzie zastępczym, to znaczy gdy $R_L = \text{const}$ przy określonej wartości napięcia fotowoltaicznego, napięcie na oporności obciążenia jest tym mniejsze, im większa jest szeregowa oporność zastępcza R_s .



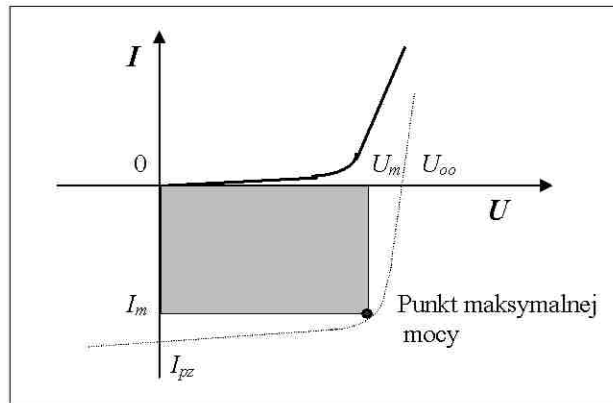
Rys. 9.8. Charakterystyki prądowo-napięciowe fotoogniwa i cztery przypadki szczególne, wg [202]

Fig. 9.8. Photocell current-voltage characteristics for four specific cases [202]

Charakterystyki prądowo-napięciowe fotoogniwa w zależności od szeregowej oporności R_s i od równoległej oporności R_r pokazano na rys. 9.8. Gdy szeregową oporność $R_s = 0$ a równoległą oporność $R_r = \infty$ to charakterystyka prądowo-napięciowa odpowiada ogniwu idealnemu. W rzeczywistości, R_s i R_r mają wartości skończone, większe od zera, dlatego charakterystyki $I-V$ różnią się od charakterystyki idealnego fotoogniwa.

Na rys. 9.9 przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowe fotoogniwa w stanie oświetlonym i bez oświetlenia. Na skutek oświetlenia zmienia się charakterystyka prądowo-napięciowa i pojawia się – widoczny na rys. 9.9 – prąd ujemny. Przecięcie charakterystyk z osią prądu i napięcia wyznaczają punkty odpowiednio prądu zwarciovowego I_{pz} napięcia w obwodzie otwartym U_{oo} . U_m i I_m określają odpowiednio maksymalne napięcie i prąd oddawane przez ogniwo w warunkach maksymalnego obciążenia mocą elektryczną. Maksymal-

ną moc ogniwa określa wpisany między osie U , I prostokąt o maksymalnej powierzchni.



Rys. 9.9. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa oświetlonego (linia przerywana) oraz nieoświetlonego (linia ciągła) [19, 202]

Fig. 9.9. Current-voltage characteristics of illuminated cell (dotted line) and non-illuminated cell (solid line) [19, 202]

9.6. Efektywność przemiany energii promieniowania świetlnego w energię chemiczną i elektryczną

Gdy światło pada na elektrodę półprzewodnikową, jego intensywność P w W/cm^2 daje fotoprąd o gęstości i_{fot} . Energia użyteczna, którą można uzyskać z tego fotoprądu zależy od wielu czynników. Maksymalna możliwa wydajność energetyczna fotoogniwa wynosi $i_{\text{fot}}V_{\text{odwr}}$, gdzie V_{odwr} jest odwracalnym potencjałem termodynamicznym. W rzeczywistości występuje raczej V_{rz} na skutek polaryzacji, czyli $i_{\text{fot}}V_{\text{odwr}} - \Sigma \eta(i_{\text{fot}})$. Otrzymuje się zatem:

$$\varepsilon_{\text{max}} = \frac{i_{\text{fot}}V_{\text{odwr}}}{I} \quad (9.19)$$

Efektywność przemiany energii promieniowania świetlnego w energię elektryczną określa współczynnik konwersji $\varepsilon_{\text{konw}}$ obliczany ze wzoru:

$$\varepsilon_{\text{konw}} = \frac{P_{\text{wyj}}}{P_{\text{wej}}} \quad (9.20)$$

gdzie:

P_{wyj} – maksymalna moc wyjściowa w W/cm^2 ,
 P_{wej} – moc promieniowania świetlnego w W/cm^2 .

Maksymalna moc wyjściowa wyrażona jest równaniem:

$$P_{wyj} = I_m U_m \quad \text{lub} \quad P_{out} = I_{pz} U_{oc} FF \quad (9.21)$$

gdzie:

$$FF = \frac{I_m U_m}{I_{pz} U_{oo}} \quad (9.22)$$

nazywany jest współczynnikiem wypełnienia (*fill factor*),

I_m – fotoprąd w warunkach maksymalnego obciążenia,

U_m – napięcie fotoelektryczne w warunkach maksymalnego obciążenia,

I_{pz} – fotoprąd zwarcia,

U_{oo} – napięcie fotoelektryczne w obwodzie otwartym.

Dla idealnego fotoogniwa współczynnik wypełnienia $FF = 1$, dla ogniwa rzeczywistego $0,7 < FF < 0,9$.

Współczynnik konwersji energii promieniowania świetlnego w energię elektryczną może być wyznaczony z charakterystyki $I-U$:

$$\varepsilon_{konw} = \frac{I_{pz} U_{oo} FF}{P_{wej}} \quad (9.23)$$

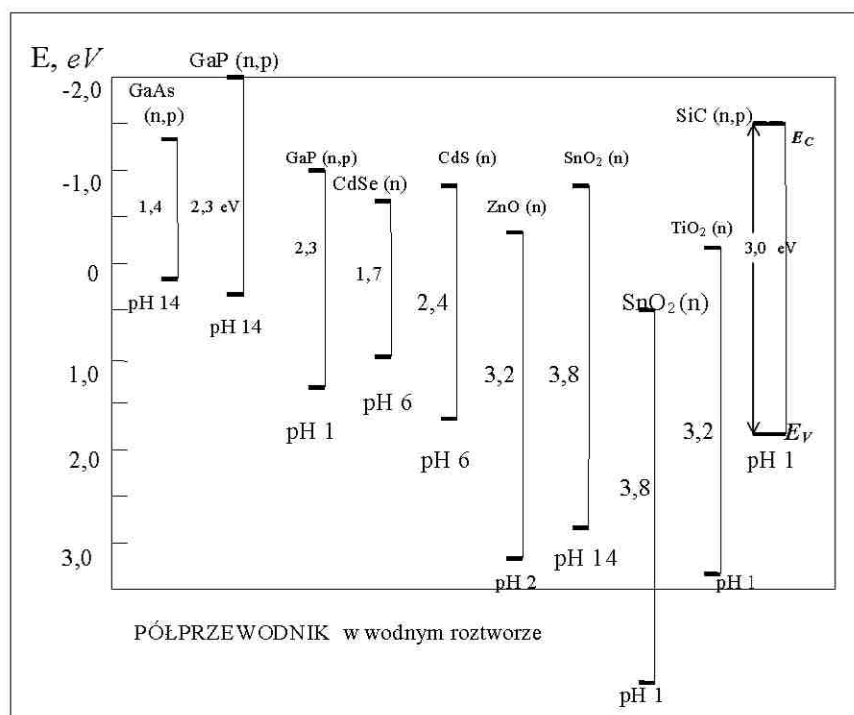
Dla pełnego określenia efektywności fotoogniwa i możliwości porównania go z innymi fotoogniwami należy podać także inne parametry pracy ogniwa jak temperatura, obciążenie, ciężar właściwy powietrza, itp. [19].

9.7. Bariera Schottky'ego i położenia pasma walencyjnego i pasma przewodzącego na granicy faz półprzewodnik/roztwór wodny

Jeśli elektrony z pasma przewodzącego półprzewodnika typu n, lub dziur z pasma walencyjnego półprzewodnika typu p, mają być przeniesione do roztworu elektrolitu (przewodnik jonowy), muszą one pokonać różnicę potencjału między potencjałem wnętrza a powierzchnią półprzewodnika z powodu ugięcia pasma (zob. rys. 9.7). Stopień/wielkość tego ugięcia, mierzona w woltach, nazywa się barierą Schottky'ego, albo – w fotoelektrochemii – potencjałem wbudowanym.

W przypadku gdy półprzewodnik typu n styka się z roztworem, w warunkach równowagi występuje ugięcie pasm i istnieje różnica potencjałów V_p między potencjałem wewnątrz a potencjałem na powierzchni. Jeśli elektrodę spolaryzować ujemnie, energia elektronów w pasmie przewodzącym wzrośnie, prowadząc do przesunięcia pasma ku górze, tym samym zmniejszając ugięcie pasma. Wielkość tego zmniejszenia ugięcia zależy od przyłożonego potencjału. Postępując w ten sposób można, przy pewnym potencjale elektrody V_{pp} do prowadzić do zaniku ugięcia. Potencjał ten nazywa się potencjałem płaskopasmowym. W ten sposób można określić wysokość bariery Schottky'ego, która wynosi $V_{równowag} - V_{pp}$.

Liczne badania dowodzą, że dla wielu półprzewodników – w tym tlenkowych – potencjał płaskopasmowy V_{pp} zmienia w zależności od pH roztworu (rys. 9.10) [171, 172].



Rys. 9.10. Położenie granic pasm przewodzenia (E_c – potencjał pasma przewodzenia) i walencyjnego (E_v – potencjał pasma walencyjnego) różnych półprzewodników w wodnych roztworach względem SEW, wg Memminga [172]

Fig. 9.10. Limits positions of conduction band (E_c – potential of conduction band) and valency band (E_v – potential of valency band) of different semiconductors in aqueous solutions against SHE, [172]

Znając potencjał płaskopasmowy, można obliczyć położenie poziomu Fermi’ego E_F oraz położenie granic pasm energetycznych półprzewodnika E_C i E_V można pokazać je na skali potencjałów elektrodowych (rys. 9.10). Obowiązują tu następujące zależności:

$$E_C - E_F = kT \ln(N_{CB} / n_e^0) \quad (9.24)$$

$$E_F - E_V = kT \ln(N_{VE} / n_p^0) \quad (9.25)$$

gdzie:

N_{CB} i N_{VE} – są gęstościami stanów odpowiednio w paśmie przewodzenia i walencyjnym,

n_e^0 i n_p^0 – są samoistną/własną koncentracją odpowiednio elektronów i dziur.

9.8. Stany powierzchniowe dla ogniwa z ciekłym elektrolitem

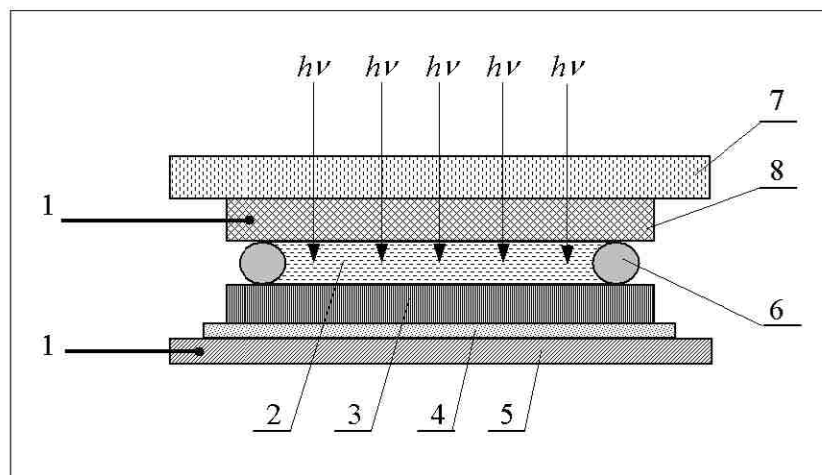
Istnieje podobieństwo między dyfuzyjną teorią warstwy podwójnej GCL [11] na granicy faz metal/roztwór elektrolitu a teorią Kingstona i Neustadtera dotyczącą relacji *potencjał-odległość* w półprzewodniku. Stany elektronowe spowodowane przez elektrony aberacyjne (odniesienie do jonów specyficznie zaadsorbowanych na metalu) zwane są „stanami powierzchniowymi”.

W badaniach nad półprzewodnikami zauważono ostatnio, że w niektórych przypadkach (stanach elektronowych) na powierzchni elektrod wykonanych z CdS i CdSe następował znaczny spadek fotoodprądu. Wytrawienie powierzchni elektrod powodowało znaczny wzrost prądu. Stan powierzchni zatem wpływa na przenoszenie elektronu przez warstwę Helmholtz’a.

W literaturze wymienia się dwa rodzaje stanów powierzchniowych. Pierwszy rodzaj – tak jak jest to w przypadku półprzewodnika n-GaAs – jest stanem powolnym, który pobudza przenoszenie ładunku. Stany powolne są niezależne od potencjału i powstają na skutek przemian chemicznych na powierzchni z powodu fotogeneracji dziur. Drugi rodzaj, to szybkie stany powierzchniowe polegające na wymianie ładunków między pasmami półprzewodnika a roztworem. Zależą one od potencjału. Pierwszy z nich występuje w ciemności, natomiast drugi tylko przy naświetlaniu powierzchni. Istnieje

związek między stanami powierzchniowymi a adsorpcją jonów z roztworu. Wykres pasma energetycznego dla n-GaAs wraz z rozkładem prawdopodobieństwa Gaussa stanów elektronowych w roztworze pokazano na rys. 9.10.

Ogniwo fotoelektrochemiczne (rys. 9.11) typu półprzewodnik/ciekły elektrolit funkcjonuje wg następującego mechanizmu. Po oświetleniu po-



Rys. 9.11. Ogniwo fotoelektrochemiczne: 1 – przewód miedziany, 2 – roztwór elektrolitu np. KI/I_2 , 3 – cienka warstwa półprzewodnika typu p, 4 – pasta Ag, 5 – folia Cu, 6 – uszczelka, 7 – szkło kwarcowe, 8 – warstwa ITO, wg [202, 203]

Fig. 9.11. Photo-electrochemical cell: 1 – copper conductor, 2 – electrolyte solution e.g. KI/I_2 , 3 – thin layer of p-type semiconductor, 4 – Ag paste, 5 – Cu foil, 6 – seal, 7 – silica glass, 8 – ITO layer, [202, 203]

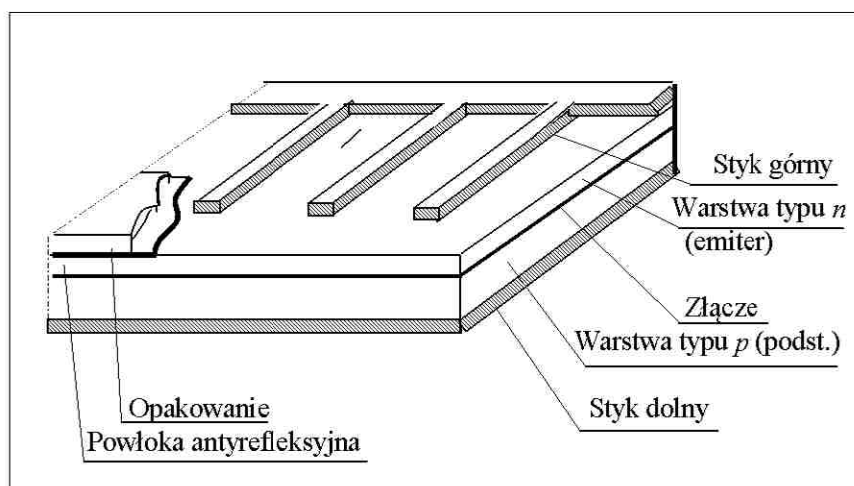
wierzchni półprzewodnikowej fotoelektrody utworzone przez fotony pary elektron-dziura ulegają rozdzielaniu pod działaniem wewnętrznego pola elektrycznego w złączu półprzewodnik-elektrolit. Mniejszościowe nośniki przenoszą się do granicy rozdziału półprzewodnik/roztwór gdzie wchodzi w reakcję z elektrolitem. Nośniki większościowe przepływają do półprzewodnika i dalej przez zewnętrzny obwód na drugą elektrodę (przeciwelektrodę) fotoelektrochemicznego ogniwa, gdzie wchodzi w reakcję z elektrolitem. Schemat fotoogniwa z ciekłym elektrolitem pokazano na rys.9.11.

Po zwarceniu tego fotoogniwa obwodem zewnętrznym 1 i oświetleniu ($h\nu$) fotoelektrody półprzewodnikowej 3, wskutek absorpcji fotonów o energii większej od przerwy energetycznej E_g półprzewodnika, generowane pary elektron-dziura ulegają rozdzielaniu pod wpływem wewnętrznego lokalnego pola

elektrycznego występującego w złączu elektrolit-półprzewodnik, czyli w tzw. złączu Schottky'ego. Dziury migrują w kierunku obwodu zewnętrznego, gdzie są rekombinowane powodując napływ nowych elektronów i ładując dodatnio przeciwelektrodę ITO (8) (z j. ang. – ITO indium tin oxide, *tlenek indowocynowy* $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). Elektrony jako nośniki mniejszościowe dążą do granicy rozdziału półprzewodnik/elektrolit gdzie są wstrzykiwane do stanów akceptorowych elektrolitu redukując wolny jod I_2 do jonów jodkowych 2I^- . Jony jodkowe I^- przepływają do naładowanej dodatnio przeciwelektrody przekazując jej elektrony i utleniając się do wolnego jodu I_2 . Powstały w elektrolicie gradient stężeń wymusza przepływ jodu I_2 do obszaru fotoelektrody, gdzie następuje ponowna jego redukcja. Proces ten powtarza się a obwodem zewnętrznym płynie prąd elektryczny.

9. 9. Fotoogniwa stałe

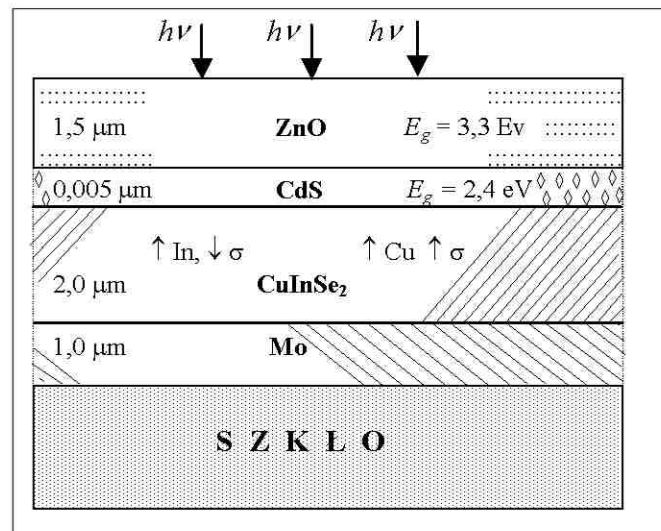
Koszty wytwarzania fotoogniwa decydują często o jego budowie i wykorzystaniu odpowiedniego rodzaju ogniw. Zasady budowy ogniwa słonecznego stałego pokazano na rys. 9.12.



Rys. 9.12. Zasada budowy ogniwa słonecznego [92]

Fig. 9.12. Principle of solar cell structure [92]

Jednym z przykładów takiego ogniwa fotowoltaicznego (rys. 9.13) jest ogniwo oparte o polikrystaliczny CuInSe_2 . Na rys. 9.13 podano grubości poszczególnych warstw oraz wielkość przerwy energetycznej E_g [93, 171, 172, 202].



Rys. 9.13. Przekrój przez typowe ogniwo słoneczne CuInSe_2 o wysokiej sprawności [38]

Fig. 9.13. Cross-section of CuInSe_2 typical solar cell of high efficiency [38]

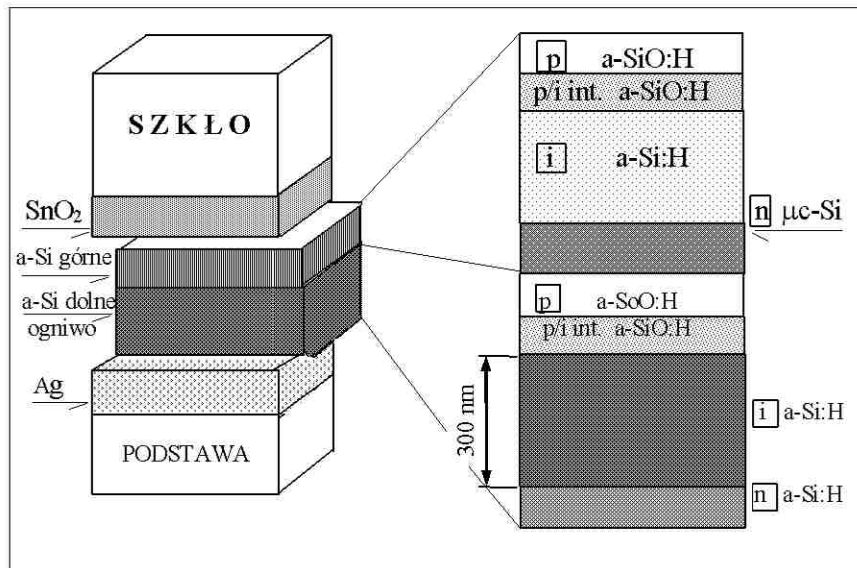
Obecna technologia pozwala na otrzymywanie całych modułów ogniwo fotowoltaicznych opartych na krzemie amorficznym a-Si. Sprawność takich modułów przekracza 10%, natomiast w warunkach pracy ustabilizowanej wynosi ona zwykle 8,5%. Na rys. 9.14 pokazano schematycznie budowę takiego ogniwa a-Si w układzie „tandemowym”.

Zasady budowy modułów, zestawów, oraz całych pól zestawów ogniwo słonecznych pokazano na rys. 9.15 [146]. Tego typu pola, tworzące w efekcie helioelektrownię, pracują m.in. w Niemczech nad Mozelą.

9.10. Wykorzystanie energii świetlnej w innych procesach fotoelektrochemicznych

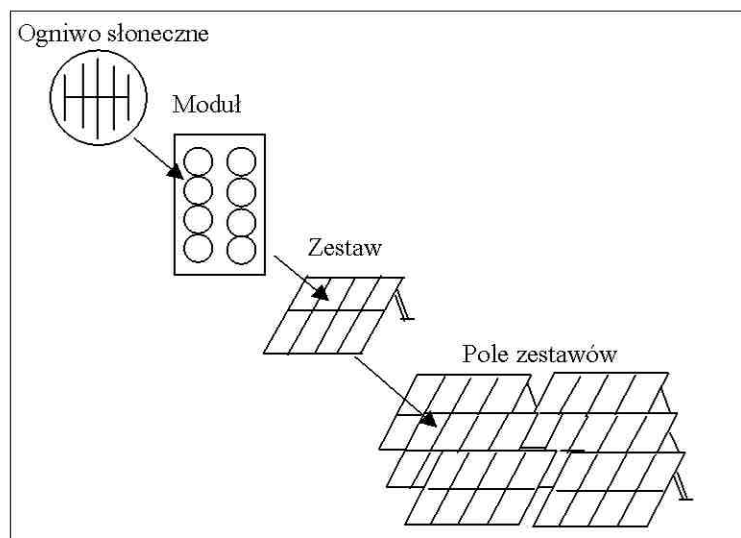
Fotoelektrochemiczne oddziaływanie światła wykorzystywane bywa obecnie do bardzo różnorodnych celów. Warto zwrócić uwagę przynajmniej na dwa takie zastosowania:

- rozkład odpadów/materiałów organicznych,
- rozszczepianie wody.



Rys. 9.14. Schemat budowy ogniwa stałego na krzemie amorficznym domieszkowanym wodorem (a-Si:H) pracującego w układzie tandemowym [38]

Fig. 9.14. Scheme of solid cell structure based on hydrogen doped amorphous silicone (a-Si:H) operating arranged in series [38]

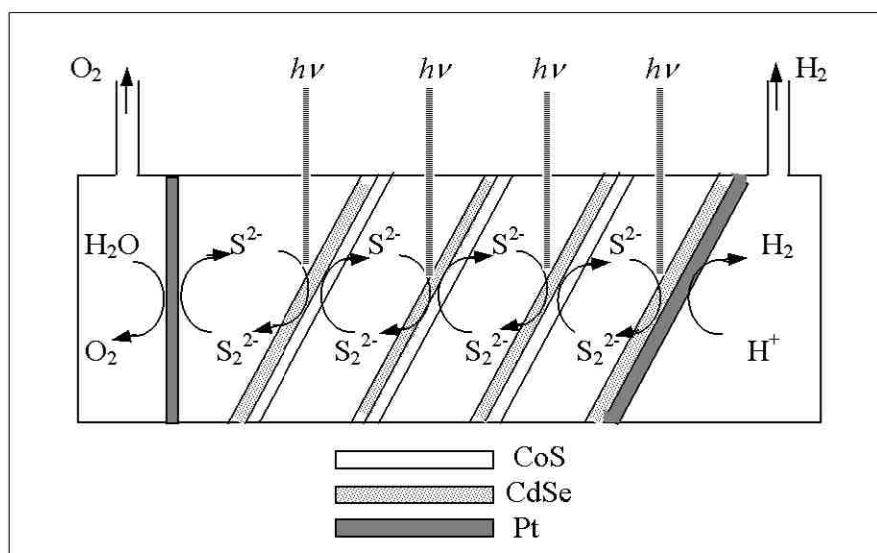


Rys. 9.15. Hierarchiczna budowa układów ogniw słonecznych [146]

Fig. 9.15. Hierarchical structure of solar cells systems [146]

Pierwszą grupą zagadnień zajmuje się elektrochemia czystego środowiska, podczas gdy rozszczepianie wody jest jednym z ciekawszych zastosowań światła do bezpośredniej produkcji wodoru i tlenu. Schemat panelowego wieloelektrodowego układu CdSe/CoS bez napięcia początkowego pokazano na rys. 9.16 [17]. Zewnętrzne elektrody Pt powodują elektrolizę wody dając rozdzielone strumienie tlenu i wodoru.

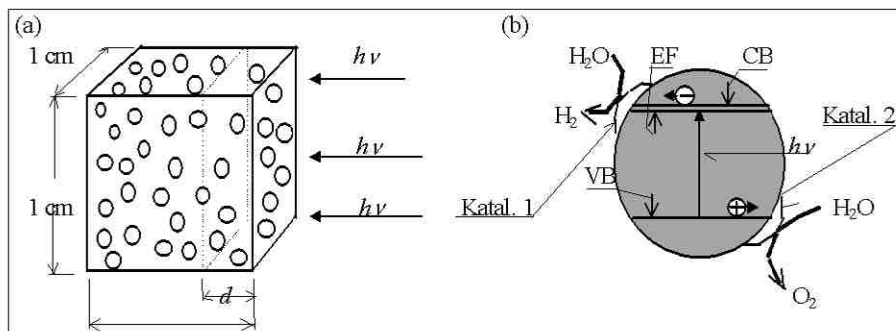
Szczególny wkład w rozwój technik fotoelektrochemicznego wykorzystania energii świetlnej mają Grätzel i Bard [za 19]. W ostatnim dwudziestoleciu zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania zawiesin/dyspersji koloidalnych do rozszczepiania wody pod wpływem światła. Taką interesującą substancją o bardzo rozwiniętej powierzchni rzeczywistej jest TiO_2 , który będąc zwykle półprzewodnikiem typu n, po rozdrobnieniu jego cząstek do kilkuset angströmów działa równocześnie jak półprzewodnik typu n i p. Dodatkowe wzmocnienie katalityczne dla wydzielania wodoru i tlenu uzyskuje się przez zastosowanie odpowiednio cząstek Pt i RuO_2 , co przedstawiono schematycznie na rys. 9.17 [19].



Rys. 9.16. Schemat układu panelowego CdSe/CoS do rozszczepiania wody i otrzymania tlenu i wodoru. Roztwory: 1 M NaOH, oraz 1 M Na_2S z dodatkiem 1 M S [19]

Fig. 9.16. Scheme of CdSe/CoS panel system for water splitting to obtain oxygen and hydrogen. Solutions: 1 M NaOH, and 1 M Na_2S with addition of 1 M S [19]

Korzyści płynące z takiego układu (rys. 9.17 b) wynikają zarówno z rozwiniętej powierzchni materiału fotoaktywnego cząstki koloidalnej jak i wzmocnionego oddziaływania katalizatorów w roztworze wodnym. Woda absorbuje światło tylko w podczerwieni widma słonecznego a zatem ta część widma światła, które bierze udział w tworzeniu fotoelektronów i dziur w TiO_2 nie jest tracona przez absorpcję w wodzie. Liczba cząstek w jednym centymetrze sześciennym dana jest wzorem:



Rys. 9.17. Zasada rozszczepiania wody w substancji koloidalnej TiO_2 : (a) schemat cząstek koloidalnych w 1 cm^3 , gdzie d jest głębokością penetracji światła $h\nu$, (b) ilustracja rozszczepiania wody na wodór (katalizator 1 – Pt) i tlen (katalizator 2 – RuO_2); CB – pasmo przewodzenia, VB – pasmo walencyjne [19]

Fig. 9.17. Principle of water splitting in TiO_2 colloidal substance: (a) scheme of colloidal particles in 1 cm^3 , where d is the depth of light penetration $h\nu$, (b) illustration of water split into hydrogen (catalyst 1 – Pt) and oxygen (catalyst 2 – RuO_2); CB – conduction band, VB – valency band [19]

$$n_{cs} = \frac{3c_{kol}}{4\pi R^3 \rho_{kol} \times 1000} \quad (9.26)$$

gdzie:

c_{kol} – jest koncentracją koloidu w g.dm^{-3}

ρ_{kol} – jest gęstością materiału koloidalnego w g.cm^{-3} .

W płaszczyźnie/polu jednego centymetra kwadratowego liczba cząstek wynosi

$$\frac{n_{cs}}{[cm^2]} = \left(\frac{3c_{kol}}{4\pi R^3 \rho_{kol} \times 1000} \right)^{2/3} \quad (9.27)$$

Światło może penetrować na głębokość d (rys. 9.17 a), która jest odwrotnie proporcjonalna do współczynnika absorpcji ($\sim 1/\alpha$). Liczba cząstek zawartych w przestrzeni $d \times 1 \text{ cm}^2$ dana jest zależnością

$$n_{cs,d} = \frac{3c_{kol}}{4\pi R^3 \rho_{kol} \times 1000} \times d \quad (9.28)$$

Całkowite pole powierzchni fotoaktywnej jest iloczynem liczby cząstek absorbujących światło i pól cząstek fotoaktywnych, co w przybliżeniu odpowiada polu cząstek koloidalnych a zakładając kształt kulisty tych cząstek otrzymuje się:

$$A_{cs} = \frac{3c_{kol}}{4\pi R^3 \rho_{kol} \times 1000} \times d \times 4\pi R^2$$

lub

$$A_{cs} = \frac{3c_{kol}d}{R \rho_{kol} \times 1000} \approx \frac{3c_{kol}}{1000\alpha R \rho_{kol}} \quad (9.29)$$

Dla rozważanej substancji koloidalnej (TiO_2) odpowiednie wielkości wyniosą:

- koncentracja c_{kol} będzie w granicach 100 do 500 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
- promień cząstki rozdrobnionej R wyniesie 500-50 Å
- gęstość materiału w stałej postaci ρ_{kol} wynosi 1-5 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Najbardziej kontrowersyjną wielkością jest współczynnik absorpcji α . Jest on funkcją materiału koloidalnego i długości fali świetlnej. Można przyjąć, że dla światła słonecznego jego wartość mieści się w granicach od 5×10^3 do 5×10^4 . Podstawiając wyżej podane wartości do wzoru (9.27) i odnosząc je do pola geometrycznego, otrzymuje się iloraz w zakresie od 10^{-2} do 10^2 . Można zatem liczyć na stukrotne zwiększenie ilości wydzielanego wodoru w stosunku do ilości wodoru, która wynikałaby z przyjęcia powierzchni geometrycznej, co jest wystarczające dla zainteresowania się tym materiałem do rozszczepiania wody.

Opisany tutaj układ z TiO_2 posiada także cechy ujemne. Charakteryzuje się on niedogodnością wydzielania H_2 i O_2 do tego samego roztworu. Może więc dochodzić do połączenia obu gazów i tworzenia się cząsteczek H_2O . Istnieje konieczność znalezienia ekonomicznej metody separacji H_2 i O_2 . W przypadku użycia mieszaniny H_2 - O_2 w ogniwie paliwowym, można doprowadzić do spalania wodoru na anodzie, stosując np. powietrze na katodzie takiego ogniwa paliwowego, co byłoby korzystne [87, 88].

Występują także problemy ze zrozumieniem działania TiO_2 zarówno jako półprzewodnika typu n i typu p jednocześnie oraz przestrzennego rozmieszczenia ładunków przy Pt jak i RuO_2 [19].

Duże znaczenie przywiązuje się do zastosowania zawiesiny materiałów opartych o TiO_2 do rozkładu niebezpiecznych materiałów odpadowych, takich jak węglowodory metali ciężkich, chlorowcopochodne (PCB), trójmetylometanu (THM), czy fenole. Dzięki zastosowaniu dyspersji TiO_2 można uzyskać całkowitą mineralizację chlorofenoli do CO_2 i HCl .

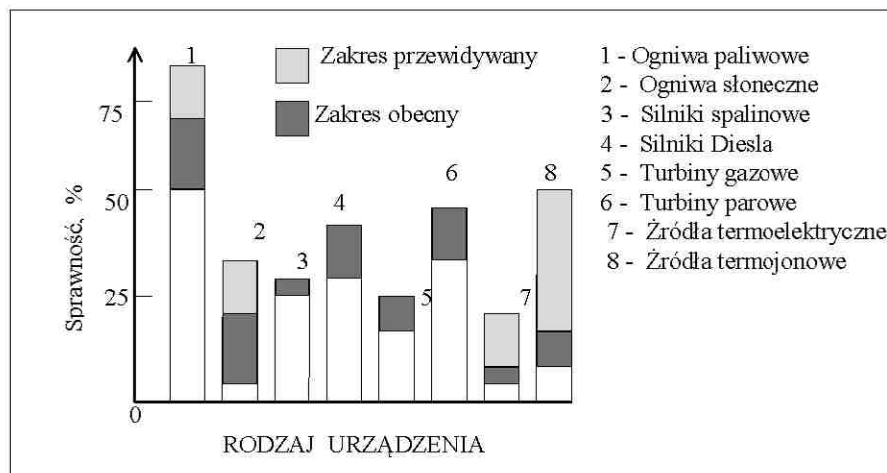
9.11. Wprowadzenie do konwersji elektrochemicznej – ogniwa paliwowe

Wiele rodzajów paliwa może być przekształcone w energię elektryczną na drodze *bezpośredniej* reakcji chemicznej w urządzeniach zwanych ogniwami paliwowymi [1, 6, 19, 87, 146, 151]. Energia elektryczna może być także magazynowana z wykorzystaniem dwu elektrochemicznych metod. Jeśli energia, którą zamierza się zmagazynować jest duża, można wykorzystać prąd do elektrolizy wody, magazynując wodór w dużych ilościach, a następnie spalając go w ogniwach paliwowych w celu odzyskania energii elektrycznej. W przypadku małych ilości energii elektrycznej, można ją wykorzystać do ładowania baterii w celu odzyskania jej w dogodnym czasie.

Ogniwa paliwowe są więc przetwornikami energii elektrochemicznej bez wstępnej zmiany na ciepło i wynikających stąd strat. Możliwe jest uzyskanie nawet 90% sprawności termicznej, a sprawność ogniwa paliwowego prawie nie zależy od jego wielkości [82-85]. Małe ogniwa pracują ze sprawnością zbliżoną do sprawności ogniw o dużych rozmiarach. Porównanie sprawności różnego rodzaju źródeł energii urządzeń do jej przetwarzania pokazano na rys. 9.18 [87].

Historia rozwoju ogniw paliwowych sięga XIX wieku (W. Grove, H. Davy). Ogniwo składało się z węglowej anody umieszczonej w wodnym roztworze HNO_3 .

Dopiero jednak ponad sto lat temu (1894), niemiecki fizykochemik W. Ostwald podał racjonalne podstawy budowy ogniw paliwowych. Kilka lat później Jacques zbudował ogniwo paliwowe pracujące na ciekłym NaOH (~1 V,



Rys. 9.18. Sprawność różnych urządzeń przetwarzających energię [87]

Fig. 9.18. Comparison of different energy transforming devices efficiency [87]

~100 mA·cm⁻²) pracujące przez ponad pół roku. W swoim artykule z 1896 roku (*Harper's Magazine*) podał on obliczenia ilości paliwa, które można by zaoszczędzić w przypadku liniowca przemierzającego Atlantyk, gdyby użyć kombinacji ogniw paliwowych z silnikiem elektrycznym w miejsce dotychczasowego źródła napędów.

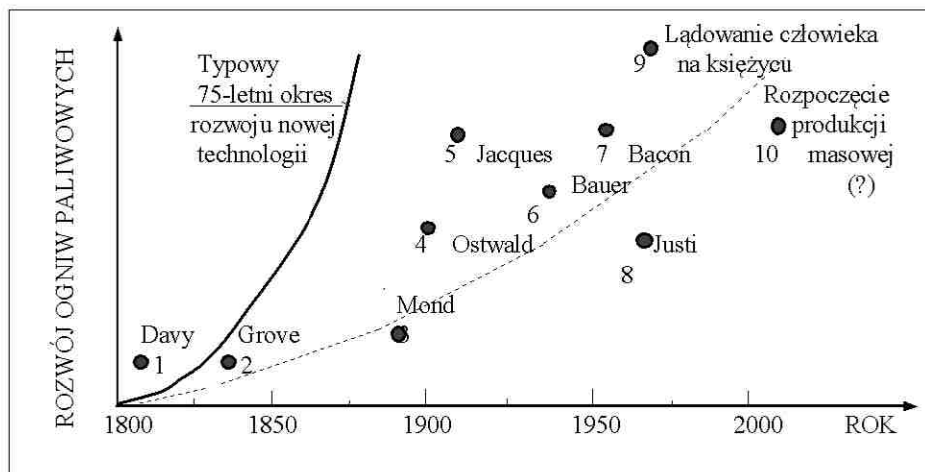
Kolejnym etapem rozwoju ogniw paliwowych po Jacques'ie było ogniwo na ciekłych węglanach pracujące w wysokich temperaturach (1000 °C). Twórcą tego ogniwa był Bauer [26]. Zastosował on węglową anodę i katodę z Fe₃O₄, jednak nadmierna korozja układu nie dawała szansy na jego rozpowszechnienie.

Następnym badaczem był Bacon (1932), który poza podwyższoną temperaturą pracy ogniwa (~200 °C) zastosował wysokie ciśnienie (~40 atm) w celu zmniejszenia polaryzacji. Głównym osiągnięciem Bacona było zastosowanie elektrod dwuwarstwowych o różnej porowatości. Elektrody wykonane były z Ni. W sierpniu 1959 roku Bacon zademonstrował 5-kilowatowy system ogniw paliwowych napędzający 2-tonowy wózek widłowy.

Po drugiej wojnie światowej powstało wiele ośrodków naukowych zajmujących się badaniami ogniw paliwowych, głównie w USA, Japonii, Francji i Niemczech, oraz w Polsce.

9.12. Sprawność ogniw paliwowych

Wysoka sprawność elektrochemicznej konwersji energii jest jedną z podstawowych cech i zalet ogniw paliwowych (rys. 9.18). Maksymalna sprawność energetyczna idealnego ogniwa paliwowego (rys. 9.19):



Rys. 9.19. Rozwój ogniw paliwowych na tle rozwoju nowej technologii: 1 – pierwszy prąd elektryczny z reakcji chemicznej (Davy), 2 – pierwsze ogniwo paliwowe (Grove), 3 – zastosowanie powietrza zamiast O_2 i pyłu węglowego zamiast H_2 (Mond i Langer), 4 – ogniwo paliwowe Ostwalda, 5 – koncepcja napędu statków i pociągów z energii z ogniw paliwowych (Jacques), 6 – wysokotemperaturowe ogniwo paliwowe (Bauer), 7 – demonstracja pracy 5-kW systemu ogniw paliwowych Bacona, 8 – ogniwo o elektrodach z porami jednakowej wielkości Justi’ego, 9 – lądowanie człowieka na Księżycu, 10 – przewidywany początek masowej produkcji ogniw paliwowych (Japonia + USA), wg [19]

Fig. 9.19. Development of fuel cells in comparison with a new technology development: 1 – first electricity from chemical reaction (Davy), 2 – first recognized fuel cell, 3 – use of air instead of O_2 and coal gas instead of H_2 (Mond and Langer), 4 – Ostwald’s fuel cell, 5 – ships and trains on fuel cells (Jacques concept), 6 – high-temperature fuel cell (Bauer), 7 – Bacon’s first engineered fuel cell system, 8 – Justi’s fuel cell of equal pore size, 9 – Moon landing, 10 – provisional mass production of fuel cells [19]

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = - \frac{zFV_{eg}}{\Delta H} \quad (9.30)$$

gdzie:

ΔG – zmiana energii swobodnej dla reakcji całkowitej (utleniania i redukcji)

ΔH – zmiana entalpii.

W rzeczywistości sprawność zmniejsza się na skutek polaryzacji i zmiany potencjału ogniwa w funkcji prądu, zatem

$$\varepsilon_{rz} = \frac{-zF(V_{odwr} - \Sigma\eta)}{\Delta H} \quad (9.31)$$

Na rys. 9.19 pokazano historię powolnego rozwoju ogniw paliwowych w stosunku do 75-letniego okresu rozwoju nowej technologii. Aktualne porównanie uzyskiwanej sprawności ogniw paliwowych względem sprawności konwencjonalnych silników cieplnych wykazuje, że jest ona około dwukrotnie wyższa. Dla małych przetworników (10-100 kW) sprawność ogniw paliwowych jest nawet wyższa. Zastosowanie jednostkowych zestawów źródeł energii elektrycznej, opartych na ogniwach paliwowych, niezastąpione jest tam, gdzie nie jest możliwe korzystanie z centralnej sieci elektrycznej, jak np. w bojach, łodziach podwodnych, samochodach i innych środkach lokomocji, oraz różnego typu obiektach wojskowych. Przy łatwiejszym dostępie do czystego wodoru (np. poprzez wykorzystanie źródeł fotowoltaicznych do rozszczepiania wody na O_2 i H_2), można uzyskać nawet 3-krotny wzrost sprawności.

Zużycie paliwa w ogniwach paliwowych następuje tylko w czasie jego pracy. Szczegółne korzyści uzyskuje się zatem w pojazdach do ruchu miejskiego, gdzie ilość zatrzymań i uruchomień silnika jest duża, i co dodatkowo wpływa na zanieczyszczenie atmosfery przez tradycyjne silniki spalinowe.

Zasadniczymi związkami powodującymi zanieczyszczenie powietrza są CO_2 , SO_2 , NO i nienasycone węglowodory. Pochodzą one ze spalania paliw kopalnianych. Zastosowanie ogniw paliwowych pozwala na całkowite uniknięcie przynajmniej takich związków jak SO_2 , NO i nienasycone węglowodory. Można uniknąć także CO_2 przy zastosowaniu jako paliwa H_2 produkowanego z elektrolizy wody z wykorzystaniem energii słonecznej lub z wykorzystaniem innych źródeł energii. Zastosowanie ogniw paliwowych do produkcji energii

elektrycznej może być poważnym krokiem w zachowaniu czystego środowiska naturalnego.

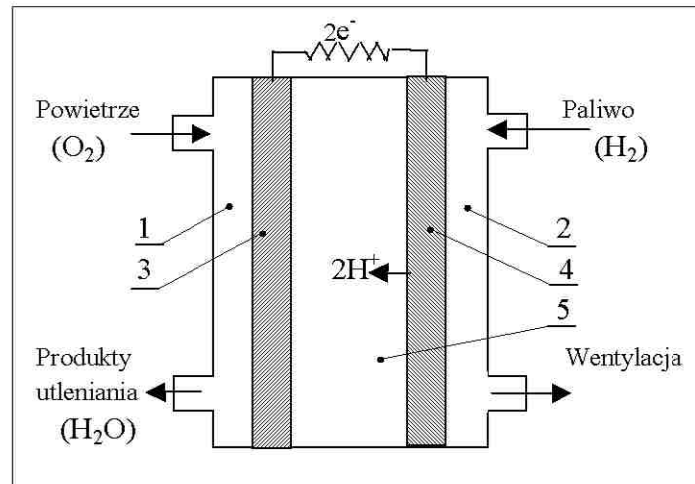
Niezwykle mała szkodliwość ogniw paliwowych dla środowiska naturalnego, poza wspomnianym radykalnym zmniejszeniem zanieczyszczeń atmosfery, polega również na tym, że pracują one bez hałasu, a do ich eksploatacji zazwyczaj nie używa się wody. Odpowiednio zaplanowany przez poszczególne państwa system podatkowy, mógłby być czynnikiem sprzyjającym szybszemu wprowadzeniu ogniw paliwowych do gospodarki (zob. rys. 8.16).

9.13. Typowe ogniwo paliwowe

Ogniwo paliwowe składa się z dwóch porowatych elektrod oddzielonych od siebie elektrolitem [87, 88]. Paliwo reaguje przy anodzie i uwalnia elektrony do obwodu zewnętrznego, gdzie wykonują one pracę użyteczną. Elektrony z obwodu zewnętrznego na katodzie łączą się z utleniaczem. Obwód elektryczny jest zamykany dzięki występującym w elektrolicie jonom, które przemieszczają się i reagują na drugiej elektrodzie. Ponieważ poszczególne reakcje i przenoszenie jonów zależą od rodzaju użytego elektrolitu, ogniwa paliwowe charakteryzuje się zwykle jego rodzajem.

Każda elektroda ma obszary, na których zachodzą reakcje elektrochemiczne. Temperatura pracy ogniwa, w zależności od zastosowanego elektrolitu, wynosi około 25-1000 °C. W ogniwach niskotemperaturowych jako katalizatory stosowane są zwykle metale szlachetne.

Najprościej rzecz ujmując, ogniwa paliwowe zużywają paliwo (np. wodor) i tlen, jak to przedstawiono schematycznie na rys. 9.20 dla ogniwa kwasowego. W celu uzyskania wymaganego napięcia, ogniwa są łączone szeregowo.



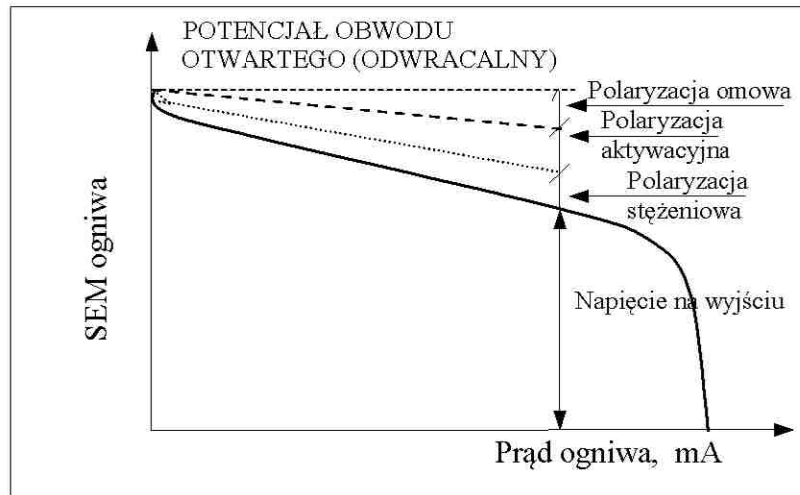
Rys. 9.20. Schemat ogniwa paliwowego: 1 – komora utleniacza, 2 – komora paliwowa, 3 – porowata katoda, 4 – porowata anoda, 5 – elektrolit (np. kwas siarkowy) [87]

Fig. 9.20. Fuel cell schematic: 1 – oxidant chamber, 2 – fuel chamber, 3 – porous cathode, 4 – porous anode, 5 – electrolyte (e.g. sulphuric acid) [87]

Podczas pracy ogniwa paliwowego występują nieodwracalne straty energetyczne ($\varepsilon_{max} = \Delta G/\Delta H$) wpływające na zmniejszenie sprawności i spadek potencjału. Straty te mogą być spowodowane:

- opornością omową spowodowaną przez jonowy i elektronowy przepływ prądu (polaryzacja omowa),
- skończoną szybkością reakcji (polaryzacja aktywacyjna),
- procesami dyfuzyjnymi (polaryzacja stężeniowa).

Na rys. 9.21 przedstawiono typową krzywą *prąd-napięcie* (krzywa polaryzacji) oraz zaznaczono trzy rodzaje strat nieodwracalnych.



Rys. 9.21. Zmiana napięcia na biegunach ogniwa paliwowego pod obciążeniem prądowym; na rysunku pokazano wpływ różnego rodzaju polaryzacji [88]

Fig. 9.21. Change of voltage on the fuel cell poles under current load; different polarisation types are given in the picture [88]

Czasami w celu ukazania wielkości strat nieodwracalnych stosuje się wskaźnik sprawności napięciowej:

$$\varepsilon_v = V_{\text{wyjścia}} / V_{\text{obwodu otwartego}} \quad (9.32)$$

Sprawność ogniwa można przedstawić w postaci:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{max}} \times \varepsilon_v \times U_f \quad (9.33)$$

gdzie U_f jest częścią paliwa, które jest zużywane w ogniwie (użyteczność). Przy określaniu sprawności zespołu ogniw paliwowych należy również brać pod uwagę straty w układach i urządzeniach pomocniczych. Uwzględnić również trzeba ciepło odzyskiwane.

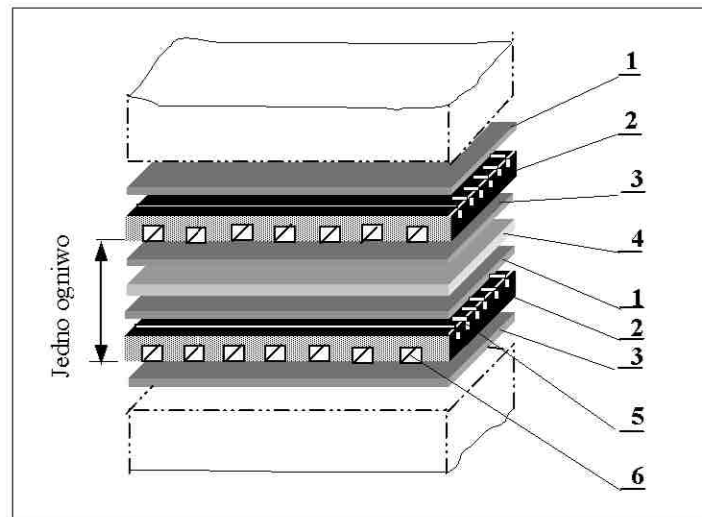
9.14. Typy ogniw paliwowych

W zależności od temperatury pracy ogniwa paliwowe dzielą się na wysokotemperaturowe (~1000 °C), średnitemperaturowe (400-600 °C), oraz niskotemperaturowe (do 150-190 °C). W podziale tym istotną rolę odgrywa rodzaj zastosowanego elektrolitu. Z tego też względu ogniwa dzielą się na

kwasowe, zasadowe, pracujące na stopionych solach, oraz ogniwa monolityczne z elektrolitem stałym.

9.14.1. Ogniwa paliwowe z elektrolitem kwasowym

Przykład szeregowo połączonych stosu ogniw paliwowych z użyciem elektrolitu kwasowego (H_3PO_4) przedstawiono na rys. 9.22. Zasadniczymi elementami ogniwa są: elektroda, osnowa z SiC lub włókno z tworzywa fenolowe-



Rys. 9.22. Stos ogniw paliwowych z elektrolitem H_3PO_4 : 1 – katoda, 2 – separator, 3 – anoda, 4 – elektrolit, 5 – kanał utleniacza, 6 – kanał paliwa [88]

Fig. 9.22. Fuel cell stack with H_3PO_4 electrolyte: 1 – cathode, 2 – separator, 3 – anode, 4 – electrolyte, 5 – oxidant channel, 6 – fuel channel [88]

go nasączonym H_3PO_4 , druga elektroda, płyta grafitowa – rozdzielacz gazu. Elektrody są zbudowane z porowatej osnowy papierowo-grafitowej z porowatą warstwą katalizatora na powierzchni od strony elektrolitu.

Płytki-rozdzielacze gazu oddzielają sąsiadujące ogniwa i służą jako połączenie bipolarne w zespole ogniw. Przegrody w stosie kierują paliwo do anody, a utleniacz do katody. Paliwem w tym ogniwie są produkty gazyfikacji węgla kamiennego.

Ogniwa paliwowe z elektrolitem kwasowym (H_3PO_4) pracują w temperaturze 190-205 °C. Temperatura jest regulowana przez obieg wody chłodzącej

kanalami występującymi w co piątym ogniwie. Ogniwa te pracują z wydajnością 100-400 mA.cm⁻² powierzchni elektrody, przy napięciu 0,55-0,65 V na ogniwo. Czas pracy ogniwa wynosi około 8000 h.

Podstawowym problemem dotyczącym ogniw paliwowych pracujących z zastosowaniem kwasu ortofosforowego jako elektrolitu jest ich ograniczona trwałość spowodowana korozją i ubytkami elektrolitu oraz ograniczona sprawność w wyniku polaryzacji katody. W ogniwach o małej mocy dodatkowym problemem jest korozja nośników katalizatora przy dużym potencjale ogniwa (>0,8 V). Nośnik musi być porowaty, aby umożliwić przepływ gazu do katalizatora, a jednocześnie musi on być przewodnikiem elektrycznym w celu przeniesienia elektronów do bipolarnej płyty separatora lub z tej płyty. Jego powierzchnia powinna być możliwie największa, aby pomieścić zdyspergowany katalizator platynowy.

Parowanie elektrolitu i jego niestabilność mogą spowodować ograniczenie żywotności ogniwa. Bardzo stężony kwas H₃PO₄ może być niestabilny w warunkach anodowych (wysokie ciśnienie pary P₄O₁₀). Jednakże bardziej rozcieńczony kwas powoduje nasilenie korozji nośników elektrody (metalowej siatki). Optymalne stężenie H₃PO₄ wynosi 93-97%.

Wyższa temperatura pracy ogniwa spowodowałaby zmniejszenie nadnapięcia aktywacji, zwiększenie tolerancji na CO zawarte w paliwie, a uzyskane ciepło odpadowe byłoby bardziej przydatne. Jednakże korzyści te należy skonfrontować z niedogodnościami wynikającymi z nasilenia parowania elektrolitu oraz korozji elementów konstrukcyjnych ogniwa.

9.14.2. Ogniwa paliwowe z elektrolitem zasadowym

Ogniwa te mogą rozpoczynać pracę w temperaturze otoczenia dając jedną czwartą mocy osiąganą w temperaturze 80 °C [17]. Jest to istotna zaleta ogniw paliwowych pracujących z elektrolitem alkalicznym. Zmniejsza to zagrożenie korozyjne oraz daje możliwość zastosowania różnorodnych katalizatorów, które korodowałyby w roztworach kwasów.

Zyskały one większą popularność w Europie niż w USA, poza programem lotów kosmicznych NASA. Ogniwa te pracują na czystym H₂, który może być otrzymywany m.in. na drodze przetwarzania paliw kopalnianych. W tym

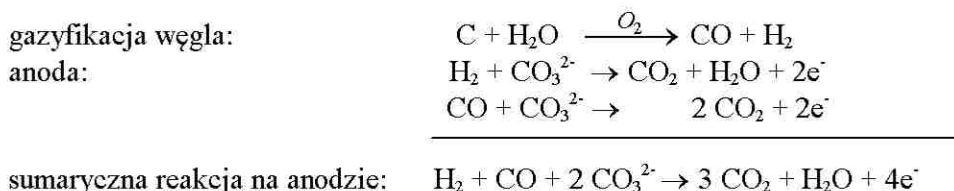
kontekście jednak, wadą ogniw alkalicznych jest ich czułość na CO_2 , który występuje w gazach reformowanych.

Obliczenia ekonomiczne wykonane dla kilku rodzajów ogniw paliwowych wskazują [8], że koszt wytworzenia energii elektrycznej z ogniw kwasowych wynosi 6,96 centa/kWh, podczas gdy koszt energii z ogniw alkalicznych wynosi – w zależności od wyjściowego surowca naturalnego – (1) gaz ziemny: 6,44 centa US/kWh, oraz (2) węgiel kamienny: 4,64 centa US/kWh (1 dolar USA = 100 centów).

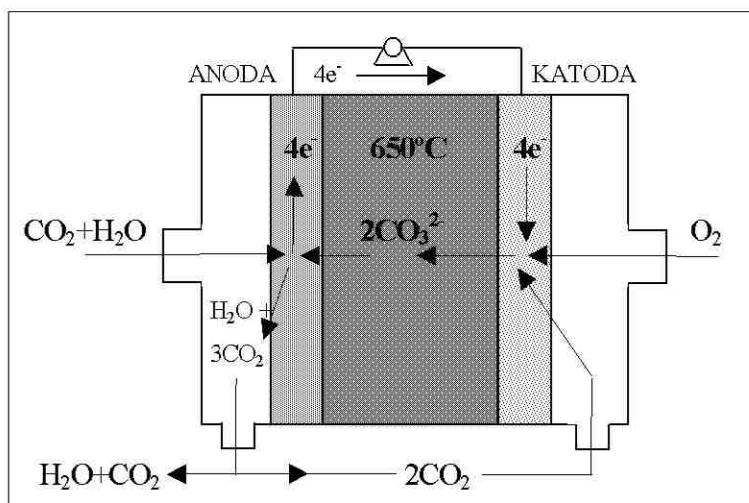
9.14.3. Ogniwa na stopione węglany

Schemat ogniwa paliwowego na stopione węglany pokazano na rys. 9.23. Ogniwa te pracują w temperaturze $650\text{ }^\circ\text{C}$, co zmniejsza wymagania na katalizatory. Anodą jest porowaty Ni zawierający domieszki Cr jako stabilizatora przy spiekaniu. Katodą jest porowaty LiNiO_2 , a elektrolitem mieszanina cząstek LiAlO_2 i stopionych soli węglanów (zwykle eutektyki: 62% mol. Li_2CO_3 , 38% mol. K_2CO_3) w postaci pasty.

Ogniwo może pracować na gazie uzyskanym z węgla. Reakcje elektrodowe przebiegają wg następujących równań [51-55]:

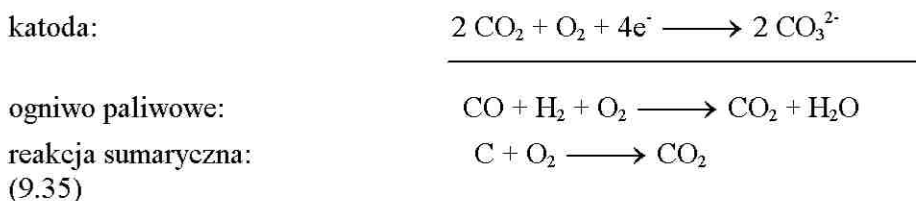


(9.34)



Rys. 9.23. Uproszczony schemat ogniwa paliwowego na stopione węglany, spalającego produkty gazyfikacji węgla [19]

Fig. 9.23. Simplified scheme of fuel cell on operating on fused carbonates (coal gasification products) [19]



Parametry pracy ogniwa z zastosowaniem stopionych węglanów są następujące: napięcie pojedynczego ogniwa 0,8 V (przy elektrodowej gęstości prądu 170 mA/cm² i 85-procentowym wykorzystaniu paliwa), ciśnienie 10⁻² Pa. Sprawność ogniwa wynosi 65%.

9.14.4. Ogniwa na tlenki stałe

Rozwój ogniw na tlenki stałe (SOFC) został zapoczątkowany przez firmę *Westinghouse* na początku lat 1960-tych [17]. Porowata katoda wykonana jest

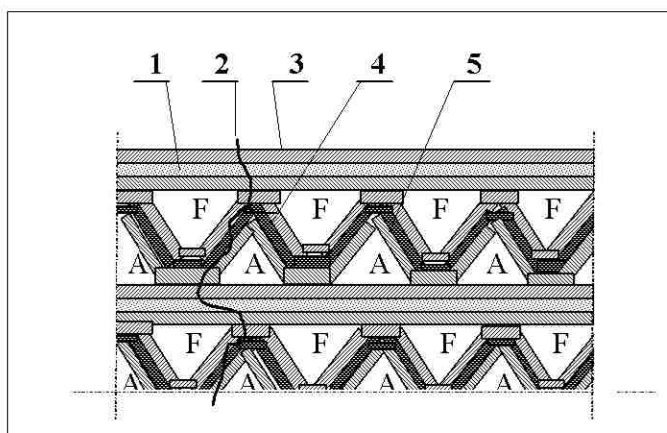
z LaMnO₃ natomiast anoda z cermetu Ni/ZrO₂. Jest to ogniwo wysokotemperaturowe, pracujące w temperaturze 1000 °C (nawet do 1500 °C). Jego praca

charakteryzuje się wysokim przewodnictwem jonowym stałego związku $ZrO_2-Y_2O_3$ do przeniesienia jonów O^{2-} pomiędzy elektrodami.

Zaletą ogniw tego typu, w porównaniu z ogniwami na ciekłe węglany, jest znaczne zmniejszenie korozji na skutek niskiej dyfuzji w stałych tlenkach. Zasadniczą niedogodnością jest materiał $ZrO_2-Y_2O_3$. Koszt wytworzenia energii 1 kW z użyciem tego materiału sięga 1000 dolarów USA.

9.14.5. Monolityczne ogniwa paliwowe na tlenki stałe

Prace nad ogniwami monolitycznymi rozpoczął w 1983 roku Ackermann ze współpracownikami z *Argonne National Laboratory IL (ANL)* [za 19]. Cienka ceramiczna warstwa uformowana jest w postaci „plastra miodu” dla osiągnięcia wyższej energii i mocy niż w ogniwach dotychczasowych (rys. 9.24). Wszystkie pory są aktywne. Grubość poszczególnych warstw ogniwa wynosi 25-100 μm .



Rys. 9.24. Monolityczne ogniwo na tlenki stałe, wg koncepcji ANL. Anoda: Ni-Y stabilizowany Zr; katoda: stront domieszkowany $LaMnO_3$. Oznaczenia: A – powietrze, F – paliwo, (a) połączenie międzyogniwove, (b) ścieżka elektron/ion, (c) anoda, (d) elektrolit ceramiczny, (e) katoda, wg [19]

Fig. 9.24. Monolithic fuel cell on solid oxides, acc. to ANL. Anode: Ni-Y stabilized with Y; cathode; strontium doped with $LaMnO_3$. Notation: A – air, F – fuel, (a) inter-cell joint, (b) electron/ion path, (c) anode, (d) ceramic electrolyte, (e) cathode [19]

W monolitycznym ogniwie paliwowym poszczególne ogniwa mają grubość zaledwie 1-2 mm, tak że pole powierzchni czynnej na jednostkę objętości jest bardzo duża i wynosi około $10 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ objętości elektrody. Ścieżka prą-

dowa jest tutaj krótsza niż w innych konstrukcjach, dzięki czemu spadek napięcia IR jest mniejszy.

Średnie gęstości prądu w monolitycznych ogniwach paliwowych są czterokrotnie wyższe niż w ogniwach SOFC o podobnych rozmiarach zewnętrznych. W stosunku do jednostkowej masy, moc takiego ogniwa wynosi ponad 1 kW.kg^{-1} , przy czym koszt materiałów, wg [19] wynosi około 10 dolarów/kW.

Monolityczne ogniwa paliwowe są obecnie w trakcie rozwoju i przewiduje się, że za kilka lat mogą wyjść na czoło wśród różnego rodzaju ogniw paliwowych.

9.14.6. Ogniwa na stały elektrolit polimerowy

W roku 1957 Grubb z *General Electric* zasugerował, że membrany kationowymienne mogą znaleźć zastosowanie w technologii ogniw paliwowych [11]. Można by doprowadzić H_2 i O_2 do ogniwa bez przepływu kwasu, a jedynym produktem reakcji byłaby woda otrzymywana na katodzie. Nieuniknione jest jednak użycie Pt jako katalizatora. Tego typu ogniwa (rys. 9.25) użyte były przez NASA w lotach kosmicznych programu *Gemini* na początku lat 1960-tych.

Schemat ogniwa na stały elektrolit polimerowy pokazano na rys. 9.25. Paliwem dla tego typu ogniw jest wodór, z możliwością użycia metanolu. Dużym problemem jest jednak zatrucie elektrod, głównie anody przez tlenek węgla CO.

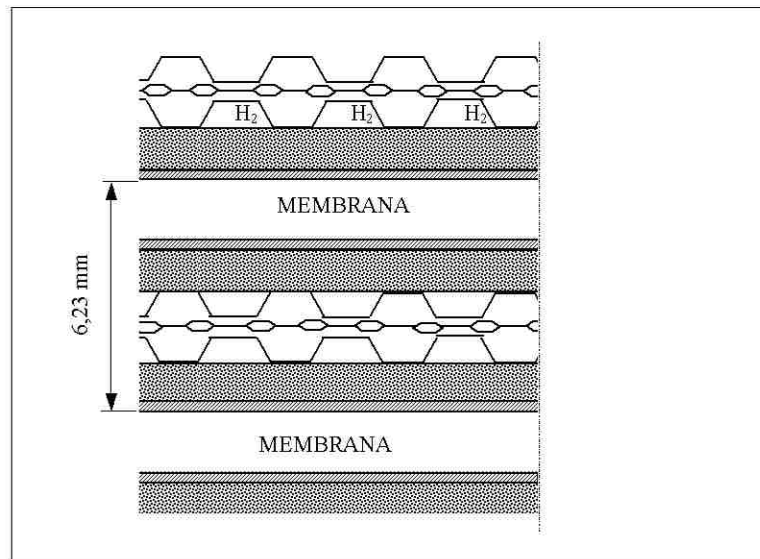
9.14.7. Wykorzystanie paliwa wodorowego w ogniwach paliwowych

Spośród wielu rodzajów ogniw paliwowych najbardziej przydatne w pojazdach samochodowych wydają się być ogniwa na stały elektrolit polimerowy. Elementami tego prostego urządzenia są (rys. 9.26):

- (a) protonowymienna syntetyczna folia membranowa (PEM) spełniająca wszystkie wymogi elektrolitu
- (b) membrana z obu stron pokryta jest katalizatorem platynowym
- (c) katalizator połączony elektrodami – z jednej strony anodą, z drugiej – katodą.

Membrana rozdzielona porowatymi elektrodami pełni funkcję elektrolitu polimerowego, który przepuszcza tylko protony. Gazowy wodór H_2 jest wpro-

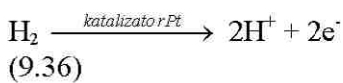
wadzony do dyszy kanału (rys. 9.26). Obie elektrody, anoda i katoda, wykonane



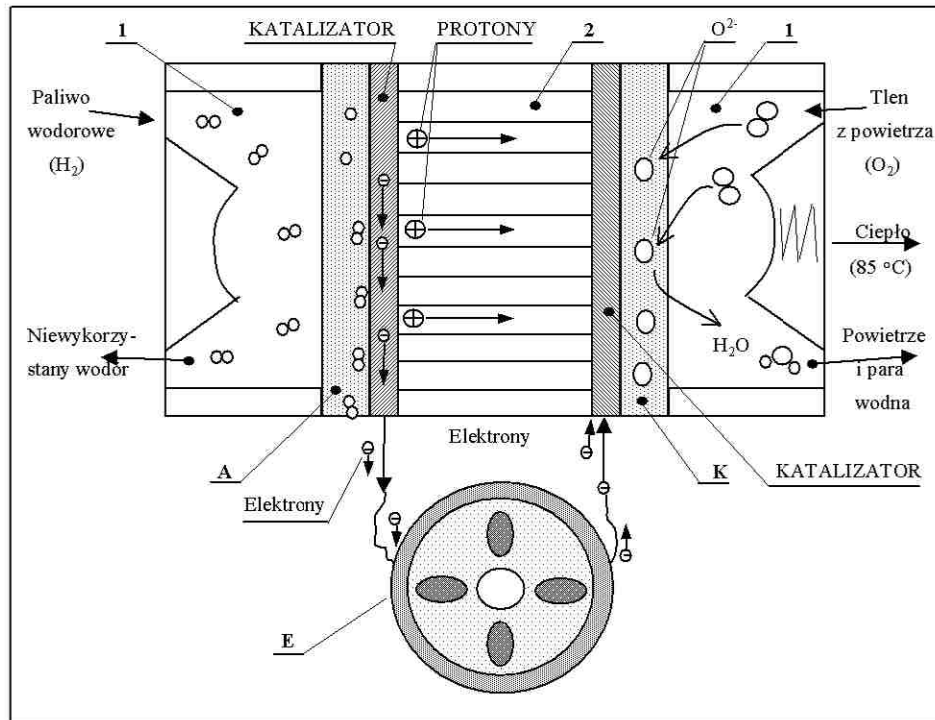
Rys. 9.25. Przekrój przez typowe ogniwo na stały elektrolit polimerowy: 1 – węgiel, 2 – woda chłodząca, 3 – węgiel porowaty, 4 – elektrody katalityczne, 5 – przewodnik prądowy porowaty (hydrofobowy) [za 19]

Fig. 9.25. Cross-section through a typical fuel cell on solid polymer electrolyte: 1 – carbon, 2 – cooling water, 3 – porous carbon, 4 – catalytic electrodes, 5 – porous current conductor (hydrophobic) [19]

są z grafitu i są porowate. Mają one na swojej powierzchni wyprofilowane kanaliki dla przepływu wodoru na anodzie i tlenu z powietrza na katodzie. Gazowy wodór przepływa kanalikami wzdłuż elektrody dodatniej (anody), natomiast po przeciwnej stronie, na katodzie przepływa tlen z powietrza. Powietrze przepływa pod ciśnieniem 0,3 MPa. W czasie przepływu na katalizatorze platynowym wodór cząsteczkowy ulega jonizacji na protony H⁺, co zapisuje się jako:



Elektrony uwolnione z cząsteczki wodoru gromadzą się na anodzie. Dalej poprzez odbiornik energii elektrycznej (silnik elektryczny) dyfundują do katody. Protony natomiast dyfundują przez membranę polimerową (elektrolit) do katody. Elektrony z anody na katodzie jonizują cząsteczki tlenu do anionów na drugim stopniu utlenienia (O^{2-}). Tu natomiast w temperaturze około $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ na



Rys. 9.26. Ogniwo paliwowe napędzające silnik elektryczny: 1 – kanał przepływowy, 2 – membranowa folia wymiany protonów, A – anoda, K – katoda, E – elektryczny silnik napędowy [1, 6, 19, 116]

Fig. 9.26. Fuel cell driving electric engine: 1 – flow channel, 2 – proton exchange membrane foil, A – anode, K – cathode, E – electric power engine [1, 5, 19, 116]

katalizatorze obok katody protony łączą się ze zjonizowanym tlenem O^{2-} wg równania

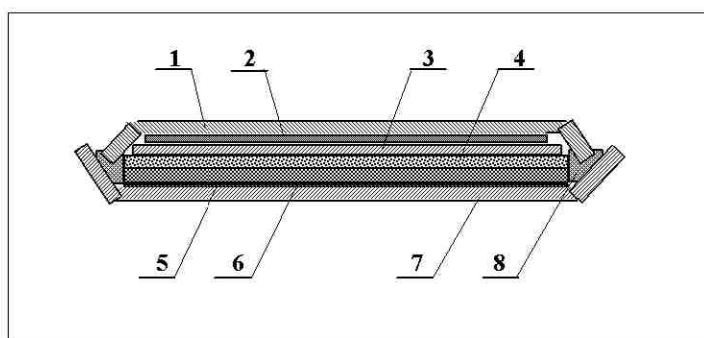




Różnica potencjałów między dwoma elektrodami wynosi około 0,6 V. Podobnie jak w tradycyjnym akumulatorze kwasowym, pojedyncze ogniwa paliwowe można łączyć w baterie. Uzyskuje się w ten sposób wyższe napięcia i prądy [7, 18, 131, 189].

9.14.8. Mikroogniwa z elektrolitem stałym

Wraz z rozwojem mikroelektroniki o wielkiej skali integracji (VLSI – *Very Large Scale of Integration*) narastało zapotrzebowanie na miniaturowe źródła prądu o długim czasie eksploatacji i znikomym poborze mocy. Rozwój badań w ostatnich dziesięcioleciach XX wieku w dziedzinie cienkowarstwowych faz stałych przewodzących jonowo (elektrolitów stałych) oraz cienkowarstwowych katod doprowadził do uruchomienia na skalę przemysłową produkcji mikroogniw (mikrobaterii) z elektrolitem stałym (rys. 9.27). Są to ogni-



wa

Rys. 9.27. Ogniwo litowe z elektrolitem stałym: 1 – obudowa anody (–), 2 – podkładka, 3 – anoda - folia litowa, 4 – elektrolit stały, 5 – katoda (TiS_2 + elektrolit stały), 6 – warstwa grafitu, 7 – obudowa katody (+), 8 – uszczelka izolująca [224]

Fig. 9.27. Lithium cell on solid electrolyte: 1 – anode casing (–), 2 – washer, 3 – anode: lithium foil, 4 – solid electrolyte, 5 – cathode (TiS_2 + solid electrolyte), 6 – graphite layer, 7 – cathode casing (+), 8 – isolation gasket [224]

pierwotne w których materiałem anodowym jest lit, naporowywany w postaci cienkiej, równomiernej warstwy. Schemat takiego mikroogniwa z elektrolitem stałym nie odbiega od ogniwa pastylkowego z elektrolitem ciekłym, z tym, że

układ nie zawiera separatora – rolę tę pełni elektrolit stały (rys. 9.27). Ogniw takie można łączyć szeregowo w baterie w jednej obudowie, bez konieczności dodatkowej izolacji.

Na elektrolity stałe wybiera się cienkie warstwy soli, szkliva lub polimerów przewodzących. Warstwy soli typu AgI, AgBr lub LiI o grubości 1÷20 μm osadza się przez odparowanie roztworu, strącanie chemiczne lub kondensację

z fazy gazowej pod niskim ciśnieniem. Szkliva typu $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ itp. o grubości około czterokrotnie mniejszej otrzymuje się przez osadzenie z roztworu lub napyłanie i ewentualnie zeszkliwienie termiczne. Warstwy wymienionych elektrolitów osadza się bezpośrednio na materiale jednej z elektrod, zwykle na katodzie. Interesujące jest zastosowanie polimerów przewodzących, z uwagi na ich elastyczność, a więc możliwość przygotowania poza ogniwem i zwinięcia w rulon. Daje to możliwość budowy ogniwa o dużej powierzchni elektrod. Proces katodowy w tego typu ogniwach polega na wsunięciu się kationów litu w sieć krystaliczną materiału katodowego. Taki proces redukcji możliwy jest w przypadku szczególnych typów struktur krystalicznych materiału katody. Są to struktury typu warstwowego, włóknistego lub tunelowego. Wymagania takie spełnia wiele siarczków, selenków, tellurków i tlenków metali, takich jak tytan, wanad, molibden, wolfram oraz wiele związków o bardziej złożonej strukturze.

9.14.9. Litowe ogniwa rezerwowe

Charakterystyczną cechą ogniw rezerwowych [19, 224] jest ich duża trwałość w okresie co najmniej 10 lat i możliwie szybkie osiągnięcie mocy znamionowej po aktywacji. Rolę taką spełniają ogniwa z anodą litową. Cechuje je duża gęstość energii, szeroki zakres mocy oraz duża wytrzymałość na przeciążenia grawitacyjne – zalety, które wykorzystuje sektor militarny i kosmiczny. W ogniwach rezerwowych stosuje się elektrolit ciekły typu Li/SO_2 , LiSOCl_2 , czy $\text{Li/V}_2\text{O}_5$ albo wodne roztwory elektrolitu. Te ostatnie, to ogniwa z depolaryzacją wodorową o schemacie:



Jako materiał katody stosuje się metal M o możliwie niewielkich oporach wydzielania wodoru (zwykle Ni). Na anodzie przebiega proces $\text{Li}_{(s)} \rightarrow \text{Li}^+_{(t)} + e^-$, na katodzie zaś proces wydzielania wodoru:



a źródłem pracy jest proces sumaryczny



Wobec potencjału standardowego $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V/SEW}$, metaliczny lit reaguje gwałtownie z wodą, ulegając korozji w wyniku pracy ogniwa korozyjnego (półogniwa mieszanego). Poprzez odpowiednią budowę/geometrię utrudniającą dostęp wody do powierzchni anody, udało się skonstruować ogni-

wa, w których straty litu wskutek korozji wynoszą zaledwie 10%. Po aktywacji ogniwo takie nie jest trwałe, jego czas pracy wynosi około 1 godziny.

Innym rozwiązaniem są ciepłe ogniwa rezerwowe. Anodą ogniwa jest stop litu z borem, glinem lub krzemem o temperaturze topnienia ponad 440 °C, katodą zwykle FeS₂. Elektrolitem jest mieszanina eutektyczna LiCl+KCl o temperaturze topnienia około 350 °C. W temperaturze pokojowej stały elektrolit nie przewodzi prądu i układ może być przechowywany dowolnie długo. Aktywacja w czasie poniżej 1 s następuje w wyniku zapalenia ładunku pirotechnicznego, który powoduje stopienie elektrolitu. Po aktywacji ogniwo takie pracuje zaledwie około 1 minuty.

9.15. Zastosowania ogniw – stan obecny

Wodór jest z pewnością najczystszym paliwem silnikowym spośród paliw dostępnych, ale jego zastosowanie jest wciąż w znacznej mierze ograniczone. Stosowanie wodoru do pozyskiwania energii elektrycznej z ogniw paliwowych jest obojętne dla środowiska. Komercyjną produkcją ogniw paliwowych zajęła się ostatnio firma *International Fuel Cells*, należąca do koncernu *United Technologies Corporation*. Zestawienie firm samochodowych, które przewidują użycie ogniw paliwowych do napędu pojazdów przedstawiono w Tabelicy 9.3.

Tablica 9.3. Firmy przodujące w badaniach nad zastosowaniem ogniw paliwowych [19, 116]

Table 9.3. Important companies conducting research on fuel cells use [19, 116]

Lp.	Nazwa firmy	Miasto i kraj
1	Daimler-Chrysler AG	Stuttgart-Mohringen, Niemcy
2	Ford Motor Co.	Dearborn, Michigan, USA
3	General Motors Corp.	Detroit, Michigan, USA
4	Honda Motor Co. Ltd.	Tokio, Japonia
5	PSA Peugeot Citroën	Paryż, Francja
6	Renault-Nissan	Paryż, Francja/Tokio, Japonia
7	Toyota Motor Corp.	Toyota City, Aichi, Japonia

Poważnym problemem technicznym jest magazynowanie wodoru. Ciekły wodór powinien być przechowywany w temperaturze -250 °C co sprawia, że nie nadaje się on w tej postaci do urządzeń powszechnego użytku. Godne uwa-

gi są związki zawierające wodór, głównie wodorki. Teoretycznie 1 dm³ metanolu mógłby dostarczyć 5 kWh energii, co wystarczyłoby do przeszło tygodniowego zasilania przenośnego komputera. Charakteryzujące się największą wydajnością energetyczną akumulatory litowo-jonowe w porównywalnej objętości zdolne są do zmagazynowania mniej niż dziesiątą część tej energii. Zestawienie najczęściej spotykanych ogniw paliwowych i akumulatorów i ich potencjału energetycznego pokazano w Tablicy 9.4.

Tablica 9.4. Potencjał energetyczny ogniw paliwowych, wg [19, 116]

Table 9.4. Energetic potential of fuel cells [19, 116]

Lp.	Nazwa paliwa Rodzaj ogniwa	Zgromadzona energia elektrochemiczna	
		w jednostce masy, Wh.kg ⁻¹	w jednostce objętości, Wh.dm ⁻³
OGNIWA PALIWOWE			
1	Dekalina C ₁₀ H ₁₈	2400	2100
2	Ciekły wodór	33000	2500
3	Borowodorek litu (LiBH ₄ i 4H ₂ O)	2800	2500
4	Stały wodorek metalu LaNi ₅ H ₆	370	3300
5	Metanol CH ₄ O	6200	4900
6	Wodór w nanowłóknach grafitowych	~16000	~32000
AKUMULATORY			
7	Ołowiowo-kwasowy	30	80
8	Niklowo-kadmowy	40	130
9	Niklowo-wodorkowy	60	200
10	Litowo-jonowy	130	300

Uwaga: Przyjęto, że dla paliwa wodorowego i węglowodorowego zachodzi całkowite utlenianie. Dla nanowłókien grafitowych przyjęto jego gęstość równą 2 g.cm⁻³. W przypadku akumulatorów podano obecnie uzyskiwaną energię elektrochemiczną.

W Tablicy 9.5 podano rodzaje ogniw paliwowych rozwijanych obecnie na świecie.

Tablica 9.5. Rodzaje i zastosowanie ogniw paliwowych [19]

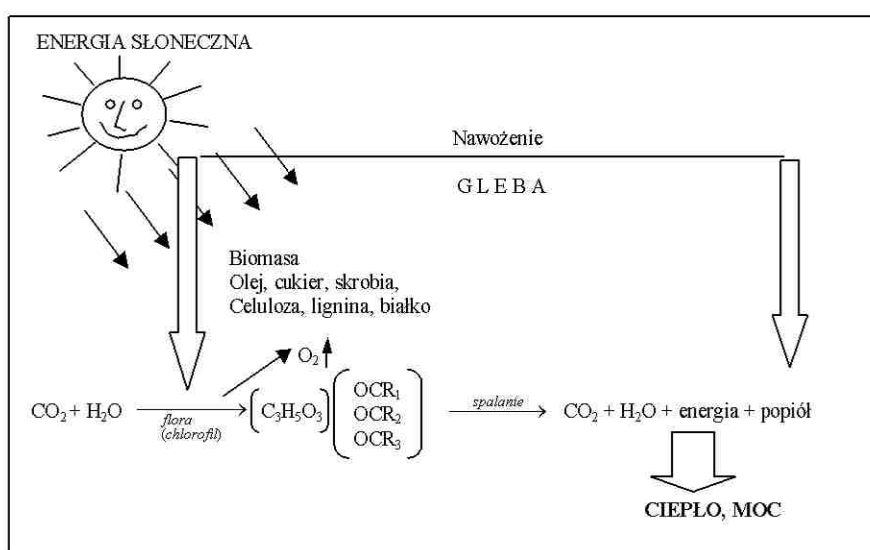
Table 9.5. Types and use of fuel cells use [19]

Nazwa ogniwa	Najważniejsze zastosowanie	Główna zaleta	Główna wada	Koszty	Uwagi
1	2	3	4	5	6
Ogniwa z elektrolytem alkalicznym	Przemysł samochodowy	Niski koszt	Czułość na CO ₂	Najtańsze ogniwa paliwowe	Najwcześniej rozwijane; najwyższa SEM
Ogniwa na ciekłe węglany	Elektrownia centralna	Może pracować na produktach gazyfikacji węgla	Korozja! Potrzeba nowych katalizatorów	Malejące koszty – drogie reformowanie gazów	Programy rozwoju w Japonii i Europie
Ogniwa kwasowe H ₃ PO ₄	Do użytku domowego; niewielkie zakłady przemysłowe	Łatwość skomercjalizowania	-	-	Dostępne na rynku tuż po 2000 roku
Ogniwa na tlenki stałe	Monolityczne – mogą zastąpić pozostałe typy ogniw	Stosunek mocy do masy większy niż dla silników spalinywych	Drogie materiały ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	Mało poznane	Mają najwyższą SEM
Ogniwa paliwowe na polimery stałe	Przemysł samochodowy	Zwartość konstrukcji, lekkie	Potrzeba użycia Pt	Obecnie drogie, ale koszt może się zmniejszyć	Najstabilniej rozwinięte. Co poza Pt ?

Dobrym rozwiązaniem jest magazynowanie wodoru w różnych metalach, takich jak pallad, lantan z niklem, lub żelazo z tytanem. Zaletą tych wodorków metali jest łatwość uwalniania wodoru w temperaturze i ciśnieniu zbliżonym do warunków otoczenia, zatem bez stosowania jakichkolwiek dodatkowych nakładów. Kolejną zaletą wodorków jest łatwość uzupełniania paliwa. W temperaturze 0 °C wodorek metalu można nasycić gazowym wodorem w ciągu 30 minut.

9.16. Inne źródła energii

Na zakończenie rozdziału warto przypomnieć, że nieprzebranym źródłem energii jest słońce [116]. W powiązaniu z cyklem biologicznym, można energię produkować z biomasy, jak to pokazano na rys. 9.28.



Rys. 9.28. Cykl produkcji energii z biomasy (cykl zamknięty CO₂) [116]

Fig. 9.28. Production cycle of energy from biomass (closed CO₂ cycle) [116]

10. WSPÓŁCZESNE TECHNIKI BADAWCZE POWIERZCHNI

We współczesnych technikach badawczych w zakresie *elektrochemii powierzchni* bardzo istotne jest odpowiednie przygotowanie samej powierzchni próbki. Bardzo często badania przeprowadza się na powierzchniach monokryształów. Mówi się wówczas o dobrze zdefiniowanych powierzchniach elektrody, określonych wskaźnikami Millera.

Następną istotną kwestią jest tzw. powierzchnia rzeczywista, która jest często wielokrotnie większa niż powierzchnia geometryczna. Fakt ten ma istotne znaczenie w badaniach elektrochemicznych. Duża powierzchnia rzeczywista odgrywa szczególną rolę w przypadku elektrod stosowanych w ogniwach paliwowych, lub w przypadkach specjalnych, np. czerń platynowa w badaniach szeregu elektrochemicznego. W wielu innych przypadkach powierzchnia rzeczywista jest 2-3 razy większa od powierzchni geometrycznej. Warto w tym miejscu nadmienić, że powierzchnia rzeczywista jaką przyjmuje się w technologii budowy maszyn, np. przy badaniu nośności, po różnych obróbkach skrawaniem, jest zaledwie o 0,1% większa od powierzchni geometrycznej.

Dla odtwarzalności wyników doświadczeń w elektrochemii powierzchni bardzo istotną rolę odgrywa czystość przygotowywanych roztworów. Podstawą jest częstokroć odpowiednio oczyszczona woda, bez zaabsorbowanych zanieczyszczeń, które w innym przypadku mogą częściowo lub całkowicie zablokować miejsca katalityczne na elektrodzie. Na przykład, 1 cm^2 powierzchni może być skutecznie pokryty monowarstwą 10^{-9} mola materiału, a w przypadku gdy następuje reakcja z podłożem, już $10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ może zablokować miejsca katalityczne, szczególnie na narożach, gdzie rozpoczyna się adsorpcja i następuje zwiększone nagromadzenie zanieczyszczeń.

Bardzo ważną rolę odrywa czystość stosowanego szkła laboratoryjnego, komórek elektrolitycznych, mikrosond, itp. Przygotowanie szkła wymaga zatem użycia kwasu chromowego i siarkowego, dokładnego przemycia wodą destylowaną, oraz użycia kwasu azotowego dla usunięcia np. zaadsorbowanych na szkło jonów CrO_4^{2-} . Podobnie, w przypadku użycia do budowy stanowiska

badawczego tworzyw sztucznych, takich jak plexi, lub teflon, należy je przemyć roztworem kwasu azotowego, następnie roztworem NaOH.

Badanie kinetyki procesów na powierzchni rozpoczyna się od „stanu ustalonego”. Otrzymuje się charakterystyki elektrochemiczne w warunkach przejścia prądu przy stałym potencjale, albo zależności zmiany potencjału w czasie przy stałym prądzie. W wielu przypadkach przeprowadza się badania potencjodynamiczne, czy też dokonuje się analizy impedancyjnej. Często do badań elektrochemicznych wykorzystuje się mikroelektrody i mikrosondy. Jednym z ważniejszych pomiarów są badania napięcia powierzchniowego.

Poza powszechnie używanymi do badań powierzchni mikroskopami, stosuje się obecnie różnorodne techniki spektroskopowe. Część z nich, w tym także elipsometrię, stosuje się w badaniach *in situ*, natomiast wiele technik spektroskopowych dotyczy badań *ex situ*.

Ewolucyjny rozwój technik elektrochemicznych doprowadził już obecnie do takiego stanu, że istnieje możliwość zapisu, oraz obserwacji bezpośredniej, ruchu atomów na powierzchni na styku z roztworem. Takie możliwości istnieją np. przy badaniach z użyciem STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) w przypadku obserwacji Pb na powierzchni elektrody węglowej w roztworze [11, 14].

10.1. Źródła zasilania i metody badań elektrochemicznych

W badaniach kinetyki elektrodowej, elektrolizer zasilany jest z zewnątrz w celu zapewnienia przebiegu reakcji elektrochemicznych. Reakcje te mają zwykle charakter nieodwracalny. Stosuje się różne rodzaje urządzeń zasilających, z których najpowszechniejsze to:

(a) zasilacze dające stałe napięcie: prąd płynie w obwodzie elektrolizera z takim natężeniem, że napięcie na końcówkach pomiędzy anodą i katodą jest stałe w czasie elektrolizy. Urządzenia takie są rzadko stosowane w badaniach podstawowych, używane są natomiast powszechnie w warunkach przemysłowych, głównie ze względów bezpieczeństwa,

(b) urządzenia zapewniające stały prąd: prąd o stałym natężeniu płynie przez komórkę niezależnie od wymaganego do tego celu napięcia, aż do wartości granicznych;

(c) urządzenia zapewniające stały potencjał: prąd płynie przez komórkę z takim natężeniem, że różnica potencjałów pomiędzy elektrodą odniesienia i elektrodą roboczą w czasie elektrolizy utrzymywana jest na wcześniej ustalonym poziomie. Jest to potencjostatyczne źródło zasilania, najczęściej używane

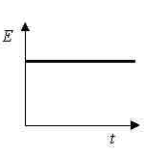
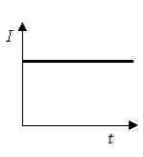
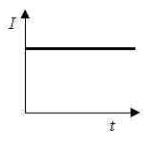
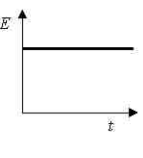
i najbardziej popularne w badaniach laboratoryjnych kinetyki procesów elektrodowych. Nowoczesne potencjostaty są urządzeniami analogowymi z odczytem cyfrowym, które mogą pracować w warunkach potencjostatycznych, galwanostatycznych, potencjodynamicznych, ze skanowaną zmianą potencjału w czasie. Parametry dobrego potencjostatu to: napięcie $>\pm 20$ V, maksymalny prąd wyjścia $>\pm 200$ mA, pomiar prądu w zakresie siedmiu dekad od 100 mA do 100 nA.

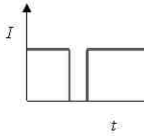
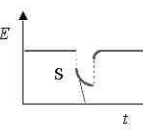
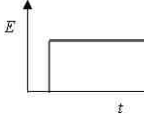
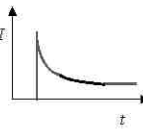
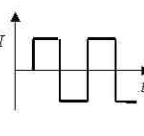
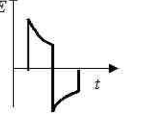
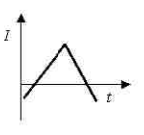
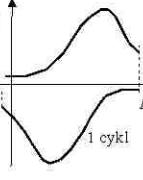
Zasadnicze typowe metody badań elektrochemicznych pokazano w Tablicy 10.1. Pierwsze trzy dotyczą *stanu ustalonego*. Jest to realne w przypadku stosowania dokładnie oczyszczonych roztworów i stabilnych powierzchni, przede wszystkim monokryształów. Stosunkowo szybko osiąga się wówczas stałą wartość potencjału. Nawet w takich warunkach należy zwracać uwagę na dwa często spotykane błędy w technice badań potencjostatycznych:

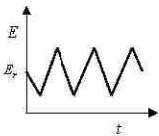
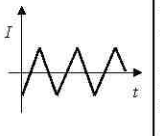
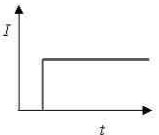
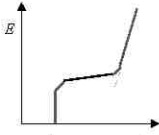
- (a) tworzenie się pęcherzyków na końcu kapilary Luggina powoduje nadmierny wzrost oporu na granicy elektroda robocza-elektroda odniesienia,
- (b) wpływ promieniowania elektromagnetycznego, np. z lokalnej radiostacji, może zakłócać przebieg doświadczenia, wpływając negatywnie na wyniki.

Tablica 10.1. Typowe metody elektrochemiczne w badaniach kinetyki procesu [19]

Table 10.1. Typical electrochemical methods used for kinetics study [19]

Metoda	Wejście	Odpowiedź	Uwagi
<i>Stan ustalony</i> 1. Potencjostatyczna – bezpośrednia			Prosta aparatura. Problemy z badaniem elektrod stałych. Możliwa bardzo wolna zmiana potencjału (dostatecznie wolna aby pominąć prąd pojemnościowy)
2. Galwanostatyczna – bezpośrednia			Prosta aparatura. Problemy z badaniem elektrod stałych. Nie zalecana do układów gdzie występuje prąd graniczny lub maksimum krzywych $i = f(E)$

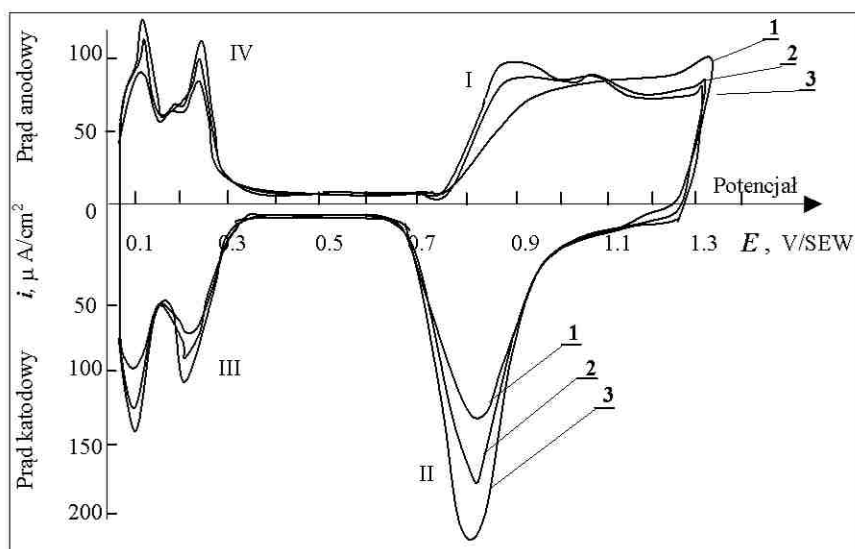
3. Galwanostatyczna – pośrednia			<p>Polaryzacja w stanie ustalonym, ale można też uzyskać $E = f(t)$ po przzerwaniu prądu. Początkowe nachylenie S dla $E = f(t)$ odpowiada składowej pojemności międzyfazy. Nie ma problemu korekty IR bez stosowania kapilary Luggina przy równomiernym rozdziale prądu. Inne uwagi -> jak w metodzie galwanostatycznej.</p>
<i>Stan nieustalony</i> 4. Chronoamperometria			<p>Wymagany bardzo mały spadek IR między elektrodą roboczą i elektrodą odniesienia; także korekta po ładowaniu warstwy podwójnej. Wymagany szybki potencjostat plus oscyloskop lub cyfrowy system magazynowania danych</p>
5. Chronoamperometria cykliczna			<p>Możliwości badania krótkotrwałych produktów pośrednich, w badaniach krystalizacji (pomiar ładunku). Łatwo można oddzielić składowe pojemnościowe faradajowskie i niefaradajowskie</p>
6. Voltamperometria cykliczna			<p>Metoda daje informacje o kinetyce adsorpcji (w szczególności szybkiej); efektywna do wstępnego badania powierzchni. Spadek napięcia IR między elektrodą roboczą i elektrodą odniesienia musi być bardzo mały. Wymagany jest szybkosprawny potencjostat z cyfrowym oscyloskopem do rejestrowania szybkich przebiegów. Można badać mechanizm wielostopniowej reakcji, odwracalność układów redoks, wykrywać produkty pośrednie i stężenia reagentów na powierzchni elektrody oraz oce-</p>

			nić je w każdym punkcie krzywej woltamperometrycznej
7. Chrono-woltamperometria cykliczna			Pomiar natężenia prądu w funkcji wzrastającej liniowo w czasie polaryzacji elektrody. Elektroda ma stałą nieodnawialną powierzchnię. Chronowoltamperometria cykliczna – powtarzające się liniowo zmiany polaryzacji i obserwacja I_{max} w funkcji liczby wykonanych cykli. Powtarzalną wartość I_{max} wykorzystuje się do oznaczeń analitycznych.
8. Chrono-potencjometria			Badanie zmian polaryzacji elektrody w funkcji czasu podczas przepływu przez obwód prądu o stałym natężeniu (większe impulsy prądu w dłuższym czasie). Warunki doświadczenia dobiera się tak, aby pominąć wpływ ładowania warstwy pod-wójnej ($I > I_{gr}$, τ – czas przejścia). Zastosowania – badanie warstw adsorbowanych i warstewek pasywnych.

O *stanie ustalonym* można mówić w przypadku takiego czasu przebiegu reakcji elektrodowej, że zachodzi ona na każdej elektrodzie niezależnie od materiału. W przypadku reakcji redoks, bez adsorbowania cząstek i bez katalizy, stan taki jest osiągalny bez trudności, natomiast w większości przypadków praktycznych nie jest to możliwe, i mówi się wówczas o *stanie nieustalonym*.

10.2. Charakterystyki prądowo-napięciowe

Stosując metodę chronowoltamperometrii cyklicznej (zob. Tablica 10.1) można uzyskać charakterystyki prądowo-napięciowe, pokazane na rys. 10.1.



Rys. 10.1. Charakterystyka prądowo-napięciowa czystej elektrody Pt w roztworze 0,5 M H_2SO_4 przy zmieniającej się szybkości skanowania: **1** – 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, **2** – 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, **3** – 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, wg [19]

Fig. 10.1. Current-voltage characteristics of pure Pt electrode in 0.5 M H_2SO_4 solution at varying scan rate: **1** – 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, **2** – 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, **3** – 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [19]

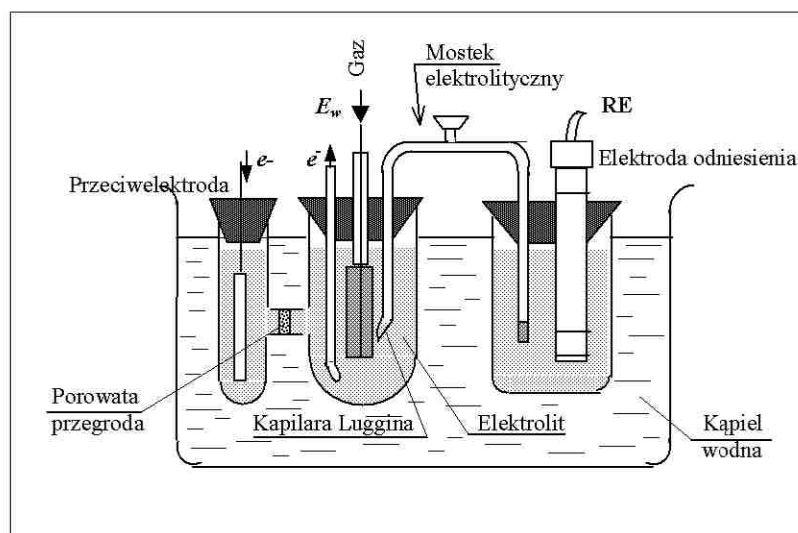
W metodzie tej, przy użyciu generatora podłączonego do elektrody, potencjał jej jest zmieniany, np. od 0 V do +1,4 V względem zastosowanej elektrody odniesienia z określoną szybkością, a następnie zmniejszany od +1,4 V/SEW do 0 V z tą samą szybkością. Zmieniając po każdym cyklu szybkości skanowania, np. od 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (krzywa 1 na rys.10.1) do 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (krzywa 3 na rys. 10.1) lub większej, można uzyskać charakterystyczny wykres (rys. 10.1), zwany czasem "widmem elektrochemicznym" [19]. W trakcie doświadczenia elektroda ma nieodnawialną powierzchnię a zmiany natężenia przepływającego prądu, wraz z charakterystycznymi pikami w czasie każdego cyklu polaryzacji elektrody, świadczą o przebiegających reakcjach. Pole każdego piku (I ... IV na rys. 10.1) wskazuje na wielkość ładunku elektrycznego towarzyszącego określonej reakcji elektrodowej występującej w układzie. Na przykład, dwa piki anodowe na Pt (IV na rys. 10.1) w pobliżu potencjału odwracalnego dla jonizacji H odpowiadają elektrotlenianiu dwu postaci wodoru na powierzchni. W obszarze pomiędzy 0,4 i 0,7 V przepływa bardzo mały prąd i nie ma żadnej reakcji elektrodowej, a występujący prąd świadczy o zmianie ładunku w warstwie podwójnej gdy potencjał staje się bardziej dodatni. Wzrost prądu anodowego w zakresie 0,8-0,9 V (I na rys. 10.1) świadczy o blokowaniu osadzania

jonów

OH

a następnie, powyżej 1,0 V, o tworzeniu się tlenku na powierzchni elektrody. Podczas cyklu powrotnego, w okolicy 0,8 V (II na rys. 10.1), pojawia się pik katodowy, który odpowiada redukcji powstałego właśnie tlenku. Piki katodowe, przy potencjale około 0,2 V (III na rys. 10.1), odpowiadają tworzeniu się adsorbowanego wodoru.

W praktyce, szybkość skanowania jest najczęściej wybierana w zakresie 10-100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (rys 10.2). Powinna być ona skorelowana z obserwowaną



Rys. 10.2. Schemat układu do badania porowatej elektrody roboczej ogniwa paliwowego względem elektrody odniesienia [87]

Fig. 10.2. Set-up to study porous working electrode of fuel cell against a reference electrode [87]

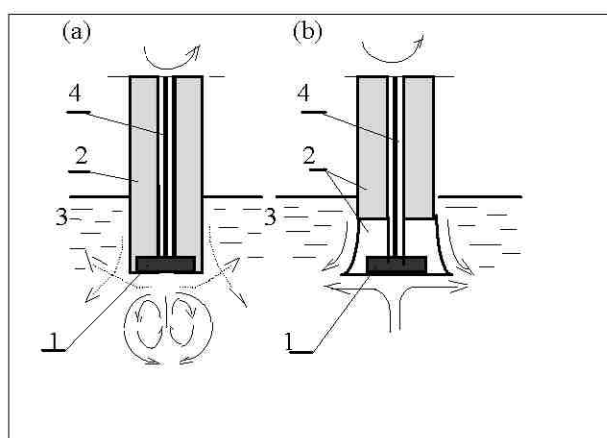
gęstością prądu i w takim zakresie szybkości skanowania, aby $i \geq 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Jeśli kinetyka procesów elektrochemicznych z rodnikami pośrednimi ma odpowiadać *stanowi ustalonymu*, np. w przypadku badań procesów elektrodowych w ogniwach paliwowych (rys. 10.2), stosuje wówczas dużo niższe szybkości skanowania niż te podane powyżej.

Z drugiej strony jednak, jeśli szybkość skanowania potencjału jest zbyt mała, może wystąpić readsorpcja produktów reakcji, komplikując ocenę sytuacji. Wskazuje to na fakt, że równoczesna zmiana zarówno prądu jak i potencjału daje wynik złożony, nieraz trudny do jednoznacznej oceny. Zaw-

sze należy brać pod uwagę ładowanie warstwy podwójnej, dyfuzję z roztworu, jak i możliwość readsorpcji produktów reakcji. Badania charakterystyk prądowo-napięciowych elektrochemicznych układów jest jednak zawsze zalecane, szczególnie we wstępnej fazie doświadczeń, po to, aby uzyskać orientację co do zachowania się układu w szerokim zakresie potencjałów.

10.3. Wirująca elektroda dyskowa

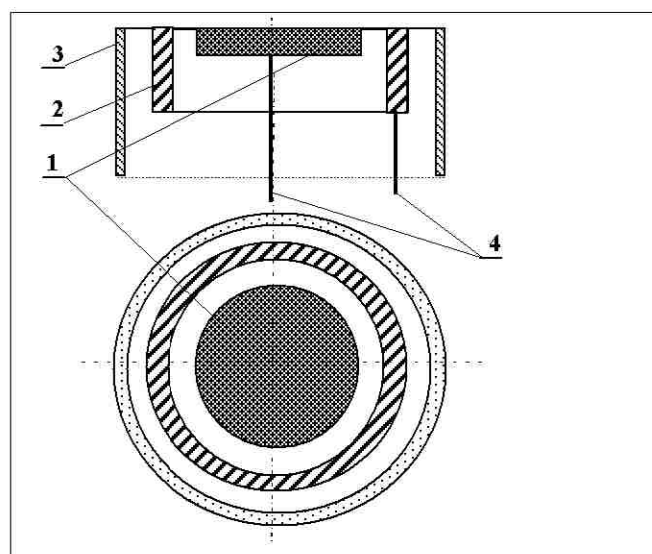
Do badania procesów elektrodowych na stałych elektrodach metalowych, gdzie dużą rolę odgrywa dyfuzja konwekcyjna, najdogodniejsza jest wirująca elektroda dyskowa (RDE - *Rotating Disk Electrode*). Zaletą tej metody jest jednakowa gęstość prądu w każdym punkcie dysku. Na rys. 10.3 pokazano



Rys. 10.3. Dwa rodzaje konstrukcji wirujące elektrody dyskowej: 1 – elektroda badana- próbka, 2– tuleja izolująca (zwykle teflon), 3 – roztwór elektrolitu, 4 – przewód elektryczny [34]

Fig. 10.3. Two kinds of RDE construction: 1 – examined electrode - sample, 2– isolating sleeve (usually teflon), 3 – electrolyte solution, 4 – electric conductor [34]

układ z wirującą elektrodą dyskową do badania procesu polerowania elektrolitycznego. Inne rozwiązania konstrukcyjne wirującej elektrody dyskowej przedstawiono na rys. 10.4.



Rys. 10.4. Wirująca elektroda dyskowa z pierścieniem: 1 – dysk, 2 – pierścień, 3 – tuleja izolująca (zwykle teflon), 4 – przewody elektryczne, wg [34]

Fig. 10.4. Rotating disk electrode with ring: 1 – disk, 2 – ring, 3 – isolating sleeve (usually teflon), 4 – electric conductor [34]

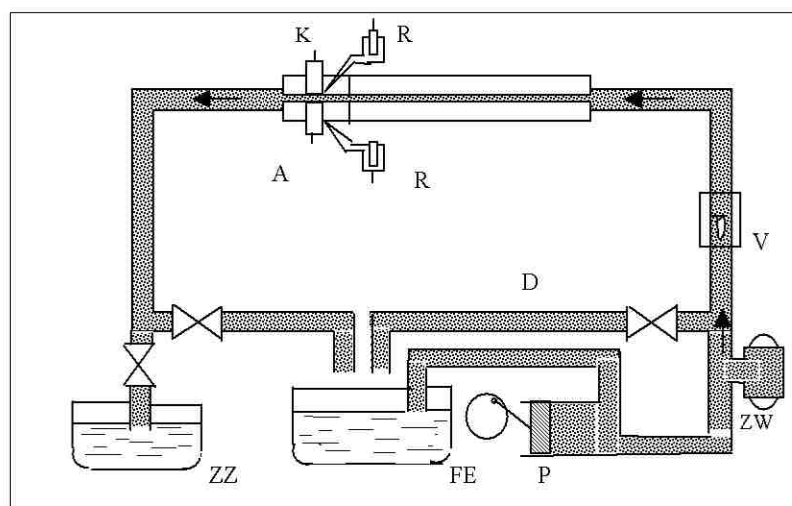
Analizę procesów elektrodowych można prowadzić opierając się na zależności natężenia prądu od pierwiastka kwadratowego z liczby obrotów na jednostkę czasu, czyli $i = f(\omega^{1/2})$. Gdy proces jest kontrolowany przez dyfuzję konwekcyjną, tj. gdy występuje dyfuzyjny prąd graniczny lub gdy na elektrodzie ustala się równowaga między postacią utlenioną a postacią zredukowaną, prąd jest proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego prędkości kątowej. Odchylenie od tej zależności wskazuje na przynajmniej częściowy wpływ reakcji przejścia. Pełna niezależność prądu od liczby obrotów świadczy, że jest on uwarunkowany wyłącznie przez reakcję.

Dogodnym urządzeniem do badania produktów końcowych i produktów pośrednich przejścia jest układ pierścieniowo-dyskowy (rys.10.4). Elektroda pierścieniowa jest umieszczona współśrodkowo w płaszczyźnie dysku

i oddzielona pierścieniem izolacyjnym. Prąd płynący między pierścieniem a elektrodą pomocniczą mierzy się w niezależnym obwodzie.

10.4. Komory przepływowe

Dobrze zdefiniowane warunki hydrodynamiczne uzyskuje się także w komorach przepływowych [20]. Bada się w nich wpływ konwekcji wymuszonej elektrolitu na przebieg reakcji, np. roztwarzania metalu w różnych roztworach. Schemat układu z komorą przepływową pokazano na rys. 10.5. Elektrolit cyrkuluje w układzie pod wpływem pompy P. Szybkość przepływu elektrolitu może być ustalona poprzez zawór w układzie obejściowym lub poprzez zmienną szybkość silnika pompy. Szybkość przepływu mierzona jest przy użyciu rotametrów V. W układzie znajdują się dwa zbiorniki z tworzyw sztucznych: FE – zbiornik zasilający elektrolitu, oraz zbiornik pompy P. Połączenia konstrukcyjne (rury) i zawory wykonuje się ze stali kwasoodpornej. Kanał przepływowy o przekroju prostokątnym wykonuje się z tworzywa sztucznego (PCV). Wlot i długość kanału dobiera się w ten sposób, aby uzyskać stabilne paraboliczne profile szybkości przepływu laminarnego.



Rys. 10.5. Schemat układu komory przepływowej: FE – zbiornik świeżego elektrolitu, P – pompa, ZW – zbiorniczek wyrównawczy, D – linia obejściowa, V – rotametr, F – kanał wejściowy, R – elektroda odniesienia, K – katoda, A – anoda, ZZ – zbiornik elektrolitu zużytego [32]

Fig. 10.5. Channel flow system schematic: FE – container of fresh electrolyte, P – pump, ZW – equalizing tank, D – bypass line, V – rotameter, F – inlet channel, R – reference electrode, K – cathode, A – anode, ZZ – used electrolyte container [32]

10.5. Mikroelektrody i mikrosondy

Najwyższa gęstość prądu, jaką można uzyskać przy stałym potencjale elektrody w stanie ustalonym nazywa się gęstością prądu granicznego i_{gr} i wyraża się zależnością [19]

$$i_{gr} = \frac{zFDc}{\delta} \quad (10.1)$$

gdzie:

- δ – grubość warstwy dyfuzyjnej,
- c – stężenie roztworu elektrolitu,
- D – współczynnik dyfuzji.

Dla typowych warunków wartości $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\delta = 0,05 \text{ cm}$, gęstość prądu granicznego $i_{gr} \cong 0,05 \text{ zc}$. Jeśli $c = 0,01 \text{ M}$, $i_{gr} \cong 1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Wyższe gęstości prądu można uzyskać z użyciem wirującej elektrody dyskowej RDE, której obroty ze względów mechanicznych nie mogą zwykle przekraczać 10 000 obr/min. Jeśli elektroda jest kulista o promieniu kuli R , oraz gdy $R \ll \delta$, $i_{gr} = (zFDc)/R$. Promień takiej kuli/mikroelektrody może być równy 10^{-3} cm a nawet 10^{-6} cm . Można w ten sposób zwiększyć gęstość prądu granicznego od 10 do 10^4 razy.

10.6. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Obecnie powszechnie wykorzystywana w badaniach korozyjnych jest elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Pomiar impedancyjny wykorzystywane są w badaniach kinetyki reakcji korozyjnych, w badaniach inhibitorów korozji, w badaniach warstw anodowych, czy w badaniach powłok polimerowych. Poza różnorodnością zastosowań elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej obserwowany jest także rozwój metod analizy widm impedancyjnych [32].

10.6.1. Warunki wstępne

Wraz z rozwojem aparatury badawczej w dziedzinie elektrochemii powierzchni notuje się rosnącą liczbę prac związanych bezpośrednio lub pośrednio z elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną [33-36, 108, 112, 117-19, 127-130, 132-136, 147]. Czynnikiem decydującym o znacznej różnorodności zastosowań tej metody pomiarowej jest duży ładunek informacji uzyskiwany w jednym cyklu pomiarowym. Właściwość ta wynika wprost ze spektroskopowej natury tej metody pomiarowej. Każdy proces elektrodowy (zob. rozdz. 7) składa się z wielu etapów o zróżnicowanej szybkości. Zmieniając w sposób zaprogramowany częstotliwość sygnału pobudzającego od częstotliwości wysokich do częstotliwości niskich uzyskuje się informacje dotyczące każdego z etapów procesu elektrodowego. Dla granicznie wysokich częstotliwości badany proces znajduje się w stanie pseudo-stacjonarnym, ponieważ żaden z etapów nie nadąża za zmianami wywołanymi przez sygnał pobudzający. Obniżenie częstotliwości powoduje, że relaksacji ulega najszybszy z etapów procesu. Dalsze obniżenie częstotliwości wywołuje relaksację kolejnego pod względem szybkości etapu. Dla granicznie niskich częstotliwości, relaksacji ulegają wszystkie etapy badanego procesu elektrodowego. Czynniki wyróżniającymi tę metodę pomiarową są także takie cechy jak duża uniwersalność, łatwość automatyzacji cyklu pomiarowego oraz rozwój numerycznych metod rejestracji przetwarzania danych oraz ich analizy. Wymienione czynniki spowodowały, że elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna jest obecnie podstawową elektrochemiczną metodą badawczą.

Istnieją ogólne wymagania jakie powinien spełniać badany układ elektrochemiczny [35, 36]. Są to: linearyzowalność, stabilność, jednoznaczność, niezależność pomiarowa, mierzalność, skończoność immitancji. *Immitancja* jest to termin używany do określenia zarówno impedancji jak i admitancji powszechnie stosowanych do linii, sieci, i pewnego typu instrumentów pomiarowych transmisyjnych. Impedancja zespolona lub opór pozorny zespolony dwójnika szeregowego R, L, C w elektrotechnice [21] określa się wzorem:

$$\underline{Z} = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) = R + jX$$

(10.2)

Część rzeczywistą impedancji zespolonej $R = \text{Re} \cdot \underline{Z}$ nazywa się rezystancją lub oporem czynnym dwójnika, część urojona $X = \text{Im} \cdot \underline{Z}$ nazywa się reakcją lub oporem biernym dwójnika, L jest indukcyjnością cewki, oraz C – pojemnością kondensatora. Impedancję zespoloną można pokazać graficznie w postaci trójkątów (rys. 10.6)

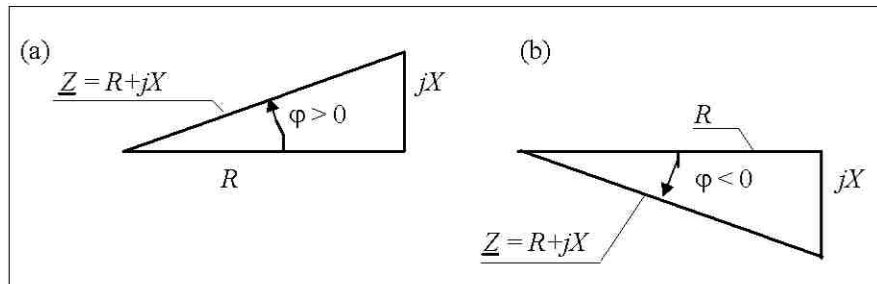
Wyrażając impedancję zespoloną w postaci wykładniczej otrzymuje się

$$\underline{Z} = Z \cdot e^{j\varphi}$$

gdzie:

Z – moduł impedancji mierzony w omach,

φ – argument impedancji mierzony w radianach lub stopniach.



Rys. 10.6. Trójkąty impedancji: (a) $X > 0$, (b) $X < 0$

Fig. 10.6. Impedance triangles: (a) $X > 0$, (b) $X < 0$

Dla wartości zespolonych $\underline{U} = \underline{Z} \cdot \underline{I}$, skąd $\underline{I} = \frac{1}{\underline{Z}} \cdot \underline{U}$, wielkość

$$\underline{Y} = \frac{1}{\underline{Z}} = \frac{1}{R + jX}$$

nazywa się admitancją zespoloną lub przewodnością pozorną zespoloną dwójnika szeregowego R, L, C .

Impedancja elektrochemiczna jest to stosunek maksymalnego napięcia w obwodzie prądu przemiennego do maksymalnego prądu. *Admitancja* natomiast jest funkcją szybkości przepływu prądu w obwodzie.

Przy pomiarach impedancji układu elektrochemicznego konieczne jest ściśle i jednoznacznie zdefiniowanie badanego procesu przez ustalenie warunków eksperymentu [32]. Podstawowe parametry eksperymentu to:

- (1) zakres częstotliwości pomiarowych, oraz
- (2) wielkość amplitudy i sygnału pobudzającego.

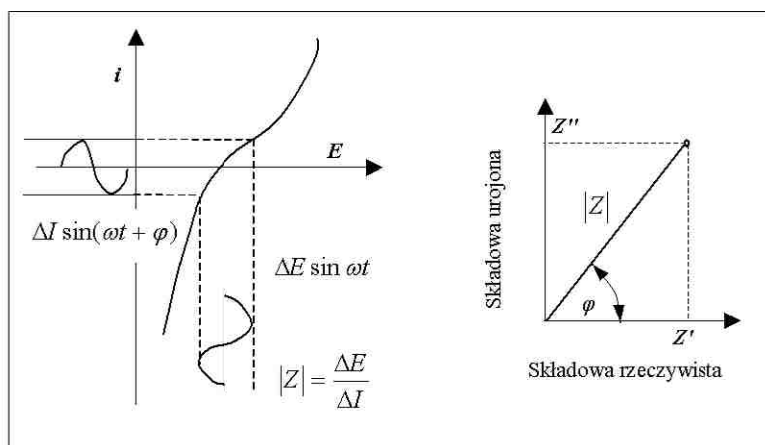
Zakres częstotliwości powinien być możliwie jak najszerszy. W praktyce, górna granica częstotliwości pomiarowych ograniczona jest przez pasmo przeno-

szczenia wzmacniaczy operacyjnych układu pomiarowego, konstrukcję naczynia elektrochemicznego, lub niepożądane, nie będące obiektem badań zjawiska relaksacyjne. Dolna granica częstotliwości pomiarowych na obecnym poziomie rozwoju techniki wynosi $f = 5 \cdot 10^{-5}$ Hz [35].

10.6.2. Zasada pomiaru impedancji elektrochemicznej

W latach 1970-tych wykorzystano technikę impedancyjną w badaniach pasywacji. Powszechna dostępność techniki komputerowej umożliwia szybki i automatyczny pomiar impedancji w szerokim zakresie częstotliwości.

Impedancja określa oporność pozorną obwodu elektrycznego dla prądu przemiennego. Układ, w którym zachodzą procesy elektrochemiczne może być traktowany jako kombinacja elementów elektrycznych: rezystancji, pojemności i indukcyjności [135]. Impedancja elektrochemiczna charakteryzuje reakcję prądową takiego układu na sinusoidalne zaburzenia potencjału elektrody (rys.10.7). Zasada pomiaru impedancji elektrochemicznej została przedstawiona na rys. 10.7 a. Sygnałem pomiarowym jest sinusoidalne napięcie o amplitudzie ΔE i częstotliwości kątovej ω (t - czas). Sinusoidalna odpowiedź prądowa układu o amplitudzie ΔI jest przesunięta w fazie o kąt φ .



Rys. 10.7. Zasada pomiaru impedancji elektrochemicznej (a) oraz sposób jej przedstawiania na płaszczyźnie zespolonej (b) (wykres Nyquista) [155]

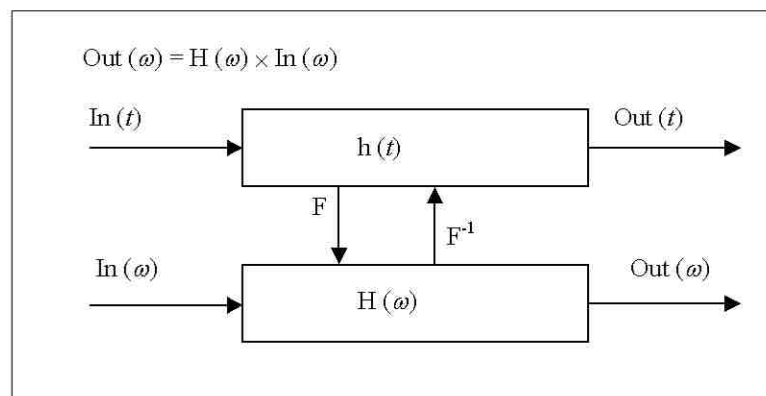
Fig. 10.7. Principle of electrochemical impedance measurement (a) and the way of its presentation on complex plane (b) (Nyquist diagram) [155]

Wygodnie jest traktować impedancję Z jako wielkość zespoloną. Na płaszczyźnie zespolonej przedstawia się impedancję jako wektor o długości $|Z|$, który tworzy z osią rzeczywistą kąt φ (rys. 10.7 b). Rzut tego wektora na oś rzeczywistą wyznacza składową rzeczywistą impedancji (rezystancję) Z' , a rzut na oś urojoną – składową urojoną impedancji (reaktancję) Z'' . Impedancja jest funkcją częstotliwości; wyniki pomiarów przedstawia się często na wykresie Nyquista $Z'' = f(Z')$, gdzie częstotliwość jest parametrem.

Analiza wyników pomiarów impedancyjnych, przeprowadzonych w odpowiednio szerokim zakresie częstotliwości, umożliwia określenie elektrycznego schematu zastępczego badanego układu. Poszczególne elementy schematu zastępczego odpowiadają właściwościom elektrycznym i elektrochemicznym tego układu.

10.6.3. Układ pomiarowy

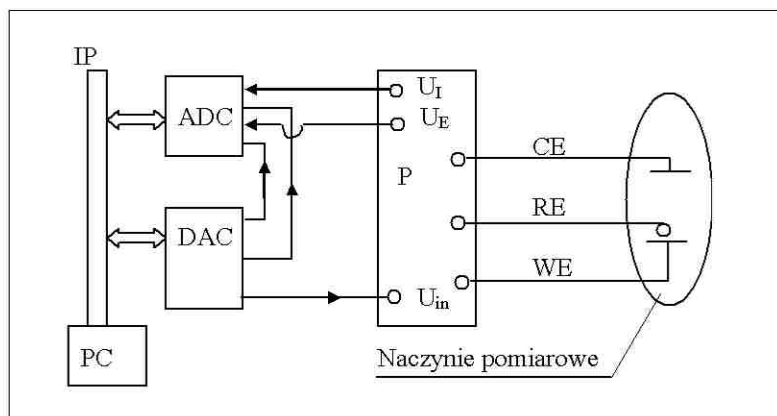
Zasada pomiaru wynika z teorii obwodów liniowych, wg której relacje *pobudzenie-odpowiedź* w dziedzinie czasu są formalnie równoważne tym relacjom w dziedzinie częstotliwości. Relacje te wiąże przekształcenie Fouriera zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 10.8.



Rys. 10.8. Schemat zależności między zmiennymi w dziedzinie czasu i w dziedzinie częstotliwości: In – sygnał pobudzenia wejściowy, Out – sygnał odpowiedzi

Fig. 10.8. Scheme of dependences between variables in time domain and frequency domain: In – inlet excitation signal, Out – response signal

Schemat blokowy zestawu do pomiaru impedancji elektrochemicznej w dziedzinie czasu, w warunkach potencjostatycznych pokazano na rys. 10.9.



Rys. 10.9. Schemat blokowy zestawu do pomiaru impedancji elektrochemicznej w dziedzinie czasu, w warunkach potencjostatycznych

Fig. 10.9. Block set-up to measure electrochemical impedance in time domain at potentiostatic conditions

10.6.4. Wysokoamplitudowa spektroskopia impedancyjna w pomiarach szybkości korozji

Analiza amplitudowa widm immitancyjnych jedno- i dwuetapowej reakcji elektrodowej potwierdza [35], że możliwe jest określenie parametrów kinetycznych tych reakcji. Wynika stąd, że wysokoamplitudowe pomiary impedancyjne mogą być wykorzystane do oceny szybkości korozji.

Pomiar szybkości korozji stanowi podstawowe zagadnienie badań korozyjnych. Wyznaczanie tej podstawowej wielkości charakteryzującej procesy korozyjne przeprowadza się w różnorodny sposób. Stosuje się metody elektrochemiczne i metody nieelektrochemiczne. Metody nieelektrochemiczne polegają na ogół na ocenie ubytków masy korodujących wzorców, na ocenie objętości wydzielanego w reakcji depolaryzacji wodoru lub na ocenie stężenia jonów metalu w środowisku korozyjnym. Wadą tych metod jest możliwość określenia jedynie średniej wartości szybkości korozji wyznaczanej dla określonego czasu ekspozycji wzorców. Drugą główną wadą jest przybliżony charakter tych pomiarów. Z tych względów, tego typu pomiary nazywają się zwykle *testami korozyjnymi*.

Zastosowanie elektrochemicznych metod pomiarowych w badaniach korozyjnych stwarza możliwość oceny chwilowej wartości szybkości korozji. Dzięki temu, metody te mogą być wykorzystywane do monitorowania procesów korozyjnych. Cechą metod elektrochemicznych, której nie można pominąć i która odróżnia metody elektrochemiczne od metod nieelektrochemicznych jest możliwość oceny mechanizmu procesów korozyjnych.

Elektrochemiczne metody oceny szybkości korozji oparte są na eksperymentalnym określeniu prądowych lub napięciowych sygnałów wywołanych stałą (dc) lub zmienną (ac), napięciową lub prądową polaryzacją. Metody te mogą być sklasyfikowane ze względu na dziedzinę, w której przeprowadza się analizę. Wyróżnić tu można metody elektrochemiczne określone w obszarze częstotliwości oraz metody określone w obszarze/ dziedzinie czasu. Klasyfikację elektrochemicznych metod pomiarowych można przeprowadzić także w obszarze amplitudy. Ze względu na wysokość amplitudy napięciowego sygnału pobudzającego, wyróżnia się trzy obszary. Obszar liniowy, nazywany obszarem Stern'a-Gery'ego, dla $(E-E_{kor}) < 10$ mV, obszar logarytmiczny, nazywany obszarem Tafela dla $(E_{kor}-E) > 60$ mV, oraz obszar pośredni dla 10 mV $< (E-E_{kor}) < 60$ mV nazywany także obszarem liniowo-logarytmicznym.

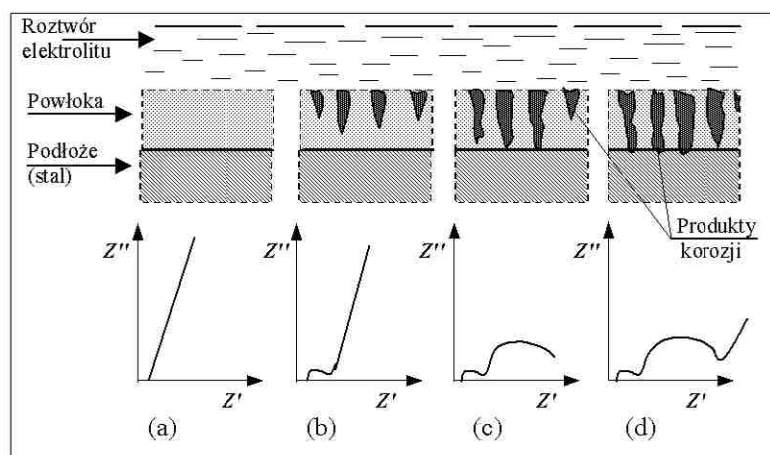
Powszechnie wykorzystywana w badaniach korozyjnych elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna jest techniką liniową określoną w obszarze częstotliwości. W ostatnich latach wzrasta także zainteresowanie nieliniowymi badaniami impedancyjnymi. Idea metod nieliniowych polega na detekcji i analizie dalszych, poza składową podstawową, harmonicznych sygnału odpowiedzi. W analizie harmonicznej prądowego sygnału odpowiedzi wywołanego napięciowym sygnałem pobudzającym wykorzystuje się funkcję Bessela pierwszego rzędu.

10.6.5. Interpretacja wyników pomiarów impedancyjnych metali pokrytych powłokami ochronnymi

Pomiary impedancyjne układu: metal podłoża-powłoka ochronna-roztwór elektrolitu (MPE) umożliwiają określenie skuteczności i mechanizmu działania ochronnego powłoki [68].

Dla uzyskania informacji zarówno o właściwościach dielektrycznych warstw powierzchniowych, jak i o procesie korozyjnym, konieczne jest prowadzenie badań w szerokim zakresie częstotliwości – od ułamka mHz do kilkuset kHz. Taka technika pomiarów nazywana jest *spektroskopią impedancyjną*.

Powłoki ochronne na metalach ulegają różnym zmianom w wyniku oddziaływania środowiska. Na rys. 10.10 pokazano schematycznie kolejne fazy destrukcyjnego wpływu środowiska na powłoki niemetaliczne i odpowiadające



Rys. 10.10. Kolejne fazy destrukcyjnego wpływu środowiska korozyjnego na układ metal-powłoka niemetaliczna i odpowiadające im krzywe impedancji [155]

Fig. 10.10. Consecutive phases of destruction influence of corrosion environment on metal-non-metallic coating system and corresponding impedance curves [155]

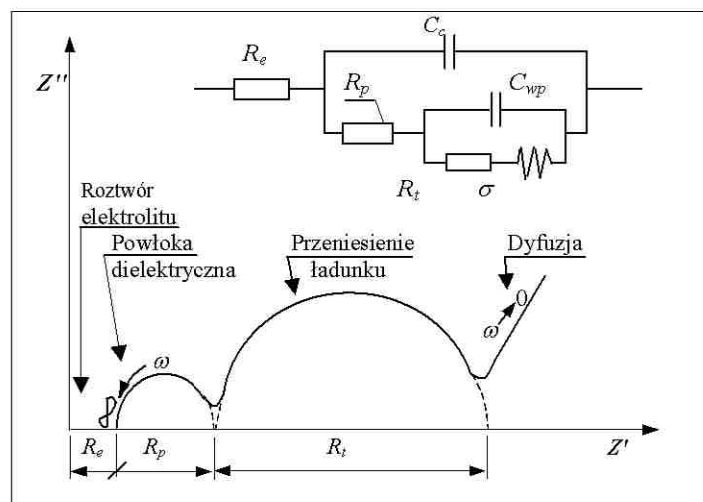
im wykresy impedancji [135]. Początkowo niemetaliczna powłoka zachowuje się jak kondensator ze stratami, o czym świadczy stromy przebieg impedancji (rys. 10.10 a). Po dłuższej ekspozycji w środowisku korozyjnym następuje penetracja roztworu elektrolitu w głąb warstwy. Powstające w dielektrycznej powłoce drogi przewodnictwa elektrycznego prowadzą do pojawienia się łuku w wysoko-częstotliwościowej części widma impedancji (rys. 10.10 b). Dalsze wnikanie roztworu do wnętrza powłoki może spowodować jej całkowitą penetrację (rys. 10.10 c).

Umożliwia to kontakt roztworu elektrolitu z metalem podłoża. Na odsłoniętej powierzchni podłoża na dnie porów następuje inicjacja korozji. Na wykresie Nyquista pojawiają się wtedy dwa półokręgi odpowiadające spenetrowanej powłoce i procesowi korozyjnemu. Rozwój korozji może spowodować blokowanie porów przez nierozpuszczalne produkty korozji (rys. 10.10 d). Utrudnia to dostęp czynników korozyjnych do powierzchni metalu – są to warunki,

w których proces korozji zachodzi pod kontrolą dyfuzyjną. Odpowiada temu

pojawienie się w zakresie niskich częstotliwości na wykresie Nyquista odcinka prostoliniowego, charakterystycznego dla impedancji Warburga [19, 155].

W większości przypadków wyniki badań impedancyjnych układów MPE dla powłok niemetalicznych mogą być interpretowane w oparciu o elektryczny schemat zastępczy przedstawiony na rys. 10.11. Na rysunku tym podano też wykres impedancji odpowiadający temu schematowi i wskazano sposób wyznaczania niektórych jego elementów składowych.

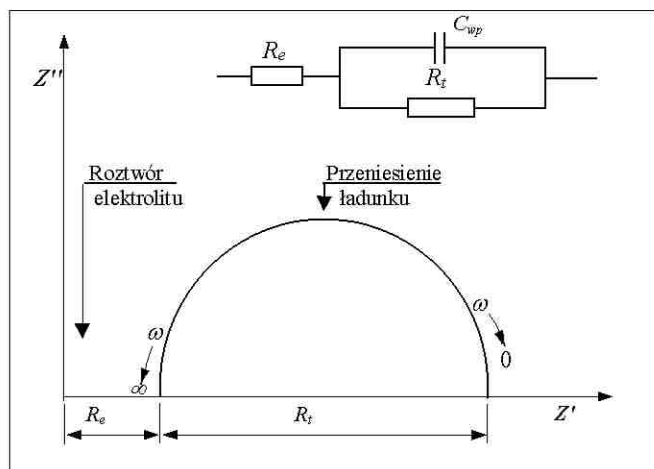


Rys. 10.11. Elektryczny schemat zastępczy dla układu MPE z powłoką niemetaliczną i odpowiadający mu wykres impedancji. Znaczenie symboli: R_e – rezystancja roztworu, R_p – rezystancja porów, R_t – rezystancja przeniesienia ładunku, C_c – pojemność niespenetrowanej części powłoki, C_{wp} – pojemność warstwy podwójnej na granicy metal podłoża-roztwór elektrolitu (na dnie porów), σ_w – współczynnik Warburga charakteryzujący impedancję dyfuzji [155]

Fig. 10.11. Electric substitute scheme for MPE system with non-metallic coating and corresponding impedance plot. Notation: R_e – solution resistance, R_p – pore resistance, R_t – charge transfer resistance, C_c – conductance of non-penetrated part of coating, C_{wp} – capacity of double layer on the border of substrate metal-electrolyte solution (on the pore bottom), σ_w – Warburg coefficient characterizing the diffusion impedance [155]

Zachowanie korozyjne metalicznych powłok ochronnych może być modelowane przy pomocy klasycznego elektrycznego schematu zastępczego korojującej elektrody (rys. 10.12).

Widmo impedancji takiego układu stanowi półokrąg, którego wysoko-
 częstotliwościowe przecięcie z osią rzeczywistą wyznacza rezystancję roztworu
 elektrolitu R_e , a przecięcie niskoczęstotliwościowe odpowiada sumie $R_e + R_t$.



Rys. 10.12. Elektryczny schemat zastępczy dla układu MPE z powłoką metaliczną i odpowiadający mu wykres impedancji. Oznaczenia jak na rys. 10.11 [155]

Fig. 10.12. Electric substitute scheme for MPE system with metallic coating and corresponding impedance plot. Notation the same as in Fig. 10.11 [155]

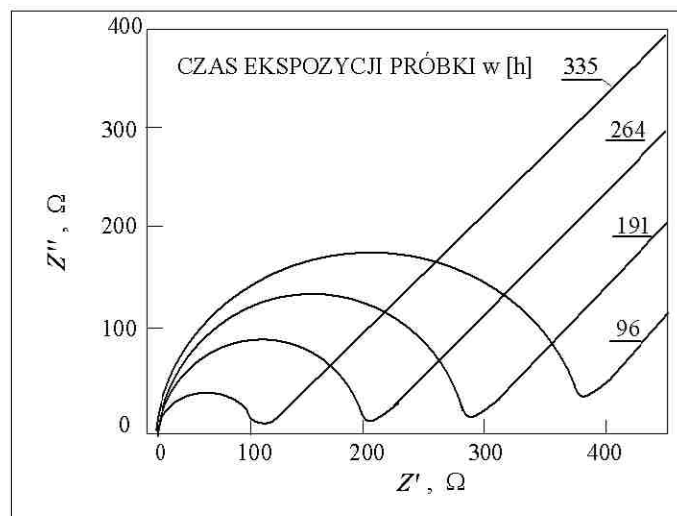
Otrzymywane w praktyce wykresy impedancji (rys. 10.13) często odbiegają od przedstawionych wyżej modeli. Półokręgi na wykresach Nyquista są spłaszczone, nakładają się na siebie. Również części widma w zakresach bardzo wysokich i bardzo niskich częstotliwości mogą być zniekształcone wskutek pewnych ograniczeń aparaturowych. Interpretacja takich wyników jest nie-
 raz trudna i wymaga stosowania techniki komputerowej [112-116].

10.7. Nanoindenter

Do pomiaru mikrotwardości powierzchni powszechnie stosuje się mikro-
 twardościomierze. Do badania adhezji powłok używane są instrumenty działa-
 jące na zasadzie „rysowania i drapania” (*micro-scratch-tester*). Instrument
 Revetest® szwajcarskiej firmy pozwala na przemieszczenie stolika w kierun-
 kach: $x = 20 \text{ mm}$, $y = 25 \text{ mm}$, $z = 125 \text{ mm}$, lub wgłębniaka o $2,5 \text{ mm}$ przy ob-
 ciężeniu 10 N do 30 N przy zagłębieniu do $50 \text{ }\mu\text{m}$ z rozdzielczością statyczną:

$\pm 0,001$ N (przy 10 N) i $\pm 0,01$ N (przy 30 N), oraz dynamiczną $< 0,1$ N (przy 10 N), i $< 0,3$ N (przy 30 N).

W latach osiemdziesiątych XX wieku pojawiły się na rynku *nanoindenty* pozwalające zarówno na badanie nanotwardości, jak i – z użyciem dodat-



Rys. 10.13. Wpływ czasu ekspozycji próbki w roztworze 0,5M NaCl na widmo impedancji stali 1010 pokrytej powłoką polibutadienową [155]

Fig. 10.13. Effect of sample exposition time in 0.5M NaCl solution on impedance spectrum for 1010 steel coated with polybutadiene coating [155]

kowego wyposażenia wraz z diamentowym *nano-rylcem* – także sił adhezji przy badaniach powłok [168]. Niektóre dane charakterystyczne współczesnych nanoindenterów to: max przemieszczenie > 40 μm , przy rozdzielczości 0,04 nm, maksymalne obciążenie 120 mN, przy rozdzielczości 75 nN.

Zastosowanie tych przyrządów (Nanoindenter) w tryboelektrochemii obejmuje zaledwie okres ostatniego ćwierćwiecza [19, 168, 199], i pewne jest, iż mają one do spełnienia znaczącą rolę, np. przy badaniach punktu ładunku zerowego.

10.8. Techniki pomiarowe składu i struktury powierzchni

Współczesna technika eksperymentalna daje możliwość badania struktury powierzchni ciała stałego w skali atomowej. Metody badania składu chemicznego i struktury powierzchni opierają się na wzbudzeniu ato-

mów/cząsteczek warstw powierzchniowych ciała stałego za pomocą elektronów, jonów, cząsteczek, fotonów, pola elektrycznego, pola magnetycznego i in. Monitorowanie i analiza odpowiedzi atomów/cząsteczek substancji badanej na wzbudzenie umożliwiają charakteryzowanie struktury powierzchni. Obecnie istnieje bardzo wiele metod badania struktury powierzchni, które można podzielić na dwie główne grupy:

- (1) techniki obrazowe,
- (2) techniki penetracyjne.

Zestawienie technik badawczych powierzchni oraz warstewek przypowierzchniowych przedstawiono na rys. 10.14 [19].

Powierzchnię ciała stałego/elektrody można charakteryzować krystalograficznie, topograficznie lub chemicznie. W badaniach materiałowych bardzo istotne jest, aby powierzchnia była czysta chemicznie. Taką czystą powierzchnię można uzyskać w próżni (technicznej – dzięki nowoczesnym technikom próżniowym można uzyskać ciśnienie $10^{-9} \div 10^{-12}$ Tr) i w wysokich temperaturach. Bombardowanie powierzchni elektronami lub jonami umożliwia uzyskanie względnie czystych powierzchni. Podczas bombardowania powierzchni jonami lub cząstkami następuje niszczenie tej powierzchni, natomiast bombardowanie elektronami nie narusza jej struktury. Bardzo czystą powierzchnię można otrzymać poprzez przelom ciała stałego w próżni i stopienie oraz ochłodzenie powierzchni.

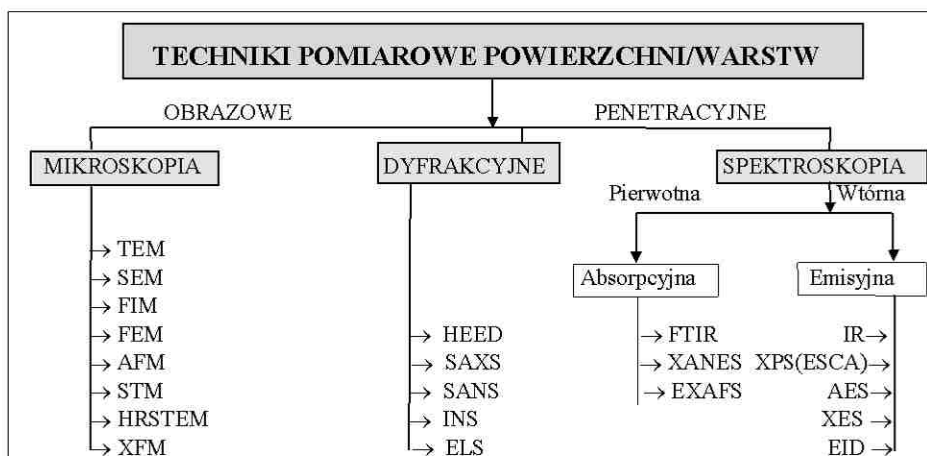
Techniki pomiarowe powierzchni dotyczą badań zarówno *ex situ* (poza miejscem) jak i *in situ* (w miejscu - wykonania doświadczenia). W badaniach elektrochemicznych w wielu przypadkach większe znaczenie mają techniki *in situ*. Ważniejsze techniki badawcze składu chemicznego i struktury powierzchni i warstewek przypowierzchniowych omawiane są poniżej.

10.8.1. Techniki mikroskopowe

Metody badań powierzchni *ex situ* wymagają wyjęcia próbki z elektrolitu, usunięcia roztworu z powierzchni i wysuszenia, co w niektórych przypadkach nie jest obojętne dla wyniku badań. Tym niemniej, można przeprowadzać badania krystalograficzne powierzchni elektrody w próżni. Warstewki pasywne podlegają zwykle mniejszym oddziaływaniom otoczenia. Można także badać naturę adsorpcji i chemisorpcji na elektrodzie.

Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM (*Scanning Electron Microscopy*) jest od lat znaną techniką badawczą powierzchni, z możliwością uzyskania powiększeń rzędu 10^5 . Wyróżniającą zaletą tej techniki badawczej

jest duża głębia ostrości z możliwością określenia kształtu i wielkości cząstek i/lub struktur powierzchniowych (>20 nm).

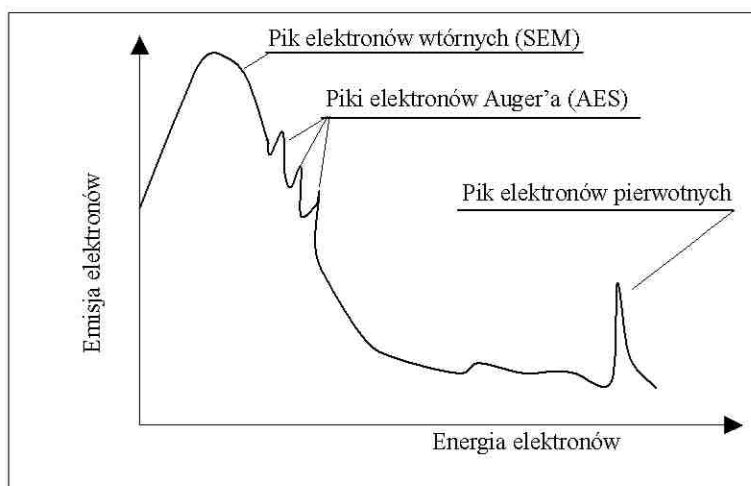


Rys. 10.14. Ważniejsze techniki badawcze/pomiarowe powierzchni: TEM (Transmission Electron Microscopy) elektronowa mikroskopia prześwietleniowa, SEM (Scanning Electron Microscopy) elektronowa mikroskopia skaningowa, FIM (Field Ion Microscopy) polowa mikroskopia jonowa, FEM (Field Emission Microscopy) polowa mikroskopia emisyjna, AFM (Atomic Force Microscopy) mikroskop sił atomowych, STM (Scanning Tunnelling Microscopy) mikroskopia tunelowa, HRSTEM (High Resolution STEM) mikroskopia tunelowa wysokiej rozdzielczości, XFM (X-ray Fluorescence Microscopy) rentgenowska mikroskopia fluorescencyjna; HEED (High Energy Electron Diffraction) dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów, SAXS (Small Angle X-ray Scattering) rentgenowskie rozpraszanie niskokątowe, SANS (Small Angle Neutron Scattering) rozpraszanie neutronowe niskokątowe, INS (Inelastic Neutron Scattering) rozpraszanie neutronowe nieelastyczne, ELS (Electron Loss Spectroscopy) spektroskopia z traconym elektronem, FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopia furierowska w podczerwieni, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) rentgenowska spektroskopia absorpcyjna bliskokrawędziowa, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) rentgenowska rozszerzona spektroskopia absorpcyjna, IR (Infrared) spektroskopia w podczerwieni, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa, ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis) spektroskopia elektronowa z analizą chemiczną, AES (Auger Electron Spectroscopy) spektroskopia elektronowa Augera, XES (X-ray Emission Spectroscopy) rentgenowska spektroskopia emisyjna, EID (Electron Ion Desorption) spektroskopia desorpcyjna elektronowo-jonowa, wg [19]

Fig. 10. 14. Available surface measurement techniques [19]

W metodzie SEM wiązka elektronów jest ogniskowana za pomocą soczewek magnetycznych i kierowana na powierzchnię $20\div 200\text{ nm}^2$ ciała stałego. Odbywa się to w komorze próżniowej. Padające elektrony uderzają najpierw

w atomy górnych warstw powierzchniowych, ulegają elastycznemu rozproszeniu i nie zmieniają podczas zderzenia swojej energii. Są to tzw. *elektrony pierwotne* w odróżnieniu od *elektronów wtórnych*, które powstają przez wybitcie elektronów z atomów powierzchniowych przez elektrony pierwotne. Na krzywej zależności liczby elektronów emitowanych z powierzchni od ich energii (rys. 1015), elektrony pierwotne dają wąskie maksimum a elektrony wtórne o niższej energii – szerokie maksimum, na którym pojawia się kilka ostrych maksimum/pików. Piki te odpowiadają tzw. *elektronom Auger'a* emitowanym z głębszych warstw atomów (zob. metoda AES). Wtórne elektrony emitowane z badanej powierzchni są wychwytywane przez elektrodę dodatnią, a następnie przejmowane przez fotopowielacz. Sygnał z fotopowielacza jest przekazywany na ekran monitora. Wiązka elektronów bombardujących jest przesuwana po powierzchni badanej próbki za pomocą układu magnetycznego. W wyniku przemieszczania/skanowania (z ang. – *scanning*) całej powierzchni próbki powstaje obraz sygnałów, które są specyficzne dla lokalnych właściwości fizycznych i chemicznych. Elektrony wiązki pierwotnej wnikają na głębokość 10^{-6} m, a wtórne na głębokość około 10^{-9} m. Różnice w strukturze i składzie chemicznym powierzchni dają różne sygnały i kontrasty o różnej intensywności. Metoda SEM może służyć do oznaczenia składu chemicznego badanej powierzchni w sposób jakościowy i ilościowy.



Rys. 10.15. Piki przy emisji elektronów w metodach SEM i AES w zależności od energii emitowanych elektronów [43]

Fig. 10.15. Electron emission peaks for primary, secondary, and Auger electrons [43]

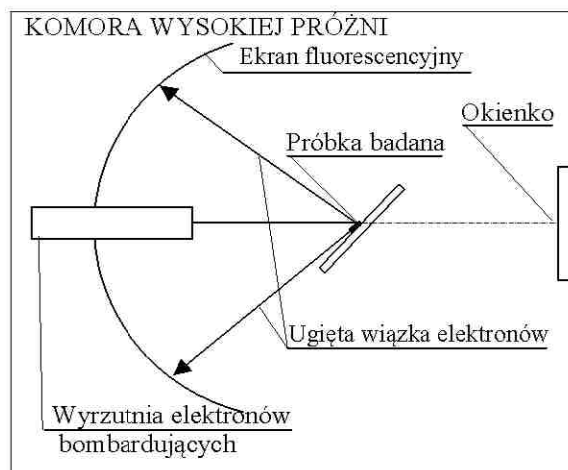
Transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM (wraz z HEED – zob. rys. 10.14) obejmuje wiele metod badawczych (REM, IED, TED, TEDC, SAED, SAEM, EREM) [56, 176] warstwek powierzchniowych o grubości od 20 nm do około 150 nm. Rozdzielczość metody wynosi 1-2 nm. Użyte w metodzie TEM elektrony należą do wysokoenergetycznych (zakres 20-100 keV). Istnieje możliwość badań *in situ*.

10.8.2. Techniki spektroskopowe *ex situ*

Metody badań powierzchni *ex situ* wymagają wyjęcia próbki z elektrolitu, usunięcia roztworu z powierzchni i wysuszenia, co w niektórych przypadkach nie jest obojętne dla wyniku badań. Powierzchnia elektrody po usunięciu roztworu może mieć zmienioną strukturę, szczególnie w przypadku adsorpcji cząstek. Aby uniknąć takiej sytuacji, stosuje się nieraz zamrożenie próbki na czas przeniesienia jej z roztworu do próżni bez kontaktu z powietrzem przed skierowaniem na powierzchnię próbki, stosowanej w badaniach np. wiązki elektronów. Można wówczas przeprowadzać badania krystalograficzne powierzchni elektrody w próżni. Warstewki pasywne podlegają zwykle mniejszym oddziaływaniom otoczenia. Można także badać naturę adsorpcji i chemisorpcji na elektrodzie.

Dyfrakcja powolnych elektronów (LEED)

Jedną z technik badawczych *ex situ* jest dyfrakcja niskoenergetycznych/powolnych elektronów LEED. Metoda LEED odsłania fizyczną strukturę powierzchni. Nadaje się do badań powierzchni próbek monokrystalicznych i struktury molekularnych warstw zaadsorbowanych na powierzchni. Próbkę umieszcza się w wysokiej próżni i oddziałuje strumieniem elektronów o energii kilkudziesięciu elektronowoltów, zwykle 10-30 eV. Jest to zatem energia mniejsza niż energia wiązki elektronów stosowana w metodach SEM i AES (zob. rozdz. 10.8.1). Wymagana jest komora o wysokiej próżni oraz wyposażenie umożliwiające dokonanie przełomu próbki oraz powierzchniowego wygrzewania. W procesie powierzchniowego wygrzewania następuje atomowa przebudowa powierzchni, co niewątpliwie wiąże się z zakłóceniem stanu powierzchniowego układu. W metodzie LEED strumień elektronów pada na ekran fluorescencyjny (rys. 10.16) i miejsca padania wiązki są następnie



Rys. 10.16. Schemat ugięcia elektronów w metodzie LEED

Fig. 10.16. Low-Energy Electron Diffraction schematic

fotografowane. Z powodu niskiej energii, elektrony nie penetrują próbki, a zatem informacja pochodzi z górnej warstwy atomowej lub dwu warstw atomowych powierzchni. Do określenia rozmieszczenia sieciowego d stosuje się zależność Bragga, $n\lambda=2d \sin\theta$. Otrzymuje się w ten sposób informację o powierzchni i/lub zaadsorbowanych cząstkach (adsorbacie).

Rentgenowska spektroskopia dyspersyjna EDAX jest zwykle używana wraz z SEM. Wiązka elektronów padająca na powierzchnię próbki wybija elektrony z wewnętrznych powłok atomu a elektrony z powłok zewnętrznych przeskakują aby zająć wakuujące położenia, co prowadzi do emisji charakterystycznych promieni rentgenowskich. Położenie pików daje informację o obecnych atomach natomiast pola pików, po uwzględnieniu współczynnika czułości, dostarczają informacji o liczbie atomów występujących w próbce. Energia wiązki elektronów rzędu $\sim 10-25$ keV oznacza, że elektrony mogą penetrować na głębokość rzędu mikrometrów (zob. rys. 10.19). Otrzymuje się zatem informację z okolic powierzchni a nie z samej powierzchni próbki.

Spektrometria elektronów Augera AES jest jedną z ważniejszych technik analitycznych stosowanych do badania powierzchni w celu wykrycia i identyfikacji pierwiastków o liczbie atomowej $z \geq 3$ i granicy oznaczalności 0,1% atomowego włącznie z zanieczyszczeniami adsorbowanymi [51]. Elektrony uderzając w atomy próbki powodują zmianę poziomów energetycznych wewnątrz tych atomów. Usunięte elektrony pozostawiają atom w stanie wzbu-

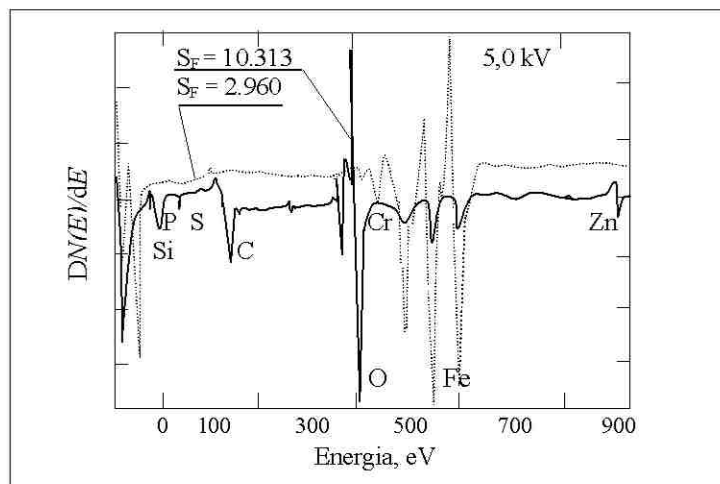
zenia. Celem wypełnienia wakansów, elektrony z powłok zewnętrznych przeskakują na niższe poziomy, uwalniając pewną ilość energii. W procesach Augera, energia ta jest z kolei przenoszona na elektrony w powłoce zewnętrznej, które są wyrzucane z energią charakterystyczną. Energia kinetyczna wyrzucanych elektronów Augera jest odniesiona do energii wiązania elektronów w trzech powłokach związanych z przejściem. Na przykład, jeśli padająca wiązka wyrzuca elektron z powłoki K , elektron z powłoki L_1 przeskakuje tam w celu zapelnienia wakującego położenia a wyzwolona energia jest zużywana na wyrzucenie elektronu z powłoki L_2 . Elektrony Augera, oznaczone jako KL_1L_2 o charakterystycznej energii, w pierwszym przybliżeniu spełniają zależność:

$$E_X = (E_K - E_{L_1}) - E_{L_2} \quad (10.3)$$

gdzie:

E_X – jest energią wiązania elektronu w powłoce X .

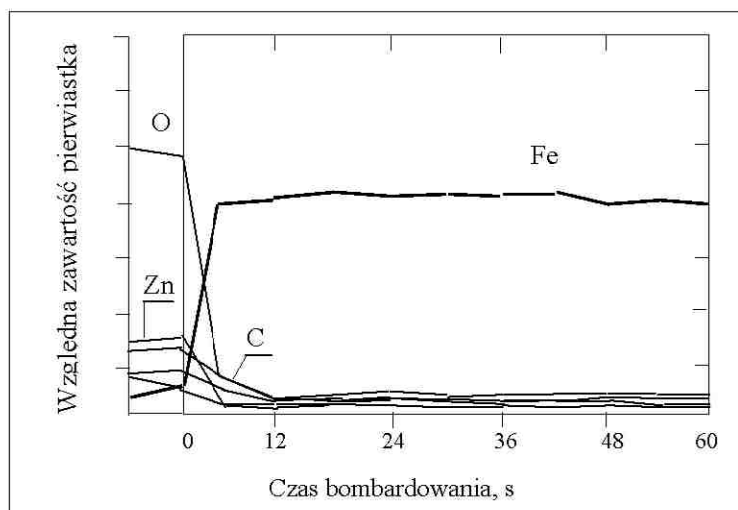
Każdy pierwiastek ma charakterystyczne widmo elektronów Augera (rys. 10.17), odpowiadające różnym preferowanym kombinacjom trzech wymienio-



Rys. 10.17. Spektroskopia elektronów Augera - widma emisyjne zbadane na powierzchni stali węglowej 1040 po elektropolerowaniu: linia ciągła - głębokość 10^{-9} m, linia punktowa - głębokość 5×10^{-8} m, wg [63, 66]

Fig. 10.17. Auger Electron Spectroscopy studied on 1040 carbon steel surface after ECP; solid line, depth 10^{-9} m, dotted line, depth 5×10^{-8} m, [63, 66]

nych wyżej poziomów. Przeprowadza się teraz analizę na podstawie identyfikacji pików w widmie elektronów Augera. Wykonuje się wykres $dN/dE = f(E)$, gdzie N jest liczbą elektronów Augera, E natomiast – energią elektronów. Przykład widma emisyjnego powierzchni stali węglowej 1040 (oznaczenie stali wg ASTM) po elektropolerowaniu pokazano na rys. 10.17, natomiast zawartość pikową głównych pierwiastków tej stali pokazano na rys. 10.18 [63, 66].



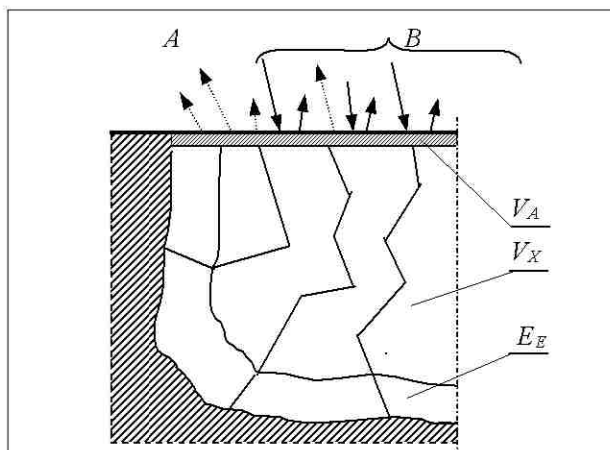
Rys. 10.18. Spektroskopia elektronów Augera - zawartość pikowa głównych pierwiastków na powierzchni stali 1040 po elektropolerowaniu (głębokość 10^{-9} m), wg [63, 66]

Fig. 10.18. Auger Electron Spectroscopy; peak contents of main elements studied on 1040 carbon steel surface after ECP, depth 10^{-9} m, [63, 66]

Spektroskopia Augera należy do najczulszych metod analizy powierzchni ciał stałych. Technika AES można badać do głębokości kilku, jednej do pięciu, warstw atomowych, co odpowiada głębokości 0-1,5 nm. Dla porównania, promieniowanie rentgenowskie penetruje na głębokość do 2000 nm. Schematyczne porównanie zakresu badania wiązką elektronów pierwotnych Augera z metodą EDAX pokazano na rys. 10.19 [74].

W obu metodach, AES i EDAX, głębokość przenikania zależy od energii pierwotnego promieniowania i od zmierzonej energii promieniowania. Analiza powierzchni odbywa się w warunkach ultra-wysokiej próżni. Energia wzbudzającej wiązki elektronowej (wiązka pierwotna) E_p musi być dostatecznie duża, aby mogła zjonizować atom. W zależności od energii przejścia Augera-

ra jak i od wymagania dotyczącego zogniskowania wiązki pierwotnej, stosuje się wartości



Rys. 10.19. Schematyczne przedstawienie oddziaływania wiązki elektronów pierwotnych na powierzchnię próbki: A – elektrony Augera, B – wiązka elektronów pierwotnych, V_A – objętość, z której mogą być wyemitowane elektrony o energii E_A , V_X – objętość, z której emitowane są elektrony pod wpływem promieniowania rentgenowskiego, E_E – warstwa materiału podlegająca analizie w metodzie EDAX, [74]

Fig. 10.19. Action of primary beam electrons on specimen surface: A – Auger electrons, B – primary beam electrons, V_A – volume of which electrons of energy E_A may be emitted, V_X – volume of which electrons coming from X-ray radiation may be emitted, E_E – layer material of the order of microns penetrated by Energy Dispersive Analysis of X Rays EDAX, [74]

E_p z zakresu od 1,5 keV do 10 keV. Elektrony wtórne, które mają charakterystyczną energię, pochodzą tylko z kilku najwyższych warstw atomowych powierzchni próbki (V_A na rys. 10.19. Najczęściej spotykaną metodą kwantyfikacji jest użycie czystego pierwiastka jako wzorca lub zastosowanie współczynnika czułości S_F . Współczynnik wyznaczany jest także w oparciu o czyste pierwiastki.

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa XPS polega na emitowaniu strumienia monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego (zwykle Mg K_{α} lub Al K_{α} o energiach odpowiednio 1253,6 eV i 1486,6 eV), które uderza w powierzchnię próbki, powodując emisję elektronów z powłok atomowych. Energia tych elektronów jest charakterystyczna dla badanych atomów, i w pierwszym przybliżeniu wynosi:

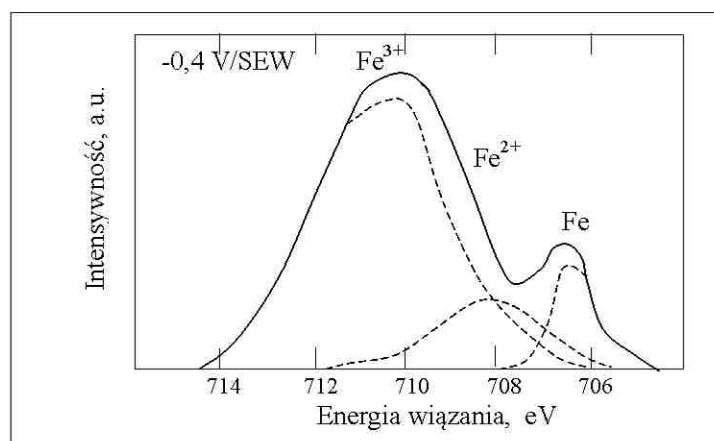
$$E = h\nu - E_X \quad (10.4)$$

gdzie:

E_X – jest energią wiązania elektronu w powłoce X .

Chociaż promienie rentgenowskie mogą wnikać na znaczne głębokości, emitowane elektrony mają niską energię i wyzwalają elektrony tylko z atomów w pobliżu powierzchni (ok. 2-2,5 nm), zgodnie z energią padającego światła. Zmieniając kąt padania promieni rentgenowskich na powierzchnię można uwalniać elektrony z różnych głębokości, co daje możliwość określenia składu w funkcji grubości warstewki. Bombardując jonami H^+ lub He^+ można usunąć określoną warstwę powierzchniową, podobnie jak to ma miejsce przy stosowaniu argonu w spektrometrii Augera. Gdy stopień utlenienia atomów do jonu w ciele stałym/metalu zmienia się, może nastąpić przesunięcie pików fotoelektronu. Jest to spowodowane wzrostem energii wiązania ze względu na to, że ładunek jonu staje się bardziej elektrododatni. Takie przesunięcia w widmie XPS umożliwia zmianę w chemicznym otoczeniu badanego atomu. Ta cecha wyróżnia tę metodę nazywaną czasami spektroskopią elektronową z analizą chemiczną ESCA. Jeśli atom występuje z ilością stopni utlenienia więcej niż jeden, pik XPS może się rozszerzać tworząc siodło (rys. 10.20). W takich przypadkach należy dokładnie przeanalizować piki tak, aby określić:

- (a) stany walencyjne
- (b) względną ilość/zawartość każdego związku.



Rys. 10.20. Widmo XPS w zakresie Fe(2p) dla elektrody żelaznej po zanurzeniu w buforowym roztworze boranu przy $-0,4$ V/SEW, [za 19]

Fig. 10.20. XPS spectrum in the region of Fe(2p) for iron electrode maintained at -0.4 V/SHE, in borate buffer solution [after 19]

Technika XPS umożliwia przeanalizowanie składu badanej próbki na wybranej głębokości oraz wnioskowanie o tworzonych związkach. Jest to metoda pozwalająca na stosunkowo efektywny sposób identyfikacji poszczególnych pierwiastków i ich związków.

Spektroskopia masowa (jonów wtórnych) SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) polega na tym, że stosunkowo wysokoenergetyczny (5-10 keV) strumień zjonizowanych cząstek, zwykle Ar^+ , bombarduje powierzchnię w taki sposób, że wyrzucony materiał z powierzchni próbki trafia do spektrometru masowego, w którym następuje pomiar stosunku ładunku do masy jonów atomów na powierzchni. W ten sposób identyfikuje się jon, natomiast wysokości pików określają względną ilość danego pierwiastka. Analiza ilościowa jest stosunkowo bardziej skomplikowana ze względu na zróżnicowanie czułości względnych sygnałów pochodzących z jonów wtórnych różnych pierwiastków.

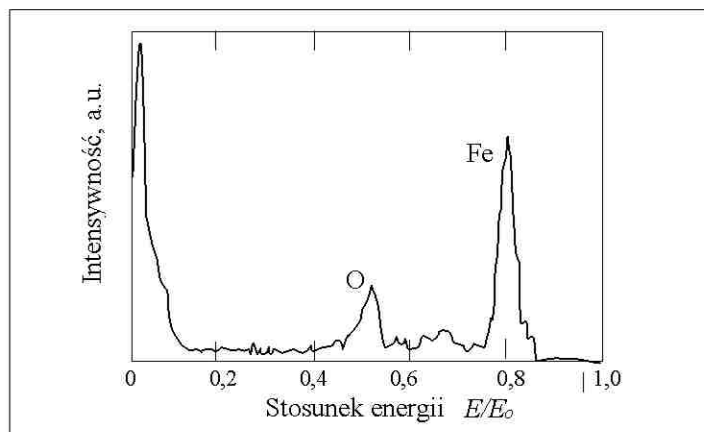
W **spektroskopii rozpraszanych jonów ISS** (*Ion Scattering Spectroscopy*) niskoenergetyczna (100-1000 eV) wiązka jonów gazu szlachetnego, zwykle Ar^+ , kierowana jest na powierzchnię. Jony oddziałują na atomy i są rozpraszane. Obserwuje się piki, których położenie zależy od masy rozpraszanego atomu. Jeśli jony kierowane są pod kątem 90° , to zależność energii E rozpraszanej cząstki przez atom na powierzchni o masie M_s wyniesie

$$E/E_0 = (M_s - M_0)/(M_s + M_0) \quad (10.5)$$

Energia padającej wiązki daje na wykresie szereg pików, które odpowiadają masie atomów występujących na badanej powierzchni (rys. 10.21).

W **rozpraszaniu wstecznym Rutherforda RBS** (*Rutherford Backscattering*) stosuje się mniejszą ilość sondujących jonów, zwykle He^+ , a ich energia jest znacznie większa, zwykle ~ 2 MeV, w porównaniu z energią jonów w metodzie ISS. W takich warunkach jony penetrują głęboko w próbkę zanim zostaną wstecznie rozproszone. Przy znanej energii hamowania, widmo energetyczne odbitych wstecznie jonów, poza podaniem składu, świadczy o grubości badanej warstwy.

W podsumowaniu metod badań *ex situ* należy stwierdzić, że w każdym przypadku otrzymuje się określoną informację o składzie chemicznym powierzchni, nieraz także rodzaj wiązań, jak również dane o grubości badanej warstwy. Stosując więcej niż jedną metodę *ex situ* oraz dodatkowo metody *in situ* można uzyskać wiele informacji o granicy faz.



Rys. 10.21. Widmo ISS warstewki pasywnej na żelazie utworzonej w buforowym roztworze boranu przy 0,3 V/SEW, [za 19]

Fig. 10.21. ISS spectrum of passive film on iron formed in borate buffer solution at 0.3 V/SHE [after 19]

10.8.3. Techniki spektroskopowe *in situ*

Większość metod badawczych *in situ* powstała później niż metody *ex situ*. Jedną z ciekawszych metod badawczych jest **elipsometria**, omówiona dokładnie w rozdz. 10.9. Zestawienie metod badawczych *in situ* powierzchni elektrod pokazano w Tabelicy 10.2.

Tabelica 10.2. Techniki *in situ* stosowane w badaniu powierzchni elektrod [19]

Table 10.2. In situ techniques used to study electrode surface [19]

L. p.	Nazwa metody	Autor wprowadzający	Zakres zastosowania
1	Metoda wskaźnika promieniotwórczego	Blomgren, Bockris	Stosowana do atomów mających izotopy promieniotwórcze emitujące promieniowanie α i β
2	Elipsometria	Reddy, Devanathan, Bockris	Stosowana do warstewek powierzchniowych, np. pasywnych, oraz submonowarstw zaadsorbowanych
3	Pomiar przewodności	Cahan, Stoner, Bockris	Metoda pozwala uzyskać przybliżone dane o adsorpcji

	ści powierzchniowej adsorpcji		
4	Spektroskopia Ramana ze wzmocnieniem SERS	Fleischmann, Hendra, McQuillan	Ograniczona do badania na Au, Ag i in. Mechanizm niepewny. Daje dane o wiązaniach występujących na powierzchni
5	Spektroskopia furierowska w podczerwieni FTIR	Pons, Davidson, Bewick, Schmidt	Daje spektroskopię wiązań adsorbowanego materiału. Może być stosowana w zakresie milisekund
6	Spektroskopia Mösbauer'a	O'Grady, Boc-kris	Pomiar nuklearnego rezonansu częstotściowego umożliwia jakościową identyfikację materiału na granicy faz
7	Skaningowy mikroskop tunelowy STM	Sonnenfeld, Hansma	Pomiar topografii powierzchni na skalę atomową. Zmiana lokalnej pracy wyjścia elektronu daje informację o cząstkach na powierzchni.

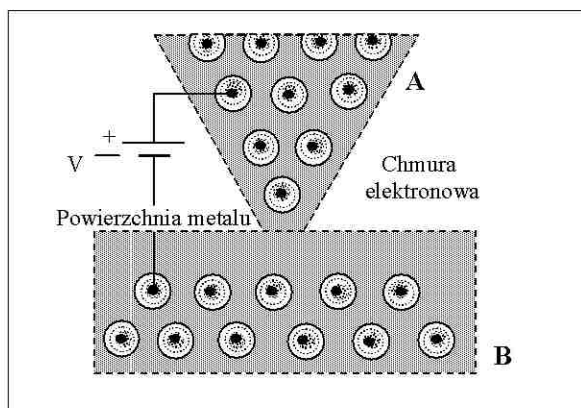
Spektroskopia furierowska w podczerwieni FTIR znajduje zastosowanie do badań *in situ* elektrod pokrytych cienką warstwą (o grubości poniżej 1 μm) roztworu elektrolitu o stężeniu około 0,1 mola tak, aby uzyskać przydatny stosunek sygnału do szumu. W spektroskopii FTIR wiązka światła ze źródła podczerwieni, po częściowym rozszczepieniu, kierowana jest na zwierciadło stałe, zwierciadło stałe, a część wiązki odbijana jest od zwierciadła ruchomego. Odbite wiązki ulegają interferencji. Wielkość interferencji jest funkcją długości fali promieniowania i różnicy odległości/drogi (δ) przebytej przez promienie odbite od dwu zwierciadeł. Wynikowa intensywność, jako funkcja odległości δ nazywa się interferogramem. Poprzez transformację furierowską otrzymanego interferogramu uzyskuje się intensywność spektralną. Aby zwiększyć stosunek sygnału do szumu, dla uzyskania interferogramów wykonuje się dużą ilość prób skanowania i uśredniania wyniku. Czas wykonania badań nie przekracza zwykle kilku minut. Metoda FTIR pozwala na zbadanie cząstek zaadsorbowanych na powierzchni elektrody i oceny występujących zmian wraz ze zmianą potencjału elektrody i stężenia roztworu. Dla różnych potencjałów elektrody uzyskuje się różne wielkości pól pod krzywą. Dla niewielkich stężeń

roztworu zakłada się, że wielkości tych pól są proporcjonalne do stopnia pokrycia θ powierzchni elektrody [19].

Spektroskopia Mösbauer'a jest oparta o emisję bezdrzewotową i absorpcję rezonansową wiązki promieniowania gamma. Badania wykonuje się na elektrodzie zanurzonej w elektrolicie. Obserwuje się wpływ wiązań chemicznych i różnych stanów utlenienia poprzez przesunięcie izomeru, efekt kwadropolowy, i nad-subtelne oddziaływania magnetyczne. *Przesunięcie izomeru*, czyli zmiany maksimum szybkości rezonansu wraz ze zmianą np. ligandu, spowodowane jest zmiennym oddziaływaniem elektronowym różnych ligandów

z jądrem. *Efekt kwadropolowy* spowodowany jest symetrią kryształu i jego wpływu na otoczenie jądra atomu. Efekt ten narasta ze względu na połączenie elektrycznego momentu kwadropolowego jądra i niesymetrycznego gradientu pola elektrycznego. Gradient tego pola określają zarówno własne elektrony atomu jak i ładunki ligandu otaczającego atom. Spektroskopia Mösbauer'a ujawnia też nad-subtelne oddziaływania magnetyczne. Oddziaływania te spowodowane są dipolem magnetycznym jądra w polu magnetycznym, które generowane jest przez własne elektrony danego atomu.

Jedną z ciekawszych metod badawczych jest **skaningowa mikroskopia tunelowa STM**. W metodzie tej bardzo ostra końcówka przyrządu zbliża się do powierzchni tak, że prąd płynie bez fizycznego kontaktu końcówki z powierzchnią (rys. 10.22).

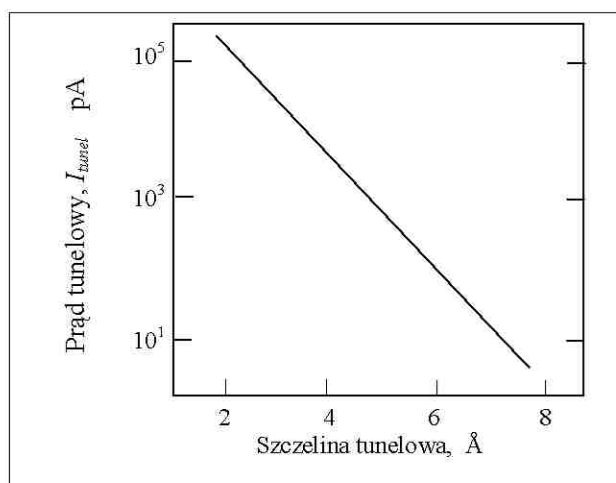


Rys. 10.22. Zasada pracy skaningowego mikroskopu tunelowego STM): A - końcówka sondy - ostrze skanujące, B - badana próbka, [210]

Fig. 10.22. Principle of STM (Scanning Tunneling Microscope) operation: A – probe tip for scanning, B – examined sample [210]

Na powierzchni elektrody, na granicy faz, elektrony nie zajmują stałego położenia ale tworzą „chmurę elektronową”. Gęstość tej „chmury elektronów” maleje wg funkcji wykładniczej ze wzrostem odległości od powierzchni. Taki układ elektronów występuje zarówno na powierzchni próbki jak i przy końcówce przyrządu. Tunelowanie polega na zbliżaniu końcówki na odległość kilku dziesiątych części nanometra (poniżej 20 \AA) aż do zetknięcia „chmury elektronów” końcówki z próbką. W tym położeniu, przyłożony bardzo mały potencjał V powoduje przepływ prądu tunelowego I_{tunel} (rys. 10.23).

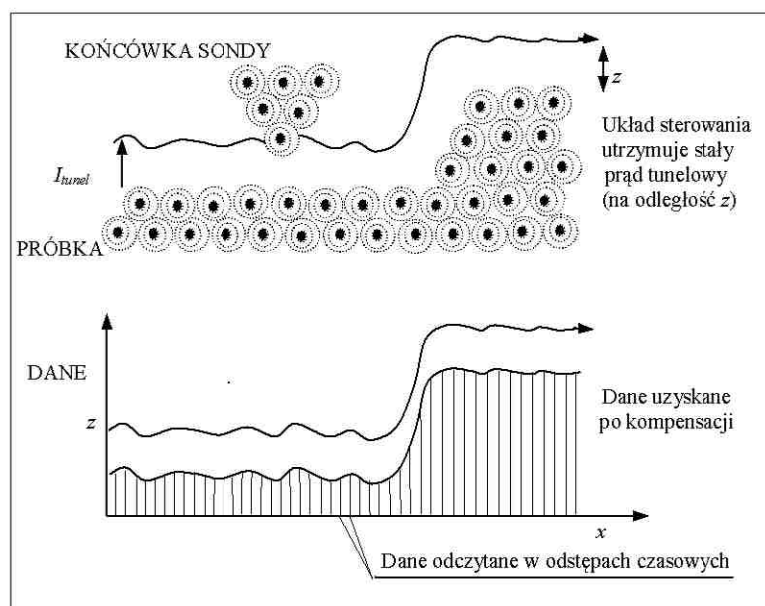
Chociaż prąd tunelowy jest zwykle bardzo mały, zazwyczaj rzędu pikoamperów, to jest on mierzalny. Co więcej, jego wartość zmienia się gwałtownie, wg funkcji wykładniczej ze zmianą odległości. Oznacza to zmianę wielkości prądu o kilka rzędów wraz ze zmianą odległości końcówki na odległość kilku dziesiątych części nanometra.



Rys. 10.23. Zależność prądu tunelowego od odległości (wielkości szczeliny tunelowej), [210]

Fig. 10.23. Dependence of tunneling current on distance (size of tunnel gap), [210]

Układ mikroskopu tunelowego pozwala na skanowanie powierzchni w układzie współrzędnych X, Y przy zachowaniu stałej odległości końcówki od próbki z. Odbywa się to na zasadzie stałego prądu tunelowego I_{tunel} . Zasadę skanowania powierzchni próbki w układzie stałoprądowym pokazano na rys. 10.24.



Rys. 10.24. Zasada skanowania powierzchni - układ stałoprądowy [210]

Fig. 10.24. Principle of surface scanning, direct current system, [210]

Prąd tunelowy jest czuły nie tylko na odległość pomiędzy końcówką a powierzchnią próbki lecz również zależy od pracy wyjścia elektronu z podłoża. Stwarza to możliwość zróżnicowania poszczególnych pierwiastków na powierzchni. Cel ten jest osiągnięty w skaningowej spektroskopii tunelowej. Zapisany sygnał daje informacje o lokalizacji pierwiastków na powierzchni. Z powodzeniem wykorzystuje się ten mechanizm do badania na poziomie atomowym (w próżni) adsorpcji tlenu na różnych materiałach, np. takich jak GaAs – półprzewodnikowego, w celu identyfikacji składu związków podwójnych na powierzchni [17]. W ten sposób można także dokładnie zbadać powierzchnię stopów metali wraz z rozkładem głównych pierwiastków, mając na uwadze różną pracę wyjścia elektronu. Jedną z ważniejszych zalet tej metody jest możliwość obserwacji zmian składu powierzchni w czasie, np. dynamiki wzbogacania powierzchni w wybrany składnik.

Poza badaniami w wysokiej próżni, istnieje obecnie wiele rozwiązań mikroskopii tunelowej do pracy w otoczeniu powietrza (Personal STM). Próbką musi być przewodnikiem, półprzewodnikiem, lub przygotowana do badań w podobny sposób. Rozdzielczość takiego przyrządu STM w układzie X-Y

wynosi $<0,2$ nm, w kierunku Z wynosi $<0,01$ nm przy zakresie skanowania $7 \mu\text{m}$.

Innym bardzo ciekawym urządzeniem, działającym na podobnej zasadzie przemiatacia powierzchni jak STM [176], jest skaningowy **mikroskop sił atomowych AFM** (*Atomic Force Microscope*). Mikroskop AFM umożliwia pomiar siły o wartości 10^{-9} ÷ 10^{-10} N między ostrzem molekularnym a powierzchnią. Aby zmierzyć tak małe siły potrzebny jest bardzo czuły miernik siły oraz urządzenie przesuwające ostrze wzdłuż osi x , y , z o wartości $0,01$ nm. Do pomiaru bardzo małych wartości przesunięcia stosuje się specjalne metody optyczne z wykorzystaniem techniki laserowej. Taka dokładność i czułość metody daje możliwość zmierzenia energii adhezji i siły krótkiego zasięgu między ostrzem a powierzchnią, a także siły dalekiego zasięgu.

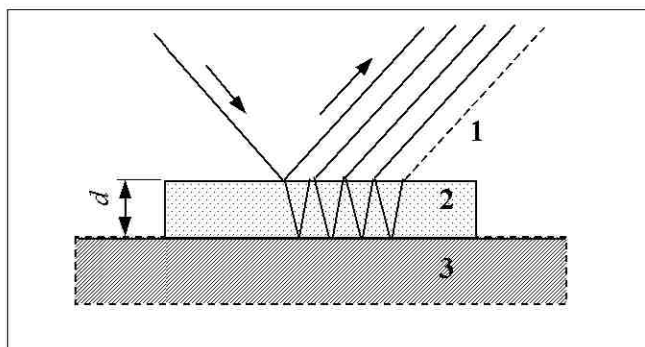
Mikroskop AFM daje rozdzielczość subnanometryczną. Otrzymuje się obraz topografii powierzchni dowolnego materiału/ciała stałego, w odróżnieniu od metody STM - także ciał elektrycznie nieprzewodzących. Powierzchnia próbki nie wymaga żadnego specjalnego przygotowania a obraz powierzchni uzyskuje się bardzo szybko. Rozdzielczość mikroskopu AFM wynosi: w płaszczyźnie X-Y $<0,2$ nm, w kierunku z -pionowym $<0,01$ nm. Istnieje możliwość wybrania zakresu skanowania aż do $75 \mu\text{m}$.

Warto wymienić jeszcze metodę absorpcji rentgenowskiej SEXAFS, w której wykorzystuje się elektrony Augera z adsorbentu. Przeprowadza się analizę energii tych elektronów. Technika ta jest czuła na wiele warstw atomowych adsorbowanych cząstek na powierzchni.

10.9. Elipsometria

Elipsometria jest gałęzią spektroskopii odbiciowej, która jest szczególnie użyteczna do charakterystyki cienkich warstewek na powierzchni *in situ* w obecności otaczającej powierzchnię cieczy. Stosuje się ją do rozwiązywania wielu problemów w korozji i pasywacji, smarowania, fizyki i chemii nowych materiałów, oraz w biologii. Do elektrochemii metoda elipsometrii została użyta po raz pierwszy w roku 1963 przez Reddy'ego i in. [za 9]. Istotnymi wielkościami mierzonymi są właściwości spolaryzowanego eliptycznie światła przed oświetleniem i po zetknięciu z metalem, określane dwoma parametrami, Δ i ψ . Wielkościami, które są określane z równań elipsometrii są grubość warstwy (d), współczynnik załamania (n) i współczynnik ekstynkcji (k).

Modelowe ujęcie zagadnienia pomiaru grubości interesującej warstewki d (ośrodek 2) pokazano na rys. 10.25.



Rys. 10.25. Model trójfazowy: ośrodek 1 – roztwór elektrolitu, 2 – cienka homogeniczna warstewka o właściwościach izotropowych, 3 – gładkie podłoże

Fig. 10.25. Three-phase model: medium 1 – electrolyte solution, 2 – thin homogenous layer of isotropic properties, 3 – smooth substrate

10.9.1. Podstawy teoretyczne

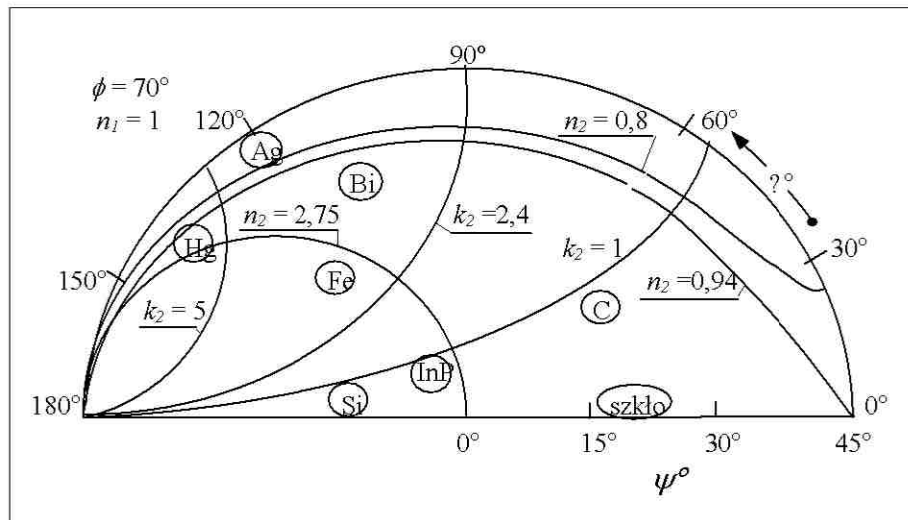
W większości zastosowań spektroskopii odbiciowej ważny jest jeden parametr, intensywność odbitego światła przy określonej długości fali, co prowadzi do określenia zdolności absorpcyjnej danej warstwy. W elipsometrii ważne są trzy inne parametry:

- (a) zmiana fazowa światła odbitego,
- (b) współczynnik załamania materiału warstewki,
- (c) grubość warstwy.

Naturalne współrzędne światła padającego na powierzchnię definiuje się w dwu płaszczyznach: równoległej *p* (*parallel* z j. ang.) i prostopadłej *s* (*senkrecht* z j. niem.). W tych dwu płaszczyznach rozpatruje się składowe wektora elektrycznego (rys. 10.26).

Jeśli dwa składowe wektory są w fazie, światło spolaryzowane jest liniowo, co potocznie nazywa się światłem „spolaryzowanym”. W przypadku, gdy składowe wektory nie są w fazie, otrzymuje się wynikowy wektor elektryczny, którego koniec kreśli spiralę w przestrzeni a jej rzut na płaszczyznę prostopadłą do śladu promienia jest elipsą (stąd światło „spolaryzowane eliptycznie”). Jeśli różnica fazy między składowymi wektora jest 90° , światło spolaryzowane jest kołowo. Okrąg i prosta są szczególnymi przypadkami elipsy.

Dyspersja i absorpcja światła w układach rzeczywistych musi być rozważana wspólnie biorąc pod uwagę część rzeczywistą i urojoną. W ten sposób kompleksowy współczynnik załamania N :



Rys. 10.26. Odwzorowanie zależności pomiędzy Δ i ψ oraz n i k . Dielektryki, mające $k = 0$, znajdują się na głównej średnicy. Metale o wysokim przewodnictwie znajdują się blisko obrzeża. Wykres podano dla $\phi = 70^\circ$, współczynnik załamania cieczy $n_1 = 1$, wg [9]

Fig. 10.26. Mapping/transformation of dependences between Δ and ψ , and n and k . Dielectrics of $k = 0$, are placed on main diameter. Metals of high conductivity are on the periphery. This plot is made for $\phi = 70^\circ$, fluid refractive index $n_1 = 1$, acc. to [9]

$$N = n - ik \quad (10.6)$$

Dla materiałów przezroczystych, część urojona (współczynnik ekstynkcji k) wynosi zero; współczynnik absorpcji α oblicza się zatem ze wzoru:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

(10.7)

gdzie:

- k - współczynnik ekstynkcji,
- λ - długość fali świetlnej.

O ile stosunkowo łatwo jest zmierzyć moduł współczynnika odbicia, to dużo trudniej zbadać zmianę fazy w kierunkach p i s. Mierzy się zatem obie części ilorazu składowych p i s i taki kompleksowy iloraz ρ

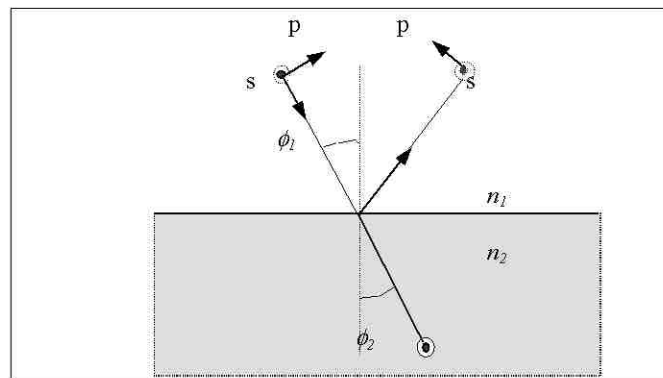
$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (10.8)$$

można rozdzielić na część rzeczywistą i urojoną, stosując moduły tych wartości. Teraz $\operatorname{tg} \psi$ jest ilorazem $|r_p|/|r_s|$ a Δ jest różnicą między zmianami fazy składowych p i s.

$$\rho = \operatorname{tg} \psi \exp i\Delta \quad (10.9)$$

10.9.2. Równania Fresnela

Zasady elipsometrii oparte są o równania Fresnela dla odbicia i załamania światła na ostro zarysowanej granicy faz. Równania te są następujące (rys. 10.27):



Rys. 10.27. Odbicie i absorpcja światła na granicy dwu faz

Fig. 10.27. Reflection absorption of light on the border of two phases

(a) dla odbicia

$$r_p = \frac{\operatorname{tg}(\phi_1 - \phi_2)}{\operatorname{tg}(\phi_1 + \phi_2)}, \quad r_s = -\frac{\sin(\phi_1 - \phi_2)}{\sin(\phi_1 + \phi_2)} \quad (10.10)$$

(b) dla załamania

$$t_p = \frac{2 \sin \phi_2 \cos \phi_1}{\sin(\phi_1 + \phi_2) \cos(\phi_1 - \phi_2)}, \quad t_s = \frac{2 \sin \phi_2 \cos \phi_1}{\sin(\phi_1 + \phi_2)}$$

(10.11)

Współczynniki Fresnela są liczbami opisującymi zmiany amplitudy i fazy składowych p i s.

Rozpatrując odbicie światła od powierzchni z naniesioną warstewką stosuje się równania Drude'a. Bierze się w nich pod uwagę nieskończoną liczbę odbić na granicy faz podłoże-warstewka i warstewka-otoczenie. Stosując oznaczenia liczbowe z rys. 10.25, współczynniki odbicia/refleksji R dla tego układu wynoszą odpowiednio:

$$R_p = \frac{r_{12p} + r_{23p} \exp(-2\beta i)}{1 + r_{12p} r_{23p} \exp(-2\beta i)}, \quad R_s = \frac{r_{12s} + r_{23s} \exp(-2\beta i)}{1 + r_{12s} r_{23s} \exp(-2\beta i)}$$

(10.12)

gdzie β jest funkcją grubości warstewki i długości fali:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) [N_2^2 - n_1^2 \sin^2 \phi_1]^{1/2}$$

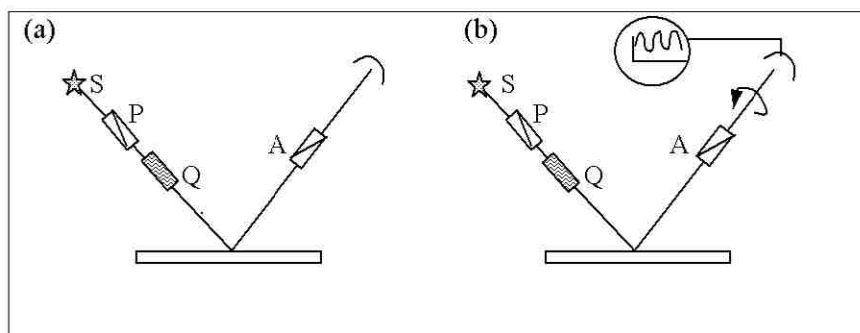
(10.13)

a wyrażenia r są współczynnikami odbicia Fresnela dla granic dwufazowych.

10.9.3. Wykorzystanie elipsometrii

Powyżej podane równania tworzą podstawę do interpretacji wyników elipsometrii. Chociaż zasady elipsometrii znane były od wielu lat, to dopiero obecnie zautomatyzowanie i skomputeryzowanie wielu czynności pozwoliło na wyjście z tą techniką pomiarową z laboratoriów do użytku komercyjnego. Najważniejszą cechą elipsometrii w odniesieniu do wielu technik pomiarowych jest możliwość badania poza wysoką próżnią. Znane są ogólnie dwa typy elipsometrów: zerujący jako pierwszy historycznie i z modulowaną intensywnością (rys. 10.28).

Zasada działania elipsometru zerującego (rys. 10.24a) polega na przeniesieniu obrazu o określonym stopniu eliptyczności poprzez liniowy polaryzator (P), płytkę ćwierćfalową (Q) i jego odwróceniu po odbiciu od powierzchni próbki. W ten sposób odtworzona zostaje liniowa polaryzacja i po przejściu przez inny polaryzator (analyzer A), na detektorze (D) osiąga się „zerowe warunki” światła. Z azymutów P, Q, i A oblicza się wartości Δ i ψ .



Rys. 10.28. Zasada działania elipsometru (a) zerującego, (b) z modulacją intensywności: S - źródło światła, P - polaryzator liniowy, Q - ćwiartkowy opóźniacz falowy, A - analizator, D - detektor, wg [9]

Fig. 10.28. Principle of operation for (a) zeroing ellipsometer, and (b) intensity modulation ellipsometer: S – light source, P – linear polarizer, Q – quadrant wave retarder, A – analyser, D – detector [9]

Przy mocnym źródle światła, „zero” można wykryć nieuzbrojonym okiem. Stosując odpowiedni detektor można zwiększyć czułość, jednakże znalezienie powtarzalnego „zera” poprzez podejście iteracyjne jest procesem pracochłonnym; stąd konieczna jest automatyzacja.

Drugi typ elipsometru polega na pomiarze zmian intensywności wytwarzanej przez ciągle obracające się elementy lub elementy modulacyjne oparte na cyklicznych zmianach płaszczyzny polaryzacji lub opóźnienia (rys. 10.28 b). Wielkością uzyskiwaną z elementu obrotowego elipsometru jest względna całkowita zmiana intensywności padającego światła. Jest to ten rodzaj informacji, której nie uzyskuje się z elipsometru zerującego, a która jest użyteczna w interpretacji wyników otrzymanych z międzywarstw lub powierzchni chropowatych.

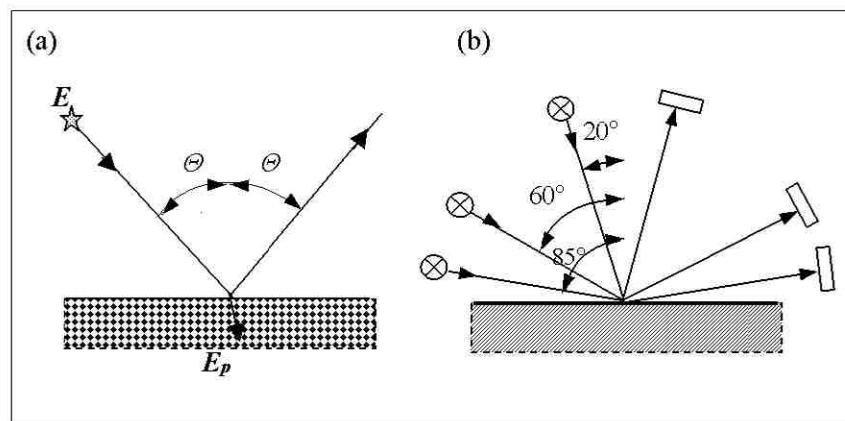
10.10. Pomiar połysku powierzchni

Zmiana właściwości optycznych różnych powierzchni chropowatych pod wpływem obróbki mechanicznej, elektrochemicznej (np. elektropolowanie), czy po naniesieniu powłoki metalowej lub organicznej wiąże się z połyskiem. Istnieje kilkadziesiąt definicji połysku, oraz bardzo różnorodne techniki jego pomiaru [69-72, 143-148, 150-152, 164, 206, 210].

Połysk jest wrażeniem subiektywnym powierzchni, która odbija światło (padające na nią pod kątem θ do normalnej – rys. 10.29 a) całkowicie lub

częściowo. Połysk może, ale nie musi zależeć od koloru. Na kolor składają się: jasność/żywość, odcień, i nasycenie. Od połysku lustrzanego do pełnego rozproszenia dyfuzyjnego (matu) występuje wiele stanów pośrednich (*gloss, lustre, sheen, haze=milkness, matt*), dla których często brak jednoznacznego określenia w języku polskim.

Kąt padania promienia Θ wpływa na wynik pomiaru, przy czym zwykle część światła jest odbijana a część penetruje materiał i jest częściowo pochłaniana (rys. 10.29 a). Powszechnie uznano trzy zakresy pomiarowe (rys. 10.29 b): 20° dla powierzchni błyszczących (*gloss*), 60° dla stanów pośrednich (*semigloss*), i 85° dla słabego połysku (*sheen*). Poza tym w przemyśle stosuje się kąty Θ : 45° dla ceramiki, i 75° dla papieru [148].



Rys. 10.29. Zasada optyki geometrycznej (a) i uznane kąty padania promienia (b), [148]

Fig. 10.29. Principle of geometric optics (a) and recognized angles of radiation (b), [148]

Przy pomiarze połysku możliwe są trzy przypadki (rys. 10.30):

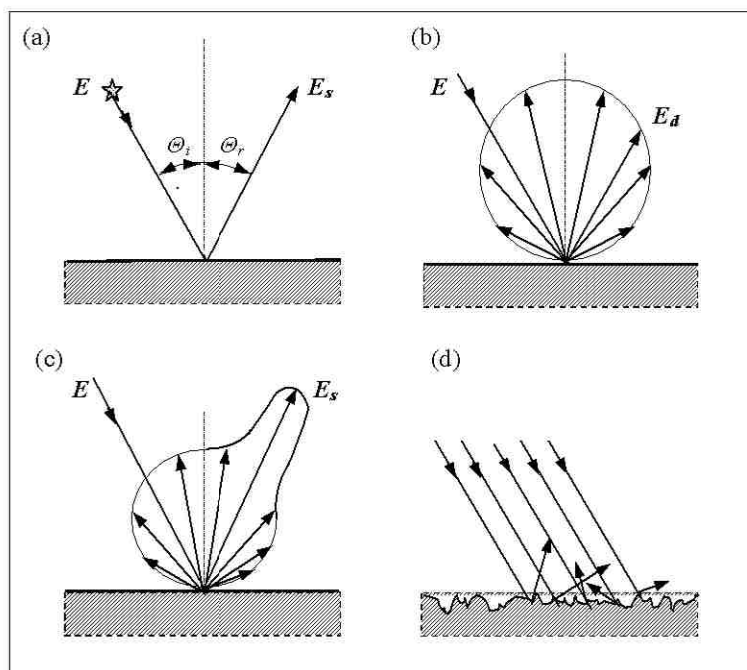
- (a) idealne odbicie zwierciadlane,
- (b) odbicie dyfuzyjne,

(c) typowe, najczęściej spotykane odbicie od powierzchni rzeczywistej.

Na rys. 10.30 d pokazano rozproszenie światła na powierzchni chropowatej.

W związku z powyższym, wymienia się trzy typy przyrządów do pomiarów rozproszenia światła. Są to przyrządy:

- (a) do pomiaru odbicia zwierciadlanego,
- (b) do pomiaru odbicia zwierciadlanego i dyfuzyjnego,



Rys. 10.30. Zachowanie się światła padającego na powierzchnię: (a) odbicie zwierciadlane, (b) odbicie dyfuzyjne (c) typowe odbicie od powierzchni rzeczywistej, (d) rozproszenie światła na powierzchni chropowatej [208, 230]

Fig. 10.30. Behaviour of light incidence: (a) mirror reflection, (b) diffusive reflection, (c) typical reflection from a real surface, (d) light dispersion on rough surface [208, 230]

(c) do pomiaru tylko odbicia dyfuzyjnego.

Łukianowicz [72, 164] był jednym z pierwszych badaczy, który zauważył, że występuje silna zależność pomiędzy połyskiem/intensywnością odbicia światła a pochodną profilu. Właśnie proces elektropolerowania pozwolił na jednoznaczne stwierdzenie, dlaczego szybciej można uzyskać połysk niż zmniejszyć niektóre parametry chropowatości [72].

Przyjmując zależność energetyczną (zob. rys. 10.29):

$$E = E_p + E_d + E_s \quad (10.14)$$

gdzie:

E – energia światła padającego

E_p – energia pochłonięta przez podłoże

E_d – energia rozproszona dyfuzyjnie

E_s – energia odbita zwierciadlanie

można zdefiniować

- refleksję dyfuzyjną

$$R_d = E_d/E \quad (10.15)$$

oraz

- refleksję całkowitą

$$R_o = \frac{E_d + E_s}{E} \quad (10.16)$$

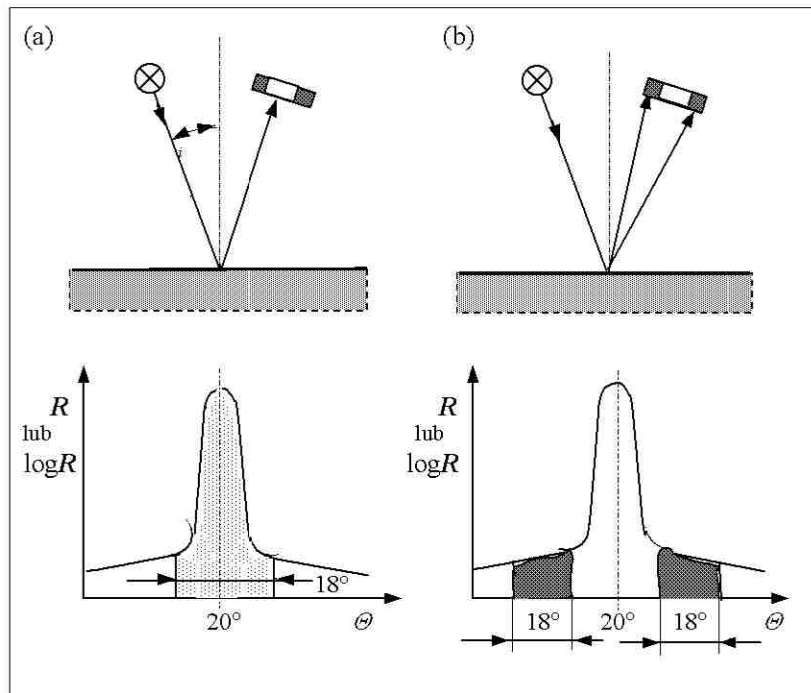
Całkowite rozproszenie TIS (*total integrated scatter*) określone jest jako stosunek refleksji dyfuzyjnej i całkowitej:

$$TIS = \frac{R_d}{R_o} = \frac{E_d}{E_d + E_s} \quad (10.17)$$

Na właściwości powierzchni składają się [144]:

- materiał, np. powłoka, tworzywo sztuczne, metal,
- topografia powierzchni (gładka, chropowata; struktura geometryczna),
- stopień przezroczystości,
- podłoże (dla warstw).

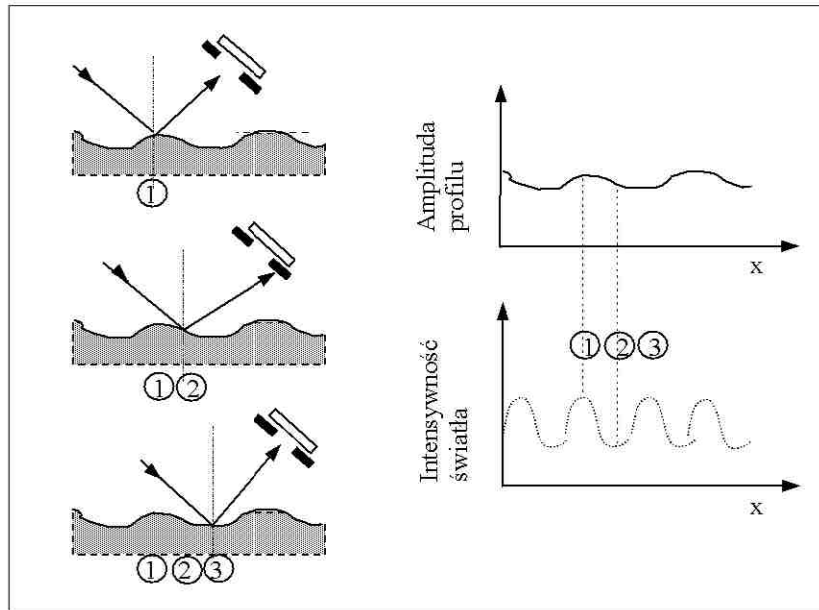
Porównanie odbicia zwierciadlanego (*specular*) i „zamglenia” (*haze*) podano na rys. 10.31. Jest to jedynie rysunek poglądowy, a zatem przy dużej dynamice rejestrowanego sygnału, zamiast R na osi rzędnych może być dogodniejsze przedstawienie $\log R$.



Rys. 10.31. Pomiar odbicia zwierciadlanego (a) i „zamglenia” (b), wg [16]

Fig. 10.31. Measurement of mirror reflection (a) and of haze (b) [16]

Przy ocenie stanu powierzchni rzeczywistych, na wynik pomiaru połysku wpływ może mieć falistość [164] ujawniająca się jako „skórka pomarańczowa” (*orange peel*). Zasadę tego pomiaru pokazano na rys. 10.32 [148].



Rys. 10.32. Pomiar i ocena stopnia falistości (orange peel), wg [148]

Fig. 10.32. Measurement and evaluation of waviness (orange peel), [148]

W podsumowaniu można stwierdzić, że wizualne wrażenie połysku jest parametrem wielowymiarowym. Przy użyciu połyskomierza można ocenić odbicie zwierciadlane. W przypadku powierzchni błyszczących, dla pełnej ich oceny należałoby podawać także „zamglenie” (*haze*) oraz stopień falistości nazwany „skórką pomarańczową” (*orange peel*).

LITERATURA

1. Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Edition, A. Wiley Interscience Publication, John Wiley&Sons, Inc., New York/Chichester/ Brisbane/Toronto/ Singapore, 1990
2. Agarwaj P., Orazem M.E., *Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy*, J. Electrochem Soc., Vol. 139, No.7, 1992
3. Andrade C., *Revista Iberoamericana del Corrosión y Protección*, vol. 15, 4, p.30, 1984
4. Andritschky M., *Journal of Materials Processing Technology*, 1995, 53, 33-46
5. Anielak A.M., *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, 1998
6. Alkire R., *Principles of Electrochemical Engineering*, Department of Chemical Engineering, University of Illinois, Urbana IL, 1973
7. *ASM Handbook*, Formerly Ninth Edition, Metals Handbook, Vol. 13, *Corrosion*, 5th printing 1996 (1415 pages), ASM Intl. USA
8. Atkins P.W., *The Elements of Physical Chemistry*, Oxford/New York/Tokyo, Oxford University Press, 1996
9. Azzam R.M.A. and Bashara N.M., *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1977
10. Bachetta M., Francesconi A., Trasatti S., Doubova L., and Hamelin A., *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 218, 355-360
11. Bachetta M., Trasatti S., Doubova L., and Hamelin A., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 200, 389-396
12. Bagockij V.S., *Osnovy elektrokimii*, Chimija, Moskva, 1988
13. Bala H., *Korozja materiałów – teoria i praktyka*, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002
14. Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods*, J. Wiley, New York, 1980
15. Baszkiewicz J., Kamiński M., *Podstawy korozji materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997
16. Bennett J.M. and Mattsson L., *Introduction to Surface Roughness and Scattering*, Optical Society of America, Washington DC, 1989

17. Biernat R.J., Robins R.G., *High-Temperature Potential/pH Diagrams for the Iron-Water and Iron-Water-Sulphur Systems*, *Electrochimica Acta*, 1972, 17, 1261-1283
18. Binggeli M., Christoph R., and Hintermann H.-E., *Tribology Letters*, 1995, 1, 13-21
19. Bockris J.O'M and Khan S.U.M., *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York & London, 1993
20. Bockris J.O'M., and Reddy A.K.N., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970
21. Bockris J.O'M., and Appleby A.J., in: *Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells* (S.S. Penner, ed.), U.S. Department of Energy, 1985
22. Bockris J.O'M., Conway B.E., and White R.E., in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, No 17, Chapter 6 (p. 63) *The Passivation of Metals in an Aggressive Electrolyte*, Plenum Press, New York, London, 1986
23. Bolkowski S., *Obwody elektryczne liniowe w stanie ustalonym*, WNT, Warszawa, 1974, *Elektrotechnika*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1995
24. Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa, 1995
25. Burns L.D., McCormick B.J., Borroni-Bird C.E., *Przyszłość bez spalin*, Świat Nauki, 12(136), 2002, 44-53
26. Calvo E.J. in: *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 26 (C.H. Bamford and R.G. Compton eds.), Elsevier, Amsterdam, 1986, pp. 1-78
27. Chen J.F., Bogaerts W.F., *Electrochemical Emmission Spectroscopy for monitoring uniform and localized corrosion*, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 10, 1996
28. Clavilier J. and Sun S.G., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 199, 471
29. CNRS Annual Report 1990, 1993, French National Center for Scientific Research
30. Cohen L.E., and Hook J.A., *Plating and Surface Finishing*, March 1985, 68-75
31. Cohen L.E., *Plating and Surface Finishing*, November 1987, 58-61
32. Cooper J.F., *Periodic Phenomena in the High Current Density Anodic Dissolution of Copper*, PhD Thesis, Lawrence Berkeley Laboratory, UC Berkeley CA, LBL-2730, 1975
33. Cygański A., *Metody elektroanalityczne*, WNT, Warszawa, 1991
34. Damaskin B.B., Petrij O.A., *Vviedienije v elektrochimeskiju kinetiku*, Vysshaja škola, Moskva, 1975
35. Darowicki K., *Wpływ amplitudy sygnału pobudzającego na immitancję procesu elektrodowego*, Rozprawa habilitacyjna, Politechnika Gdańska, Wydz. Chem., Gdańsk 1995, (stron 112)

36. Darowicki K., *Corrosion rate measurements by non-linear electrochemical impedance spectroscopy*, Corrosion Science, Vol. 37, No. 6, 1995
37. Dhar H.P., Lewis D.H., and Bockris J. O'M., *Can. J. Microbiol.*, 1981, 27, 988
38. Dhere N.G., *Thin Solid Films*, 1990, 193/194, 757-768
39. Diard J.P., Le Gorrec B., Montella C., *Corrosion rate measurements by non-linear electrochemical impedance spectroscopy, comments on the paper by K. Darowicki*, Corrosion Science, Vol. 40, No. 2/3, 1998
40. Dillon C.P., *Forms of Corrosion. Recognition and Prevention*, Houston, TX, NACE Intl., 1982
41. Dini J.W., *Electrodeposition, the Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes Publ., Park Ridge, 1993
42. Dojlido J.R., *Chemia wód powierzchniowych, wyd. Chemia i Środowisko*, Białystok 1995 s. 142, 143
43. Dubois J.E., Lacaze P.C., Courtel R., Herrmann C.C., and Maugis D., *Journal of the Electrochemical Society*, 1975, 122(11), 1454-1460
44. Dutkiewicz E.T., *Fizykochemia powierzchni*, WNT Warszawa, 1998
45. Elices M., *Informes de la Construcción*, 1988, vol. 40, 396
46. Evans U.R., *Introduction to metallic corrosion*, 3rd ed. Arnold, 1981
47. Evans U.R., *Corrosiones Matalicas*, ed. Reverte, Barcelona, 1987
48. Fangteng S., and Charles E.A., *Corrosion Science*, 1988, 28(7), 649-655
49. Flis J., *Corrosion of Metals and Hydrogen-Related Phenomena*, PWN Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1991
50. Fontana M.G., and Greene N.D., *Corrosion Engineering*, 2nd ed. Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill Co., New York, 1978
51. Galus Z., *Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej*, PWN, Warszawa, 1977
52. Galus Z., *Elektroanalityczne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych*, PWN, Warszawa, 1979
53. Galus Z., *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, 2nd revised edition, Ellis Horwood-PWN, Warszawa, 1994
54. Gileadi E., Kirova-Eisner E., and Penciner J., *Interfacial Electrochemistry, An Experimental Approach*, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Reading MA, London, Amsterdam, Ontario, Sydney, Tokyo, 1975; 2nd edition - VCH Verlag, Weinheim, 1993
55. Guidelli R. (ed.), *Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1992
56. Hamelin A., Vitanov T., Sevastyanov E., and Popov A., *J.Electroanal.Chem.*, 1983, 145, 225-264

57. Hansen W.N., *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150, 133
58. Haruyama S., *Corrosion Science*, 1990, 31, 29
59. Hebda M., Wachal A., *Trybologia*, WNT, Warszawa, 1980
60. Heitz E., Kreysa G., *Grundlagen der Technischen Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1977
61. Hench L.L., and Gould R.W. (eds.), *Characterization of Ceramics*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1971
62. Hryniewicz T., *Wybrane zagadnienia polerowania elektrolitycznego*, Praca doktorska, ITBM Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1978
63. Hryniewicz T., *Fizykochemiczne i technologiczne podstawy procesu elektropolerowania stali*, Monografie 26, WSI Koszalin, 1989
64. Hryniewicz T., *Surface Technology*, 1979, 8, 37-45
65. Hryniewicz T., *Technological Aspects of the Workpieces Treated by Electropolishing*, Proc. of the 6th Inter-American Conf. on Materials Technology, Century 2 - Emerging Technology Conferences: "Advances in Materials Technology in the Americas - 1980, vol. 2 - materials Processing and Performance", ed. by Iain le May, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, The American Society of Mechanical Engineers, New York, N.Y., San Francisco, California, August 12-15, 1980, pp.73-77
66. Hryniewicz T., Muller R.H., and Tobias C.W., *A Study of Electropolishing of Ferrous Alloys Using Rotating Disk Electrodes*, Work prep. for the US Dept. of Energy under Contract no. W-7405 ENG-48, Materials And Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley CA, June 1981, (LBL-12879 and UC-25), (122 pages)
67. Hryniewicz T., and Hryniewicz Z., *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136(12), 3767-3769
68. Hryniewicz T., *Surface and Coatings Technology*, 1994, 64, 75-80
69. Hryniewicz T., *Optymalizacja procesu polerowania elektrolitycznego*, Mater. Konfer. Nauk.-Techn. „MECHANIKA'95. NAUKA i PRAKTYKA”, Wyd. Mech. Politechniki Gdańskiej, październik 1995
70. Hryniewicz T., *On the quality standards in electropolishing*, Proc. of the 3rd Intern. Confer. on the Influence of Production Engineering on State of the Surface Layer SL'96, Studia i Materiały t. XIV, nr 1-2, Gorzów Wlkp.-Lubniewice, 1996, p. 301-304
71. Hryniewicz T., *Custom Electropolishing of Metal Surfaces*, Proc. of the 5th Intern. Confer. „Problems of Surface Treatments and Corrosion” INTERANTI-COR'96, 21-24.10.1996, Košice, Slovak Republic, 1996, p. 21-29
72. Hryniewicz T., Karpiński C., and Łukianowicz C., *Wear*, 1977, 45(3), 335-343
73. Hryniewicz T., *Ochrona przed Korozją*, 1985, 28(11-12), 273-276

74. Hryniewicz T., *Niektóre aspekty spektrometrii elektronów Augera w badaniach metali po elektropolerowaniu*, Zeszyty Naukowe WM, WSI Koszalin, nr 14, 1990, 91-106
75. Hryniewicz T., Preview of the paper *Corrosion Resistance of Composite Coatings Produced by Combined Surface Treatments* by T. Wierzchnoń, W. Precht, A. Czyżniewski and D. Krupa, 4th European Vacuum Conference, and 1st Swedish Vacuum Meeting, pres. at poster session, Uppsala, Sweden, June 13-17, 1994; also the paper by Lunarska E., *Electrochemical method for the surface chemical and phase analysis and for the coating porosity estimation*, Proc. of the 5th Summer School Mielno'94, Modern Plasma Surface Technology, Mielno Sept.30-Oct.2, 1994, p.31-40
76. Hryniewicz T., *Czystość powierzchni metali i metody jej oceny*, Zeszyty Naukowe WM, WSI Koszalin, nr 14, 1990, 77-90
77. Hryniewicz T., *Powierzchnia metali (substratów) i jej aspekty energetyczne*, Proc. of the 5th International Summer School Mielno' 94, Modern Plasma Surface Technology, 30 Sept.-2 Oct. 1994, 1995, 150-164
78. Hryniewicz T., and Skubała W., *Some Problems in the Study of Electrified Metal Surfaces*, Proc. of Intern.Confer. on Progress in Electrocatalysis: Theory and Practice, 12-15 Sept. 1993, Ferrara, Italy
79. Hryniewicz T., *Towards the Optimization of Mechanical Methods in Revealing the Surface Effects of Electrified Metal Surfaces*, Conf. Proc. of the 40th Intern. Soc. of Electrochemistry Meeting, Kyoto, Japan, 17-22 Sept. 1989, EA36
80. Hryniewicz T., and Skubała W., *A new approach to the active control of material surface properties*, Proc. of the 9th Inter-American Conference on Materials Technology, ed. By Universidad de Chile, Santiago, Chile, 5-9 October 1987, 167-171
81. Hryniewicz T., *New techniques in the study of surface effects on electrically polarized solids*, Proc. of the 5th Intern. Symposium on Advances in Electrochemical Science and Technology, Madras, India, 24-26 November, 1994, 2.52
82. Hryniewicz T., *On the methods of surface effects measurement in solids*, Proc. of the 14th Intern. Scientific Confer. on Advanced Materials and Technologies, Ext. Abst. Volume ed. by L.A. Dobrzański, Gliwice-Zakopane, Poland, May 17-21, 1995, 185-188
83. Hryniewicz T., *Triboelectrochemical and Related Methods for Metal Surface Characterization*, Proc. of the 5th World Seminar on Heat Treatment and Surface Engineering, ed. Mehdi Salehi, Isfahan, Iran, 26-28 September, 1995, 99-105
84. Hryniewicz T., *The Range and Directions of Research in Triboelectrochemistry*, Proc. of the 4th Intern. Symposium - Chemistry Forum'98, „Applied Electrochemistry”, ed. by M. Jarosz, Dept. of Chemistry, Warsaw Univ. of Technology, 27-29 April, 1998, O-AE1, p. 166

85. Hryniewicz T., *Elektrochemia powierzchni — stan i zarys rozwoju*, Ref. przygot. na 2. Warsztaty Profesorskie TECHNOLOGIA MASZYN'96, Mielno-Unieście, 22-25 czerwca, 1996
86. Hryniewicz T., *Surface Electrochemistry for Materials and Mechanical Engineering*, Proc. of the Intern.Sci.Confer. "Challenges to Civil and Mechanical Engineering in 2000 and Beyond", vol. 2, ed. by R. Ciesielski, B. Ciszewski, J.Z. Gronostajski, H. Hawrylak, J. Kmita and S. Kobiela, Wrocław, June 2-5, 1997, pp. 515-524
87. Hryniewicz T., *Program rozwoju ogniw paliwowych na gaz ziemny*, Zeszyty Naukowe WM, WSI Koszalin, 1989, 9, 169-180
88. Hryniewicz T., *Przemysł Chemiczny*, 1986, 65(5), 232-235, i literatura cytowana tamże
89. Hryniewicz T., and Chrzczonowicz M., *Bulletin of Electrochemistry*, 1988, 4(12), 1037-1040
90. Hryniewicz T., Skubała W., and Chrzczonowicz M., *Powder Technology*, 1990, 61, 217-223
91. Hryniewicz T., Skubała W., *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.*, 1987, 237, 171-179
92. Hryniewicz T., Skubała W., and Sienicki W., *Materials and Technologies for New Cells Developed in Koszalin Center*, Proc. of 27th ISATA Dedicated Conf. on Electric, Hybrid & Alternative Fuel Cells, Aachen, Germany, 31 Oct.-4 Nov. 1994, 94EL055
93. Hryniewicz T., and Sienicki W., *Materials Chemistry and Physics including Materials Science Communications*, 1996, 44, 211-214
94. Hryniewicz T., *Elektrochemiczne aspekty eksploatacji linii elektro-energetycznej HVDC*, Mater.Konfer. Sympozjum „Energetyka a Ekologia”, Mielno, 25 lutego, 1997, p. 12, & Mater. Sympozjum NT „Kabel Szwecja-Polska”, Słupsk, 18 marca 1988
95. Hryniewicz T., *Wybrane zagadnienia wytwarzania i eksploatacji materiałów powłokowych*, Mater.Konfer. NT „Rozwój motoryzacji w województwie słupskim”, Słupsk, 16-17 maja 1998, 25-36
96. Hryniewicz T., Nykiel T., *Katastroficzne zużycie twardej powłoki chromowej*, Mater. Konfer. NT „Nowe Materiały - Nowe Technologie Materiałowe w Przemśle Okrętowym i Maszynowym”, t. 2, 505-510, Szczecin-Świnoujście, 10-13 września, 1998
97. Hryniewicz T., and Nykiel T., *Extensive wear analysis of chromium coating on plunger surface under periodically changing conditions*, Proc. of the 12th International Conference on Wear of Materials, WOM00336P (PS2) Atlanta, Georgia, USA, 25-29 April, 1999

98. Hryniewicz T., *Protección de los metales. Selección de materiales*, Rep.deliv. at the Interinstitutional (Ciencias & Arquitectura) Seminar at the Universidad de Granada, ETSI de Caminos, Canales y Puertos, Granada, Hiszpania, 28 April, 1999
99. Hryniewicz T., and Nykiel T., *The Analysis of Damage and Wear Mechanism of a Heavy-Duty System — Case Study*, Proc. of International Conference on Fracture and Damage Mechanics, ed. by M.H. Aliabadi, Queen Mary & Westfield College, University of London, 27-29 July, 1999, pp. 341-350
100. Hryniewicz T., and Nykiel T., *Combined multistage mechanism of wear of hard chromium coating*, Proc. of the International Conference on ENVIRONMENTAL DEGRADATION OF ENGINEERING MATERIALS, Gdańsk-Jurata, Poland, 19-23 September, 1999, EDEM'99, vol. II, p. 395-400
101. Hryniewicz T., Nykiel T., *Acta Mechanica Slovaca*, 3/1999, 25-28; Proc. of the 6th Intern.Conf. INTERANTICOR'99, Košice, Slovak Republic, 6-7 October, 1999
102. Hryniewicz T., Nykiel T., *Badanie przyczyn przyspieszonego zniszczenia technicznych powłok chromowych*, Mater. Konf. Mechanika'99, Gdańsk, listopad 1999, 115-116
103. Hryniewicz T., Nykiel T., *Analiza metalograficzna warstwy chromu i mechanizm osadzania Cr na podłożu stalowym*, Mater. Konf. Mechanika'99, Gdańsk, listopad 1999, 117-118
104. Hryniewicz T., *Conditions for Effective Electropolishing of Sculptured Surfaces*. Proc. of the 1st Intern. Confer. on Machining and Measurements of Sculptured Surfaces, (ed. by Adam Ruszaj, IOS) 24-26 November, 1997, Kraków, Poland, G13, A75-76, pp.331-340
105. Hryniewicz T., *Anti-Corrosion Protection Systems*, Rep.deliv. at the Conference at the Universidad de Granada, ETSI de Caminos, Canales y Puertos, Granada, Hiszpania, 31 March, 2000
106. Hryniewicz T., *Materials' selection for anti-corrosion systems*, Seminar lecture, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Tecnico, Lisboa, Portugal, 13-18 February, 2001
107. Hryniewicz T., *Corrosion resistance of coatings produced by combined surface treatment*, Seminar lecture, Mechanical Engineering Department of the Technological Education Institute, Piraea, Greece, 2 March, 2001
108. Hryniewicz T., *Corrosion measurements*, Seminar lecture, Electrical and Civil Engineering Departments, the Technological Education Institute, Piraea, Greece, 5 March, 2001
109. Hryniewicz T., *Materials Selection for Anti-Corrosion Applications*. Seminar lecture, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Tecnico, Lisboa, Portugal, 13-18 February, 2002

110. Hryniewicz T., *General Approach to Corrosion Problems*, Rep.deliv. at the Inter-institutional (Caminos&Arquitectura) Seminar at the Universidad de Granada, Granada, Hiszpania, 1-5 March, 2002
111. Hryniewicz T., *Corrosion, Passivation, and Depassivation Problems*, Seminar lecture, Mechanical Engineering Department of the Technological Education Institute, Piraea, Greece, 8 November, 2002
112. Hryniewicz T., *Development of Corrosion, Measurement Methods*, Seminar lecture, Mechanical Engineering Department of the Technological Education Institute, Piraea, Greece, 11 November, 2002
113. Hryniewicz T., Nykiel T., *Investigation of abnormal wear of the massive machine part –weld-technical chromium layer system*, Journal of Materials Processing Technology, 132 (2003) 219-226
114. Hryniewicz T., Rokosz K., *The preliminary studies of corrosion resistance of steel parts surface after burnishing*, Proc. of 12th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2003, 20-22 May 2002, Hradec nad Moravici, Czech Republic, Poster Session, p. 62
115. Hryniewicz T., Rokosz K., *Polepszenie odporności korozyjnej części samochodowych po nagniataniu*, Mater. Konfer. VI Słupskiego Forum Motoryzacji pn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 23 maja, 2003, s. 45-52
116. Hryniewicz T., Borowski T., *Wodór – paliwo przyszłości*, Konfer. VI Słupskiego Forum Motoryzacji pn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 23 maja, 2003, s. 63-72
117. Hryniewicz T., Rokosz K., *Potencjostat jako urządzenie do badania granicy faz metal-roztwór*, Mater. 4 Konfer.Nauk. „Pomorska Inżynieria Materiałowa 2004” Gdańsk-Bychowo, 19-21 maja 2004, CD-ITEM04-17, (4 strony)
118. Hryniewicz T., Rokosz K., *Wpływ obróbek wykonczajaco-wzmacniających stali węglowych na ich odporność na korozję*, Mater. 4 Konfer.Nauk. „Pomorska Inżynieria Materiałowa 2004”, Gdańsk-Bychowo, 19-21 maja 2004, CD-ITEM04-18, (4 strony)
119. Hryniewicz T., Rokosz K., *Potencjostat – urządzenie do badania korozji*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 125-136
120. Hryniewicz T., Rokosz K., *Wpływ chropowatości powierzchni stali 45 na jej odporność korozyjną*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 137-148
121. Hryniewicz T., Rokosz K., *Wpływ nagniatania powierzchni stali 45 na jej odporność korozyjną*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie

- w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 149-160
122. Hryniewicz T., Borowski T., *Wpływ środowiska agresywnego na proces utleniania stali niskowęglowej*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 67-78
 123. Hryniewicz T., Borowski T., *Sodowa bateria polibutadienowa jako źródło ekologicznej energii*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 101-112
 124. Hryniewicz T., Borowski T., *Sodowa bateria butadienowo-styrenowa – źródło „czystej” energii*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 113-124
 125. Hryniewicz T., Rokosz K., *Corrosion Behaviour of C45 Carbon Steel After Mechanical Surface Finishing*, Proc. of 13th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2004, 18-20 May 2004, Hradec nad Moravici, Czech Republic, Symp. D, p. 17
 126. Hryniewicz T., Borowski T., *New Conductive Polymers for Batteries*, Proc. of the Intl. Conference on Vehicles Alternative Fuel Systems and Environmental Protection VAFSEP2004, 6-9 July 2004, Dublin City University, Dublin, Ireland (paper No. 182)
 127. Hryniewicz T., Rokosz K., *Badania rozpoznawcze odporności korozyjnej stali węglowej 45 po wybranych obróbkach wykończająco-wzmacniających*, Materiały i Technologie, roczniki naukowe Pomorskiego Oddziału PTM, wyd. Wydz. Mechan. Politechniki Gdańskiej, 2004, nr 1, s. 61-64
 128. Hryniewicz T., *Technologia powierzchni i powłok*, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2004
 129. Hryniewicz T., Rokosz K., *Laboratoryjne metody badania korozji stali*, Mater. VIII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 24 maja 2005, s. 91-102
 130. Hryniewicz T., Rokosz K., *Szum elektrochemiczny jako narzędzie do monitoringu szybkości korozji*, Mater. VIII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 24 maja 2005, s. 103-110
 131. Hryniewicz T., Rokosz K., *Ekonomiczne konsekwencje korozji*, Mater. VIII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 24 maja 2005, s. 77-90
 132. Hryniewicz T., Rokosz K., *Corrosion Rate Studies of Carbon Steel Components after Burnishing*, Surface Engineering (Inżynieria Powierzchni) 2A'2005, (Proc.

- Vol. 2, Session 6. Corrosion of ferrous metals, Warsaw, Poland 8-10 June 2005), 63-70
133. Hryniewicz T., Rokosz K., *Corrosion Behaviour of C45 Carbon Steel after Roller Burnishing*, Proc. of 14th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2005, 24-26 May 2005, Hradec nad Moravici, Czech Republic, p. 74, Symp. D, paper No. 77
 134. Hryniewicz T., *Review of Corrosion Mitigation Methods by Surface Enhancement of Metals and Alloys*, Proc. of 14th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2005, 24-26 May 2005, Hradec nad Moravici, Czech Republic, p. 71, Symp. D, paper No. 78.
 135. Hryniewicz T., Rokosz K., *Corrosion Resistance Improvement of Metal Components by Burnishing: Effect of Pretreatment*, Proc. of EUROCORR 2005, Book of Abstracts, The European Corrosion Congress, EFC Event Nr 273, IST Lisboa, 4-8 September, 2005, Session B, O-577-B, p. 69
 136. Hryniewicz T., Rokosz K., Fuchs-Rokosz E., *Wpływ obróbki nagniataniem na szybkość korozji stali 45 – badania modelowe*, Mater. IX Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupskie Forum Motoryzacji, Słupsk, 26 maja 2006, 103-114
 137. Hryniewicz T., Rokosz K., *Badanie szybkości korozji stali 45 metodą grawimetryczną*, Mater. IX Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupskie Forum Motoryzacji, Słupsk, 26 maja 2006, 115-124
 138. Hryniewicz T., Rokosz K., *Korozja stali niestopowych w ośrodkach wodnych*, Mater. IX Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupskie Forum Motoryzacji, Słupsk, 26 maja 2006, 125-136
 139. Hryniewicz T., *Ochrona elektrochemiczna zbiorników paliwa. Część 1. Podstawy teoretyczne*, Mater. IX Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupskie Forum Motoryzacji, Słupsk, 26 maja 2006, 85-94
 140. Hryniewicz T., *Ochrona elektrochemiczna zbiorników paliwa. Część 2. Rozwiązania praktyczne*, Mater. IX Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupskie Forum Motoryzacji, Słupsk, 26 maja 2006, 95-102
 141. Hryniewicz T., Rokosz K., *Effect of Burnishing Surfaces of Regular Triangle-in-Section Unevennesses on the Corrosion Resistance*, Proc. of 14th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2006, 23-25 May 2006, Hradec nad Moravici, Czech Republic, p. 66, Symp. D, paper No. 85
 142. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Magnetoelectropolishing for Metals Surface Improvement*, Metal Finishing, December, 2006, Vo. 104, Nr 12, 26-33

143. Ianelli A., Richert J., Stolberg L., and Lipkowski J., *Plating and Surface Finishing*, 1990, 77(7), 47-52
144. Jones W.C., *Metal Finishing*, 1985 (10), 13
145. Karpiński T., and Łukianowicz C., *Annals of the CIRP*, 1977, 25, 371-372
146. Kazmerski L., *Solar Materials Science*, 1980, 15, 489-504
147. Kendig M., Mansfeld F., *Corrosion rates from impedance measurements: An approach for rapid automatic analysis*, Corrosion Science, Vol. 39, No. 11, 1983
148. Kigle-Boeckler G., *Metal Finishing*, 1995, 93(5), 28-31
149. Kolotyrcin Ja.M., *British Corrosion Journal*, 1980, 15(3), 102-110
150. Kordesch K., *Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, vol. A12, V.C.H. Verlagsgesellschaft, Basel, 1987, p.82
151. Kortüm G., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa, 1970
152. Koryta J., Dvorak J., Bohackova V., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa, 1980
153. Kozłowski A., Tymowski J., Żak T., *Techniki Wytwarzania - Powłoki Ochronne*, PWN, Warszawa, 1978
154. König U., Beier M., and Schulze W.J., *Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, vol. 9, 1990, p.961
155. Królikowski A., *Powłoki Ochronne*, 1987, nr 5/6, 2
156. Kuhn A.T., *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier Publishing Co., London-New York, 1971
157. Kwiatkowski L., Sztandor J., *Powłoki Ochronne*, 1981, nr 2, 21
158. Lay P., Lawrence P.F., Wilkins N.J.M., Williams D.E., *An a.c. impedance study in concrete*, Journal of applied electrochemistry, 15, 1985
159. Lecoœur J., and Bellier J.P., *Electrochimica Acta*, 1985, 30(8), 1027-1033
160. Le H.H., Ghali E., *Interpretation des diagrammes E-pH du système Fe-H₂O en relation avec la fragilisation caustique des aciers*, J.Appl.Electrochem., 1993, 72-77
161. Liberski P., Podolski P., Mendela J., *Metodyka korozyjnych badań elektrochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem warstw wierzchnich*, Praca badawcza BW-521/RM-6/96, Katowice 1996
162. Linford R.G., *Chemical Reviews*, 1978, 78(2), 81-95
163. Lustenberger P. and Rohrer H., *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 225-235
164. Łukianowicz C., *Zastosowanie metody fotometrycznej do analizy struktury geometrycznej powierzchni*, Praca doktorska, Wrocław, 1976
165. Mansfeld F., *Corrosion mechanisms*, ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1987

166. Mansfeld F., *Concerning the display of impedance data*, Corrosion Science, Vol. 44, No. 8, 1988
167. Mansfeld F., *Electrochimica Acta*, 1992, 37(12), 2137
168. Manual of *The Nano Indenter™ II*. Nano Instruments, Inc., Knoxville, TN 37914, 1991
169. Mattsson E., *Basic corrosion technology for scientists and engineers*, ed. Ellis Horwood, 1989
170. McNaughton J.K., *Materials engineering II: controlling corrosion in process equipment*, ed. McGraw Hill, 1980
171. Memming R., *Photochemistry and Photophysics*, 1990, 2, 143-189
172. Memming R., in *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, E. Pelizzetti and M. Schavello (eds.), Kluwer Academic Publishers, 1991, 193-212
173. Metals Handbook, 10th edition, vol. 1, *Properties and Selection: Iron, Steels, and High-Performance Alloys*, ASM International, Materials Park, OH 44073, USA, 1990
174. Migala T.S., Jacobs T.L., *Low Plasticity Burnishing: An Affordable, Effective Means of Surface Enhancement*, SET, Cincinnati, OH (website: www.surfaceenhancement.com)
175. Montero J.R., and Ortiz J.M.S., *Introducción el estudio de la corrosión y protección de los metales en la construcción*, Universidad de Granada, Curso 1996, pp.1-36
176. Mulvey T., and Webster R.K. (eds.), *Modern Physical Techniques in Materials Technology*, Harwell Series, Oxford University Press GB, 1974
177. Nawrocka A., *Podstawy technik galwanicznych i ochrony przed korozją*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1979
178. Nikitas P., *Electrochimica Acta*, 1988, 33, 647, 683
179. Ochrona przed Korozją, Poradnik. Praca zbiorowa, WKŁ Warszawa, 1986
180. Oltra R., Keddam M., *Application of impedance technique to localized corrosion*, Corrosion Science, Vol. 28, No. 1, 1988
181. Patil P.G., *Partnership for a New Generation of Vehicles*, Proc. of the 27th Intern. Symposium on Automotive Technology and Automation ISATA, Aachen, Germany, Oct. 31-Nov. 4, 1994
182. Personal SPM (AFM, STM, UHV/STM) Leaflet, *Burleigh Reliable Precision*, Burleigh Instruments, Inc., Burleigh Park, Fishers, NY 14453, 1991
183. Petrij O.A., *Electrocatalytic activity prediction for hydrogen reaction: intuition, art, science*, Proc. of the Intern. Confer. on Progress in Electrocatalysis - Theory and Practice, Ferrara, Italy, 13-15 Sept. 1993, LE6, 148-149

184. Piron D.L., *The Electrochemistry of Corrosion*, published by NACE International, Houston TX, USA, 1994
185. Pletcher D., *Industrial Electrochemistry*, London-New York, 1982
186. Pludek V.R., *Projektowanie konstrukcji metalowych a ochrona przed korozją*, WNT, Warszawa 1982
187. Pluta M. (red.), *Holografia optyczna, podstawy fizyczne i zastosowania*, PWN, Warszawa, 1977
188. Pourbaix M., *Wykłady z korozji elektrochemicznej*, PWN, Warszawa, 1978
189. Rabinowicz E., *Friction and Wear of Materials*, 2nd ed., A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore, printed in USA 1995
190. Revie R.W., *Uhlig's corrosion handbook*, John Wiley & Sons Inc., USA/Canada 2000
191. Roberge P.R., Halliop E., Asplund M., Sastri V.S., *Electrochemical impedance spectroscopy as a valuable monitoring technique for various forms of corrosion*, Journal of Applied Electrochemistry, 20, 1990
192. Roberge P.R., Halliop E., Sastri V.S., *Corrosion of mild steel using electrochemical impedance spectroscopy data analysis*, Corrosion Science, Vol. 48, No.6, 1992
193. Roberge P.R., Sastri V.S., *On-line corrosion monitoring with electrochemical impedance spectroscopy*, Corrosion Science, Vol. 50, No.10, 1994
194. Roberge P.R., *Handbook of corrosion engineering*, The McGraw-Hill Companies, Inc, USA 2000
195. Rokicki R., *(Machining) Magnetic Fields and Electropolished Metallic Implants*, Medical Device & Design Industry, March 2006, 1-6.
196. Rokicki R., *Apparatus and method for enhancing electropolishing utilizing magnetic fields*, US Patent Appl. 2006124472, publ. 15th June, 2006
197. Sato N., *Corrosion*, 1989, 45(5), 354-368
198. Schlenker B.R., *Introduction to Materials Science*, John Wiley & Sons, Australasia Pty Ltd., Sydney-New York-London-Toronto, 1974
199. Scully J.C., *The Fundamentals of Corrosion*, 3rd ed., Pergamon Press, 1990
200. Sedriks A.J., *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd edition, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York/Chichester/ Brisbane/Toronto/ Singapore, 1996
201. Sehgal A., Kho Y.T., Osseo-Asare K., Pickering H.W., *Comparison of corrosion rate-measuring devices for determining corrosion rate of steel-in-concrete systems*, Corrosion Science, Vol. 48, No. 10, 1992

202. Sienicki W., *Fotoelektrochemiczne właściwości interkalowanych chalcogenidków wplframu*, Monografie 44, Wydż. Mechan. WSI Koszalin, 1992
203. Sienicki W., Hryniewicz T., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1996, 43, 67-72
204. Silverman D.C., *Presence of Solid Fe(OH)₂ in EMF-pH Diagram for Iron*, Corrosion, 1982, 38, 453-455
205. Skubała W., and Hryniewicz T., *Semiconducting Photoelectrodes for Solar Cells*, ID 339 ALPSOLAR, EUREKA Congress, May 1-3, 1991
206. Smith W.F., *Foundations of Materials Science and Engineering*, 2nd ed., McGraw-Hill, Inc., New York/St. Louis/Louis/Auckland/Bogotá/Caracas/Lisbon/London/Madrid/Mexico/Mila/Montreal/New Delhi/Paris/San Juan/ Singapore/ Sidney/Tokyo/Toronto, Intl. Edition 1993 (printed in Singapore), Chapter 12. Corrosion, pp. 653-711
207. Staehle R.W., *Understanding Situation-Dependent Strength: a Fundamental Objective in Assessing the History of Stress Corrosion Cracking*, proc. of Environment-Induced Cracking of Metals, M.B. Ives and R. Gangloff, Eds., NACE, Houston, TX, 1989, pp. 561-612
208. Stahl D., *Siemens Review*, 1990, 57(6)
209. Staronka A., *Chemia fizyczna dla metalurgów*, PWN, Warszawa, 1980
210. STMC Leaflet *ARIS Scanning Tunneling Microscope*, Burleigh Instruments, Inc., Burleigh Park, Fishers, NY 14453, 1991
211. Suh N.P., and Saka N. (eds), *Fundamentals of Tribology*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, and London, England, 1980
212. Sykes J.M., *25 years of progress in electrochemical methods*, Br. Corros. J., Vol. 25, No.3, 1990
213. Szklarska-Śmiałowska Z., *Inhibitory korozji metali*, WNT, Warszawa, 1971
214. Tadjeddine A., Abraham M., and Hadjadj A., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 204, 229-244
215. Terpilowski J., *Przemiany energetyczne w chemii nieorganicznej*, WNT, Warszawa, 1993
216. Tobias C.W., *Introduction to Mass Transport in Electrochemical Systems*, Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley CA, 1980
217. Tobias C.W., *Notes on Current Distribution (in Electrochemistry)*, Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley CA, 1980
218. Townsend H.E., Jr., *Corrosion Science*, 1970, 10, 343-358
219. Trasatti S. and Parsons R., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 205, 359-376
220. Trasatti S., *Pure and Applied Chemistry*, 1986, 58(7), 955-966
221. Trasatti S., *Electrochimica Acta*, 1990, 35(1), 269-271

222. Trasatti S., *Electrochimica Acta*, 1990, 35(10), 1533
223. Tuutti M., *Service life of structures with regard to corrosion of embedded steel*, Quality control of concrete structures, vol. 1, Stockholm, Sweden, 17-21, June 1979
224. Ufnalski W., *Elementy elektrochemii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1996
225. Uhlig H.H., *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons Inc., New York-London-Sydney-Toronto, 2nd ed., 1971; Uhlig H.H., *Korozja i jej zapobieganie*, WNT, Warszawa, 1976; Uhlig H.H., and Revie R.W., *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley, New York, 1985
226. Wang C., and Chen S., *A study of the effect of magnetic fields on the diffusion layer at the Fe/H₂SO₄ interface by holographic microphotography*, J.Serb. Chem.Soc., 66(7), 2001, 477-481.
227. West J.M., *Basic corrosion and oxidation*, published by Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1980
228. Węgrzyn J., Brookhaven National Laboratory, Long Island, New York, 1991
229. Whitehouse D.J., Bowen D.K., Venkatesh V.C., Lonardo P., and Brown C.A., *Annals of the CIRP*, 1994, 43(2), 541-549
230. Wranglén G., *Podstawy korozji i ochrony metali*, WNT, Warszawa, 1985
231. Wright T., and Page T.F., *Surface and Coatings Technology*, 1992, 54/55, 557-562.
232. Zhou Qingchu, Xu Naixin, Shih Shengtai, *The analysis of impedance data by means of a random simplex method*, Corrosion, Vol. 32, No.10, 1991
233. 233. Otsuka I., and Ozeki S., *Does Magnetic Treatment of Water Change Its Properties*, J. Phys. Chem. Letters B, No. 110, 2006, pp. 1509-1512

PUBLIKACJE WŁASNE Z OSTATNIEJ CHWILI

234. Hryniewicz T., *Wstęp do obróbki powierzchniowej biomateriałów metalowych*, wyd. uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Monografia Wydz. Mechanicznego Nr 142, Koszalin 2007, (stron 155)
235. Hryniewicz T., *Progress in Biomaterials Treatment in the Aspects of Haemocompatibility*, Report deliv. to the US-Polish-Portuguese Seminar at *Instituto Superior Tecnico Lisboa* Portugalia, 19-20 June, 2006 (co-financed by the EU)
236. Hryniewicz T., *Biomaterials Surface Studies Regarding Biocompatibility* Report deliv. to the US-Polish-Portuguese Seminar at *Instituto Superior Tecnico Lisboa* Portugalia, 2-7 November, 2006 (co-financed by the EU)

237. Hryniewicz T., Rokicki R., *Progress in Surface Treatment of Biomaterials*, Proc. of 4th International Congress on Precision Machining ICPM 2007 (eds. S. Adamczak, K. Stępień), Vol. 2, Sandomierz-Kielce, 25-28 Sept., 2007, 159-164
238. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Advantages of Electropolishing in the Magnetic Field*, Physical Metallurgy and Science Conference, Advanced Materials and Technologies, 18-21 June 2007, Warsaw University of Technology, Warsaw-Jachranka, Poland, AMT 2007, Poster Session SE 7 (Surface Engineering and Thin Films)
239. Hryniewicz T., Rokosz R., Malorny W., Rypina L., Biniek A., *Corrosion behaviour of C45 steel cone after a flat punch deformation*, Proc. of EURO-CORR'2007, Frieberg, Germany, 2007, paper no. 1072
240. Hryniewicz T., Rokosz R., Malorny W., *Influence of Triangle-in-Section Part Deformation, as Exemplified by Cone, Upon the Corrosion Resistance*, Proc. of METAL2007, 22-24 May, 2007, Hradec nad Moravici, Czech Republic, Symp.D, Surf.Engng., D12, 1-6
241. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Metal Surface Modification by Magneto-electropolishing*, Proc. of METAL2007, 22-24 May, 2007, Hradec nad Moravici, Czech Republic, Symp. D, Surf.Engng., D2, 1-8
242. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Investigation of Corrosion Resistance of 316L Austenitic Steel after Electropolishing*, Mater. Konfer. X Słupskiego Forum Motoryzacji, Słupsk 25 maja, 2007, 141-152
243. Hryniewicz T., Rokosz R., Rypina L., Biniek A., Łomiak A., *Badanie naprężeń i odkształceń po deformacji walca, stożka i pryzmy przy pomocy programu ANSYS*, Mater. Konfer. X Słupskiego Forum Motoryzacji, Słupsk 25 maja, 2007, 133-140
244. Hryniewicz T., Rokosz R., Rypina L., Biniek A., Łomiak A., *Modelowanie zrywania próbki ze stali 45 w programie ANSYS*, Mater. Konfer. X Słupskiego Forum Motoryzacji, Słupsk 25 maja, 2007, 171-180
245. Hryniewicz T., Rokosz R., *Porównanie szybkości korozji stali 45 i St3S na podstawie metody grawimetrycznej*, Mater. Konfer. X Słupskiego Forum Motoryzacji, Słupsk 25 maja, 2007, 121-132
246. Hryniewicz T., Rokosz R., *Wpływ walcowania stali 45 i St3S na ich odporność korozyjną*, Mater. Konfer. X Słupskiego Forum Motoryzacji, Słupsk 25 maja, 2007, 153-164
247. Hryniewicz T., Rokosz R., Rypina L., *Wpływ deformacji płaskim stemplem wierzchołka stożka ze stali 45 na jego odporność korozyjną*, Mater. Konfer. X Słupskiego Forum Motoryzacji, Słupsk 25 maja, 2007, 165-170
248. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Magneto-electropolishing for metal surface modification*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, Vol. 85, No 6/November, 2007, 325-332

249. Hryniewicz T., Rokicki R., *On the surface modification of stainless steels*, Proc. of 15th Annual Intl.Confer. on Composites/Nano-Engineering, ICCE-15, 15-21 July, 2007, Haikou, Hainan Island, China, ed. by David Hui, pp. 345-346
250. Hryniewicz T., *Biomaterials Surface Studies Regarding Biocompatibility 3*, Report deliv. to the Seminar at *Instituto Politecnico do Porto*, Portugalia, 2-6 May, 2007 (co-financed by the EU)
251. Hryniewicz T., *Corrosion and Protection 3*, Sci. Seminar at the Hochschule Neubrandenburg on the Problems of Corrosion and Protection, 4-5 June, 2007 (co-financed by the EU)
252. Hryniewicz T., *Advances in Biomaterials Surface Studies*, Report deliv. to the Seminar at *Instituto Superior Tecnico Lisboa* Portugalia, 4-8 July, 2007 (co-financed by the EU)
253. Hryniewicz T., *Progress in Metallic Biomaterials Treatment*, NTNU Trondheim, Norway, 24 September, 2007
254. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Corrosion Characteristics of Medical Grade AISI 316L Stainless Steel Surface after Electropolishing in a Magnetic Field*, The Journal of Corrosion Science and Engineering (Bob Cottis), Vol. 10, Preprint 45, subm. 3 August, 2007, 1-10
255. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Surface characterization of AISI 316L biomaterials obtained by electropolishing in a magnetic field*, Surface & Coatings Technology, Available online 7 August 2007, 1 Febr. 2008, Vol. 202/9, 1668-1673
256. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Modification of Stainless Steel Surface by Magneto-electropolishing*, Proc. of 5th Sci.Confer. Mechanika'2007, Gdańsk, 23 Nov., 2007, 1-8
257. Hryniewicz T., Rokosz K., *Corrosion Behaviour of a Carbon Steel after Deformation*, Proc. of 5th Sci.Confer. Mechanika'2007, Gdańsk, 23 Nov., 2007, 1-6
258. Rokicki R., Hryniewicz T., *Nitinol™ Surface Finishing by Magneto-electropolishing*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2007, (to appear)
259. Rokicki R., Hryniewicz T., Rokosz K., *Modifying Metallic Implants with Magneto-electropolishing*, Medical Device & Diagnostic Industry, 25 October 2007, (invited paper), January 2008
260. Hryniewicz T., Rokicki R., *Improved Surface Properties of Nitinol after Magneto-electropolishing*, Proc. of the ICCE-16, July 20-26, 2008, Kunming, China
261. Hryniewicz T., Rokosz K., Rokicki R., *Corrosion Behaviour of 304 Austenitic Stainless Steel after Electropolishing in a Magnetic Field*, Proc. of 8th Intern. Confer. on Corrosion and Protection, Lviv, Ukraine, June 15-20, 2008, 1-6
262. Hryniewicz T., Rokosz K., Rokicki R., *Comparison of Corrosion Behaviour of Austenitic Steels after Standard Electropolishing and Magneto-electropolishing*,

Proc. of The European Corrosion Congress EUROCORN2008, WP6-Surface Science, 7-11 Sept. 2008, Edinburgh, UK, paper No. 1094 (Poster Session)

263. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Improving of Corrosion Characteristics of Austenitic Stainless Steels Surface by Magneto-electropolishing*, Proc. of METAL2008, Hradec nad Moravici, Czech Republic, 13-15 May, 2008

Spis rysunków i tablic

Rys. 1.1. Zainteresowania elektrochemii

Fig. 1.1. Electrochemistry interests

Rys. 1.2. Podział elektrochemii

Fig. 1.2. Electrochemistry divisions

Rys. 2.1. Granica faz ciało stałe-otoczenie (a) oraz zmiana właściwości układu na granicy faz (b), wg [162, 209, 224]

Fig. 2.1. Solid-environment interface (a) and change in system properties on the phase borders (b), acc. to [162, 209, 224]

Rys. 2.2. Ilustracja naprężeń τ działających na powierzchni ciała

Fig. 2.2. Stresses τ acting on the body surface

Rys. 2.3. Rozkład ładunków (a) i odpowiadający im rozkład potencjału (b) na granicy faz między półprzewodnikiem a stężonym roztworem elektrolitu [211]

Fig. 2.3. Charge distribution (a) and corresponding potential distribution (b) in the interface between semiconductor and concentrated electrolyte solution [211]

Rys. 2.4. Zależność napięcia powierzchniowego γ^s ciekłego żelaza od zawartości siarki [211]

Fig. 2.4. Dependence of surface tension γ^s of liquid iron vs. sulphur content [211]

Rys. 3.1. Adsorpcja na granicy fazy stałej i ciekłej: ———— stężenie rzeczywiste c_i
..... stężenie równowagowe c_i^s [1]

Fig. 3.1. Adsorption on solid-liquid interface: ———— real concentration c_i
..... equilibrium concentration c_i^s [1]

Rys. 3.2. Dipole na powierzchni metalu dla następujących wiązań pomiędzy adsorbatem i metalem: (a) Van der Waalsa, (b) jonowego, (c) kowalentnego [19, 44, 52]

Fig. 3.2. Dipoles on metal surface for the following bonds between adsorbate and metal: (a) Van der Waals', (b) ionic, (c) covalent [19, 44, 52]

Rys. 3.3. Możliwe struktury zaadsorbowanych cząstek na Pt, wg [19]

Fig. 3.3. Possible structures of adsorbed particles on Pt, acc. to [19]

Rys. 3.4. Schematyczne przedstawienie różnych możliwych położenia zaadsorbowanych fenoli na powierzchni rtęci [19]

Fig. 3.4. Various positions of adsorbed phenols on the mercury electrode surface [19]

Rys. 3.5. Wpływ dodatku karboksymetylocelulozy na energię aktywacji powierzchni w procesie elektropolowania stali węglowej w roztworze do polerowania zawierającym $H_3PO_4+H_2SO_4+H_2O$ [62]

Fig. 3.5. Effect of carboxymethyl cellulose addition on activation energy of surface during electropolishing of carbon steel in the $H_3PO_4+H_2SO_4+H_2O$ solution [62]

Rys. 3.6. Krzywe napięcia powierzchniowego warstwy w funkcji potencjału elektrody w roztworach $0,1M$ $KClO_4$ o różnych stężeniach kumaryny c , mol/dm^3 : (a) $1,0 \times 10^{-6}$, (b) $2,3 \times 10^{-6}$, (c) 5×10^{-6} , (d) $7,5 \times 10^{-6}$, (e) $1,1 \times 10^{-5}$, (f) $2,5 \times 10^{-5}$, (g) $5,5 \times 10^{-5}$, (h) $1,2 \times 10^{-4}$, (i) $2,7 \times 10^{-4}$, (j) $4,1 \times 10^{-4}$, (k) $1,0 \times 10^{-3}$, wg [144]

Fig. 3.6. Curves of film surface tension vs. electrode potential in $0,1M$ $KClO_4$ solution with different coumarin concentrations c , mol/dm^3 : (a) 1.0×10^{-6} , (b) 2.3×10^{-6} , (c) 5×10^{-6} , (d) 7.5×10^{-6} , (e) 1.1×10^{-5} , (f) 2.5×10^{-5} , (g) 5.5×10^{-5} , (h) 1.2×10^{-4} , (i) 2.7×10^{-4} , (j) 4.1×10^{-4} , (k) 1.0×10^{-3} , acc. to [144]

Rys. 3.7. Rozkład ilości miejsc adsorpcji w funkcji ich energii, wg [189, 221]

Fig. 3.7. Distribution of adsorption spot number vs. their energy, acc. to [189, 221]

Rys. 3.8. Zależność napięcia powierzchniowego σ i energii powierzchniowej W_p od temperatury T , [59]

Fig. 3.8. Dependence of surface tension σ and surface energy W_p on temperature T , [59]

Rys. 3.9. Kąt zwilżania Θ ciała stałego: (a, b) cieczy zwilżającej, (c, d) cieczy niezwilżającej. Rysunki: a, c - dla powierzchni idealnie płaskiej, b, d - dla powierzchni rzeczywistej [59]

Fig. 3.9. Contact angle Θ of solid: (a, b) wetting liquid, (c, d) non-wetting liquid. Figures: a, c - for an ideal flat surface, b, d - for a real surface [59]

Rys. 3.10. Zależność między kątem zwilżania Θ a napięciem powierzchniowym σ : (a) dla powierzchni teflonu i serii n-alkanów, (b) dla innych powierzchni i różnych cieczy [59]

Fig. 3.10. Dependence between contact angle Θ and surface tension σ : (a) for teflon surface and n-alkanes series, (b) for other surfaces and different liquids [59]

Rys. 3.11. Schemat zestawu do obserwacji defektów na powierzchni przezroczystej z użyciem mikroskopu TIRM (total-internal-reflection microscope), [16]

Fig. 3.11. Diagram of system schematic to observe defects on a transparent surface using TIRM (total-internal-reflection-microscope), acc. to [16]

Rys. 4.1. Schematyczne ujęcie niesamoistnych efektów powierzchniowych: 1 – z warstwą twardą (efekt Roscoe), 2 – normalne, 3 – z warstwą cieczy powierzchniowo-aktywnej (efekt Rebintera), [75, 191]

Fig. 4.1. Non-intrinsic surface effects schematic: with a hard film (Roscoe effect), 2 – standard, 3 – with surface active liquid film (Rebinder's effect), [75, 191]

Rys. 4.2. Efekt Kolotyrkina obserwowany wokół punktu ładunku zerowego E_z dla niektórych metali [172]

Fig. 4.2. Kolotyrkin effect observed near zero charge point E_z for some metals [172]

Rys. 4.3. Schemat obszaru powierzchni stykającego się ślizgacza z próbką [17]

Fig. 4.3. The area of slider-sample contact schematic [17]

Rys. 4.4. Wykres zmiany współczynnika tarcia w funkcji potencjału metalu (Pt na Pt) w roztworze $HClO_4$; ---- wykres teoretyczny, — wykres doświadczalny [17]

Fig. 4.4. Change of friction coefficient vs. metal potential (Pt on Pt) in $HClO_4$ solution; ---- theoretical plot, — experimental plot [17]

Rys. 4.5. Zachowanie się końcówki igły na powierzchni próbki z uskokiem i odpowiadająca jej zmiana siły. Małymi literami oznaczono zmianę wartości siły tarcia (przechył końcówki igły) w następujących sytuacjach: (a) $b < a < c$, oraz (b) $a' < b' < c'$, wg [16]

Fig. 4.5. Needle tip behaviour on sample surface with a step and corresponding force changes. Small letters are referred to change of friction force (needle tip tilt) with: (a) $b < a < c$, and (b) $a' < b' < c'$, [16]

Rys. 4.6. Zmiana siły tarcia w funkcji potencjału przyłożonego do próbki grafitowej: (a) absolutne wartości siły mierzonej przy przesuwie igły „u” w górę próbki, „d” w dół próbki, oraz (b) zmierzona siła tarcia zależna od czynnika geometrycznego G i chemicznego CH , wg [16]

Fig. 4.6. Change in friction force vs. potential applied to a graphite sample: (a) absolute force values measured at needle movement „u” up to the sample top, „d” down the sample, and (b) measured friction force dependent on geometric G , and chemical CH factors, acc. to [16]

Rys. 5.1. Schematyczne przedstawienie rozdziału potencjału elektrochemicznego cząstki i w fazie α na część chemiczną i elektrochemiczną, wg [31]

Fig. 5.1. Schematic presentation of electrochemical potential distribution of a particle i in the α phase into chemical and electrochemical parts, acc. to [31]

Rys. 5.2. Poglądowy schemat zmiany energii swobodnej metalu na skutek utleniania

Fig. 5.2. Change in metal free energy due to oxidation schematic

Rys. 5.3. Zestawienie porównawcze potencjałów części stosowanych elektrod odniesienia, wg N.C. Cahoon'a [46]

Fig. 5.3. Comparison of commonly used reference electrodes, acc. to N.C. Cahoon [46]

Rys. 5.4. Stanowisko do pomiaru potencjałów elektrodowych (a) oraz graficzna ilustracja zmiany potencjałów na granicy faz (b), wg [49]

Fig. 5.4. Set-up to measure electrode potentials (a) and graphical illustration of potential change on the interface (b), [49]

Rys. 5.5. Konwersja względnych potencjałów elektrodowych na energię elektronową dla układów wodnych; E_z - potencjał ładunku zerowego, SEW - standardowa elektroda wodorowa, NEK - nasycona elektroda kalomelowa, SET - standardowa elektroda tlenowa [201]

Fig. 5.5. Conversion of relative electrode potentials into electron energy for aqueous systems; E_z – zero charge potential, SEW – standard hydrogen electrode, NEK – saturated calomel electrode, SET – standard oxygen electrode [201]

Rys. 5.6. Celka elektrochemiczna - stanowisko badawcze 3-elektrodowe

Fig. 5.6. Electrochemical cell – 3-electrode experimental set-up

Rys. 5.7. Niepolaryzowalna standardowa elektroda wodorowa SEW

Fig. 5.7. Non-polarizable standard hydrogen electrode SHE

Rys. 5.8. Niepolaryzowalna elektroda kalomelowa NEK

Fig. 5.8. Non-polarizable calomel electrode SCE/NEK

Rys. 5.9. Stanowisko badawcze z wirującą elektrodą dyskową RDE w układzie 3-elektrodowym; A – elektroda robocza, K – przeciwelektroda, wg [61]

Fig. 5.9. 3-electrode rotating disk electrode system; A – working electrode, K – counterelectrode [61]

Rys. 5.10. Potencjały korozyjne metali i stopów w przepływającej wodzie morskiej względem NEK; ciemne pola oznaczają materiał, który może stać się aktywny przy małej szybkości przepływu wody lub niedoborze tlenu i w miejscach osłoniętych [164]

Fig. 5.10. Corrosion potentials of metals and alloys of flowing sea water against SCE/NEK; dark fields indicate materials which may be active at slow water flow or oxygen deficit and/or uncovered sites [164]

Rys. 6.1. Model warstwy podwójnej Helmholtza (a) i zmiana potencjału od Φ_M – potencjału metalu, do Φ_r - potencjału roztworu (b) [49]

Fig. 6.1. Helmholtz double layer model (a) and potential change from Φ_M – metal potential, to Φ_r - solution potential (b) [49]

Rys. 6.2. Model Gouy-Chapman'a (a) oraz zmiana potencjału na granicy faz (b) [49]

Fig. 6.2. Gouy-Chapman model (a) and potential change in the interface (b) [49]

Rys. 6.3. Model Stern'a (a) oraz zmiana potencjału na granicy faz (b) [49]

Fig. 6.3. Stern model (a) and potential change in the interface (b) [49]

Rys. 6.4. Model warstwy podwójnej GCL [46-50]

Fig. 6.4. GCL double layer model [46-50]

Rys. 6.5. Model Grahame'a (a) oraz rozkład potencjału na granicy faz (b) [49]

Fig. 6.5. Grahame model (a) and potential change in the interface (b) [49]

Rys. 6.6. Model warstwy podwójnej (a) i rozkład potencjału na granicy faz (b), wg [174]

Fig. 6.6. Double layer model (a) and potential change in the interface (b) [174]

Rys. 6.7. Uproszczony model rozkładu jonów na granicy faz metal-roztwór z adsorpcją specyficzną (a) oraz bez adsorpcji specyficjnej (b). Poniżej (c), (d) — odpowiadające im, rozkłady potencjałów na granicy faz przy (a) $E < E_z$, oraz (b) $E > E_z$ [17]

Fig. 6.7. Simplified model of ion distribution in the interface metal-solution with a specific adsorption (a) and without specific adsorption (b). Below (c), (d); corresponding potential distributions in the interface at (a) $E < E_z$, and (b) $E > E_z$ [17]

Rys. 6.8. Model „wynurzonej” warstwy podwójnej wraz z „warstwą ścinania”, wg Hansena [za 17]

Fig. 6.8. Model of emerged double layer together with shear layer, acc. to Hansen's [after 17]

Rys. 6.9. Rozkład potencjału w warstwie podwójnej w przypadku dodatniej polaryzacji fazy stałej w stosunku do roztworu i adsorpcji specyficjnej anionów (linią cienką oznaczono rozkład potencjałów w przypadku braku adsorpcji specyficjnej): 1 – płaszczyzna Helmholtza IHP, 2 – płaszczyzna poślizgu (położenie jej zmienia się zależnie od gradientu sił stycznych do powierzchni ścinających warstwę roztworu) [205]

Fig. 6.9. Potential distribution in the double layer at positive polarisation of solid phase against solution and anions specific adsorption (thin line indicates potential distribution at no specific adsorption): 1 – IHP Helmholtz plane, 2 – slip plane (its position changes dependent on the gradient of force tangent to the planes shearing solution layer) [205]

Rys. 6.10. Modelowe ujęcie granicy faz metal/proszek w roztworze elektrolitu

Fig. 6.10. Model of metal/powder interface in electrolyte solution

Rys. 6.11. Elektrometr kapilarny [146]

Fig. 6.11. Capillary electrometer [146]

Rys. 6.12. Krzywa elektrokapilarna rtęci [146]

Fig. 6.12. Electrocapillary curve of mercury [146]

Rys. 6.13. Przebieg krzywych elektrokapilarnych rtęci wobec substancji powierzchniowo-aktywnych: 0 - bez dodatku substancji ulegającej adsorpcji, 1 – przy adsorpcji kationu, 2 – przy adsorpcji anionu, 3 – przy adsorpcji cząstek obojętnych [49]

Fig. 6.13. Electrocapillary curves of mercury against surface active substances: 0 – without addition of adsorbent, 1 – at cation adsorption, 2 – at anion adsorption, 3 – at inert particle adsorption [49]

Rys. 6.14. Potencjał ładunku zerowego platyny w funkcji pH roztworu [17, 49]

Fig. 6.14. Potential of zero charge for Pt vs. solution pH [17, 49]

Rys. 6.15. Krzywe $C=f(E)$ dla płaszczyzny (100) srebra w wodnym roztworze NaF przy różnych stężeniach elektrolitu: — 100 mM, - - - 40 mM, - - - - 20 mM, - . . . - 10 mM, [17, 51]

Fig. 6.15. Curves $C=f(E)$ for plane (100) of silver in aqueous NaF solution at electrolyte concentrations: — 100 mM, - - - 40 mM, - - - - 20 mM, - . . . - 10 mM, [17, 51]

Rys. 6.16. Zmiana potencjału ładunku zerowego w zależności od płaszczyzny krystalograficznej Au w 10 mM NaF, wg Hamelin [17, 51]

Fig. 6.16. Change in zero charge potential dependent on crystallographic plane of Au in 10 mM NaF, acc. to Hamelin [17, 51]

Rys. 6.17. Potencjał ładunku zerowego monokryształu Ag w 10 mM NaF w zależności od orientacji krystalograficznej [17]

Fig. 6.17. Zero charge potential for monocrystal of Ag in 10 mM NaF dependent on crystallographic orientation [17]

Rys. 6.18. Pojemność różniczkowa elektrody Ge typu n, 42 Ω cm w roztworze 0,05M K_2SO_4 (pH=7,4), wg Pleskova [za 17]

Fig. 6.18. Differential capacity of Ge n-type electrode, 42 Ω cm in 0.05M K_2SO_4 solution, (pH=7.4), acc. to Pleskov [after 17]

Rys. 7.1. Schemat układu ogniwa zasilającego elektrolizer

Fig. 7.1. Cell system charging electrolyser, schematic

Rys. 7.2. Schemat procesu elektrolizy

Fig. 7.2. Electrolysis process schematic

Rys. 7.3. Schemat mechanizmu katodowego osadzania metali [150, 167]

Fig. 7.3. Mechanism of cathodic electrodeposition schematic [150, 167]

Rys. 7.4. Zmiana energii cząstki elektroaktywnej w procesach rozładowania-jonizacji [13, 189]

Fig. 7.4. Change of energy of electroactive particle during the discharge-ionization process [13, 189]

Rys. 7.5. Krzywa polaryzacji procesu elektrochemicznego [11, 18, 46-50, 146, 205]

Fig. 7.5. Polarisation curve of electrochemical process [11, 18, 46-50, 146, 205]

Rys. 7.6. Krzywe polaryzacji reakcji elektrochemicznych: (a) reakcja odwracalna, gdy stałe szybkości obu reakcji są bardzo duże (1 - potencjał redoksy), (b) reakcja nieodwracalna - jedna ze stałych szybkości dwóch odwrotnych reakcji jest mała, (c) reakcja nieodwracalna (2 - potencjał utleniania, 3 - potencjał redukcji), [20, 146, 189]

Fig. 7.6. Polarisation curves of electrochemical reactions: (a) reversible reaction in case of constant rates of both reactions are big (1 - redox potential), (b) non-reversible reac-

tion – one of constant rates of both reversible reactions is small, (c) non-reversible reaction (2- oxidation potential, 3- reduction potential), [20, 146, 189]

Rys. 7.7. Krzywe polaryzacji reakcji odwracalnych: (a) w układzie $E - i$, (b) w układzie półlogarytmicznym $E - \log i$ [31, 49]

Fig. 7.7. Polarisation curves of reversible reactions: (a) in the $E-i$ system, (b) in semi-logarithmic system $E - \log i$ [31, 49]

Rys. 7.8. Potencjał równowagowy E_0 i prąd wymiany i_0 dla reakcji nieodwracalnej (por. rys. 7.6 c), wg [176]

Fig. 7.8. Equilibrium potential E_0 and exchange current i_0 for non-reversible reaction (compare Fig. 7.6), acc. to [176]

Rys. 7.9. Wykres Tafela dla katodowej i anodowej gęstości prądu odpowiadających wartościom $\alpha = 0,25$ i $i_0 = 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, wg [146]

Fig. 7.9. Tafel plot for cathodic and anodic current densities referred to $\alpha = 0.25$ and $i_0 = 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, acc. to [146]

Rys. 7.10. Obwód elektrolizera

Fig. 7.10. Electrolyser circuit

Rys. 7.11. Zmiana potencjału na granicy faz dla elektrod równoległych [198]

Fig. 7.11. Potential change on the interface for parallel electrodes [198]

Rys. 7.12. Zmiana potencjału na granicy faz dla elektrod współśrodkowych [198]

Fig. 7.12. Potential change on the interface for co-axial electrodes [198]

Rys. 7.13. Wykres potencjałów elektrodowych dla polaryzacji liniowej, wg [198]

Fig. 7.13. Electrode potential diagram for linear polarisation [198]

Rys. 7.14. Nadpotencjał wodoru η jako funkcja gęstości prądu: i_0 - prąd wymiany [205]

Fig. 7.14. Hydrogen overpotential η as the function of current density: i_0 – exchange current [205]

Rys. 7.15. Zależności $Q = f(E)$ dla przypadków: 1- teoretycznego, 2 – występującego w praktyce [58, 146]

Fig. 7.15. Dependences $Q = f(E)$ for the cases: 1- theoretical, 2 – in practice [58, 146]

Rys. 7.16. Schemat zastępczy warstwy podwójnej: (a) w chwili początkowej, (b) po zwarceniu

Fig. 7.16. Substitution diagram of the electric double layer: (a) at the beginning, (b) after short circuit

Rys. 7.17. Poglądowy rysunek zależności $C_d = f(E)$ przy różnych rozcieńczeniach roztworu, $c_1 > c_2 > c_3 > c_4$ [17, 51, 146]

Fig. 7.17. Schematic diagram of the dependences $C_d = f(E)$ for decreasing dilutions of H_2SO_4 [17, 51, 146]

Rys. 7.18. Warstwa podwójna reprezentowana przez dwa kondensatory: (a) na początku procesu, (b) po zwarciu kondensatora zmiennego

Fig. 7.18. The electric double layer represented by two condensers: (a) at the beginning, (b) after short circuit of variable condenser

Rys. 7.19. Granica faz metal/roztwór elektrolitu w procesie elektropolerowania [58]

Fig. 7.19. Metal/solution interface during electropolishing [58]

Rys. 7.20. Typowa krzywa polaryzacji anodowej miedzi w roztworze H_3PO_4 : AB – aktywne rozwarzanie metalu, trawienie powierzchni, EF – zakres „najlepszego ECP”, FG – zakres „gazowania” anody [58]

Fig. 7.20. Typical anodic polarisation curve for copper in H_3PO_4 solution: AB – active metal dissolution, surface etching, EF – the best ECP range, FG – oxygen evolution range [58]

Rys. 7.21. Zmiana ubytku masy próbki w funkcji natężenia pola magnetycznego użytego w procesie elektropolerowania stali kwasoodpornej 316L [142, 195]

Fig. 7.21. Change in sample mass loss (expressed in mg and percentage) vs magnetic field applied during electropolishing of 316L stainless steel [142, 195]

Rys. 7.22. Wpływ pola magnetycznego w procesie elektropolerowania różnych metali i stopu 316L: (a) w obszarze wydzielania tlenu, (b) poniżej obszaru wydzielania tlenu (na poziomie plateau krzywej polaryzacji anodowej) [142, 195]

Fig. 7.22. Effects of magnetic field used in electropolishing of different metals and alloy 316L: (a) within the oxygen evolution regime, (b) below the oxygen evolution regime (on the anodic curve plateau) [142, 195]

Rys. 7.23. Zależność kąta zwilżania od czasu dla stali kwasoodpornej 316L po: EP – elektropolerowaniu, MEP – magnetoelektropolerowaniu [142, 195]

Fig. 7.23. Changes in contact angle vs time on 316L stainless steel samples after: EP – electropolishing, MEP – magneto-electropolishing [142, 195]

Rys. 7.24. Obrazy 3D próbek ze stali 316L po: (a) elektropolerowaniu, (b) magnetoelektropolerowaniu

Fig. 7.24. 3D pictures of 316L stainless steel surface after: (a) standard electropolishing, (b) magneto-electropolishing

Rys. 7.25. Wstępne wyniki badań impedancji elektrochemicznej EIS powierzchni próbek ze stali 316L po: 1-EP – polerowaniu elektrolitycznym, 2-MEP – magnetoelektropolerowaniu

Fig. 7.25. Introductory EIS corrosion results obtained on 316L stainless steel samples after: 1-EP – standard electropolishing, 2-MEP – magneto-electropolishing

Rys. 7.26. Krzywe polaryzacyjne stali 316L w płynie Ringera po: 1-MP – polerowaniu ściernym, 2-EP – polerowaniu elektrolitycznym, 3-MEP – magnetoelektropolerowaniu

Fig. 7.26. Polarization curves obtained on 316L SS samples in Ringer's solution after: 1-MP – abrasive polishing, 2-EP – electropolishing, 3-MEP – magnetoelectropolishing

Rys. 7.27. Wyniki badań EIS dla stali kwasoodpornej 316L: (a) po standardowym polerowaniu elektrolitycznym EP w 3% roztworze NaCl, (b) po EP w roztworze Ringera, (c) po magnetoelektropolerowaniu MEP w roztworze Ringera

Fig. 7.27. EIS results obtained on AISI 316L SS after a standard electropolishing EP in aqueous 3% NaCl solution (a), and after EP (b) and (c) after MEP in the Ringer's solution

Rys. 7.28. Porównanie wyników badań impedancji elektrochemicznej EIS powierzchni próbek ze stali niestopowej 45 po: 1 - polerowaniu/szlifowaniu papierem ściernym 500, 2 - EP – polerowaniu elektrolitycznym, 3-MEP – magnetoelektropolerowaniu

Fig. 7.28. Comparison of EIS corrosion results obtained on C45 non-alloyed steel samples after: 1-abrasive polishing using a grit paper 500, 2 -EP – standard electropolishing, 3-MEP – magnetoelectropolishing

Rys. 8.1. Typowe sposoby niszczenia metali i stopów w wyniku korozji i/lub erozji: (a) brak korozji, (b) korozja równomierna, (c) korozja galwaniczna, (d) korozja-erozja, (e) korozja cierna, (f) korozja szczelinowa, (g) korozja wżerowa, (h) łuszczenie się, (i) wypłukiwanie, (j) korozja międzykrystaliczna, (k) korozja naprężeniowa, (l) korozja zmęczeniowa

Fig. 8.1. Typical forms of destruction of metals and alloys due to corrosion and/or erosion: (a) no corrosion, (b) uniform corrosion, (c) galvanic corrosion, (d) corrosion-erosion, (e) friction corrosion, (f) crevice corrosion, (g) pit corrosion, (h) spalling/exfoliation, (i) leaching, (j) intergranular corrosion, (k) stress corrosion, (l) fatigue corrosion

Rys. 8.2. Różne zależności wzrostu grubości tlenku, y , w funkcji czasu utleniania: (1) liniowa, (2) paraboliczna, (3) logarytmiczna, (4) logarytmiczna dwustopniowa

Fig. 8.2. Different dependences of oxide thickness growth y vs. oxidation time: (1) linear, (2) parabolic, (3) logarithmic, (4) two-step logarithmic

Rys. 8.3. Utlenianie czystego Mg w atmosferze tlenu w temperaturze: 1– 503 °C, 2 – 526 °C, 3 – 551 °C, 4– 575 °C [177]

Fig. 8.3. Oxidation of pure Mg in oxygen at: 1– 503 °C, 2 – 526 °C, 3 – 551 °C, 4 – 575 °C [177]

Rys. 8.4. Utlenianie żelaza w powietrzu w podwyższonych temperaturach: (a) paraboliczny przebieg krzywych; (b) ten sam wykres w logarytmicznym układzie współrzędnych [177]

Fig. 8.4. Oxidation of iron in air at elevated temperatures: (a) parabolic curves; (b) the same plot in the logarithmic system [177]

Rys. 8.5. Wpływ obróbki cieplnej na korozję stali węglowej 0,95% C w 1% H₂SO₄. Warunki doświadczenia: próbki polerowane o wymiarach 25×25×6 mm, czas wygrzewania 2 h, wg [194]

Fig. 8.5. Effect of heat treatment on corrosion of carbon steel of 0.95% C in 1% H₂SO₄. Experiment conditions: polished samples of dimensions 25×25×6 mm, heating time 2 h, acc. to [194]

Rys. 8.6. Schematyczne przedstawienie procesów transportu w czasie wzrostu warstewki tlenków na powierzchni metalu/stopu [3]

Fig. 8.6. Transport processes schematic during oxide film growth on metal/alloy surface [3]

Rys. 8.7. Wzrost warstewki tlenków i jej pęknięcie: (a) dyfuzja metalu większa niż dyfuzja tlenu – pęknięcie wypełnia się w procesie „zdrowienia”, (b) dyfuzja metalu niższa niż dyfuzja tlenu – propagacja pęknięcia w kierunku metalu, wg [3]

Fig. 8.7. Oxide layer growth and cracking: (a) metal diffusion greater than oxygen diffusion – crack fills in during recovery, (b) metal diffusion lesser than oxygen diffusion – crack propagates into metal [3]

Rys. 8.8. Schematyczne przedstawienie tlenków na stopach Ni-Cr [3]

Fig. 8.8. Oxides occurring on Ni-Cr alloys [3]

Rys. 8.9. Typowa zależność korozji Δm od czasu t dla roztwarzania metalu (Zn) w kwasie [177]

Fig. 8.9. Typical dependence of corrosion Δm on time t from metal (Zn) dissolution in an acid [177]

Rys. 8.10. Podział wykresu potencjał-pH dla środowisk wodnych (temp. 25 °C), [188]

Fig. 8.10. Potential-pH plot division in aqueous environments at 25 °C, [188]

Rys. 8.11. Obszar termodynamicznej trwałości wody pod ciśnieniem 101325 Pa [188]

Fig. 8.11. The area of thermodynamic water stability at pressure 101325 Pa [188]

Rys. 8.12. Najprostszy wykres roztwarzania metalu w układzie potencjał-pH roztworu [19]

Fig. 8.12. Simple plot of metal dissolution in the potential-pH system [19]

Rys. 8.13. Wykres Pourbaix dla żelaza. Warunki korozji, odporności i pasywacji żelaza przy założeniu tworzenia się Fe₃O₄ i tlenków żelazowych o własnościach ochronnych (świeży getyt α -FeOOH) [13, 206]

Fig. 8.13. Pourbaix diagram for iron. Corrosion, resistance, and passivation conditions at assumption of Fe₃O₄ and ferric trioxide formation of protective properties (fresh getite α -FeOOH), [13, 206]

Rys. 8.14. Wykres Pourbaix dla żelaza w układzie potencjał-pH-temperatura przy założeniu pasywacji Fe przez warstewki Fe_2O_3 i Fe_3O_4 , oraz $S_{\text{HFeO}_2^-}^0(25) = 10$ jedn.umown., wg Townsenda [218]

Fig. 8.14. Pourbaix diagram for iron in the potential-pH-temperature system assuming Fe passivation into Fe_2O_3 i Fe_3O_4 , and $S_{\text{HFeO}_2^-}^0(25) = 10$ conventional units, acc. to Townsend [218]

Rys. 8.15. Wykres Pourbaix dla niklu w wodnych roztworach, w temperaturze 25 °C. Wartości E wyliczono dla stężenia 10^{-6}M Ni^{2+} [13, 174, 188]

Fig. 8.15. Pourbaix diagram for nickel in aqueous solutions at 25 °C. Potential E were calculated for concentration of 10^{-6}M Ni^{2+} [13, 174, 188]

Rys. 8.16. Wykres Pourbaix dla Al w wodnych roztworach w warunkach pasywacji warstewką hydrargilitu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 25 °C, stężenie jonów Al^{3+} wynosi 10^{-6}M , [13, 188]

Fig. 8.16. Pourbaix diagram for Al in aqueous solutions during passivation with $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at 25 °C, concentration of Al^{3+} ions is 10^{-6}M , [13, 188]

Rys. 8.17. Obszary korozji, odporności i pasywacji tytanu, w temperaturze 25 °C, dla układu Ti- H_2O z uwzględnieniem TiH_2 , wg [188]

Fig. 8.17. Areas of corrosion, resistance, and passivation for titanium 25 °C, for Ti- H_2O system with TiH_2 , formation [188]

Rys. 8.18. Schemat procesu korozji elektrochemicznej [153]

Fig. 8.18. Electrochemical corrosion process, schematic [153]

Rys. 8.19. Sumaryczna krzywa polaryzacji procesu korozyjnego w przypadku dwu reakcji występujących na granicy faz. Gęstość prądu korozji i_{kor} występuje gdy $i_M = i_r$ a potencjał korozyjny wynosi E_{kor} [12, 31]

Fig. 8.19. Summary polarisation curve of corrosion process for two reactions occurring in interface. Corrosion current density i_{kor} occurs when $i_M = i_r$ and corrosion potential equals E_{kor} [12, 31]

Rys. 8.20. Wykresy polaryzacji elektrod ogniwa: E_a , E_k - potencjały elektrod anody i katody, E_{kor} - potencjał korozyjny. Wykresy: (a) kontrola katodowa, (b) kontrola anodowa, (c) kontrola mieszana, (d) kontrola oporowa [153]

Fig. 8.20. Polarisation plots of cell electrodes: E_a , E_k - electrodes potentials of anode and cathode, E_{kor} - corrosion potential. Plots: (a) cathodic control, (b) anodic control, (c) mixed control, (d) resistance control [153]

Rys. 8.21. Wykresy kinetyczne dwóch różnych reakcji elektrodowych w układzie półlogarytmicznym

Fig. 8.21. Kinetic plots for two different electrode reactions in semilogarithmic system

Rys. 8.22. Doświadczalny wykres polaryzacji

Fig. 8.22. Experimental polarisation plot

Rys. 8.23. Wykres Evansa-Hoara. Elektrody będące w elektronowym kontakcie zanurzone są w roztworze elektrolitu [19]

Fig. 8.23. Evans-Hoar plot. Electrodes being in electronic contact are immersed in electrolyte solution [19]

Rys. 8.24. Ogólny schemat roztwarzania żelaza (wg Drazica) [za 19]

Fig. 8.24. General scheme of iron dissolution acc. to Drazic (after 19)

Rys. 8.25. Wykres tworzenia się stałych produktów korozji żelaza w wodnych roztworach w temperaturze pokojowej: Ox – utlenianie, Ox_s – powolne utlenianie, Ox_r – szybkie utlenianie; GR – rdza zielona, produkt niestabilny tworzący się w czystej wodzie [19]

Fig. 8.25. Solid iron corrosion products formation in aqueous solution at room temperature: Ox – oxidation, Ox_s – slow oxidation, Ox_r – fast oxidation; GR – green rust, a non-stable product formed in pure water [19]

Rys. 8.26. Względna objętość produktów korozji żelaza w stosunku do czystego metalu [19, 175]

Fig. 8.26. Relative volume of iron corrosion products against pure metal [19, 175]

Rys. 8.27. Wykres polaryzacji ogniwa Cu-Zn (a) oraz zasada ochrony katodowej (b), [225]

Fig. 8.27. Plot of Cu-Zn polarisation cell (a) and cathodic protection principle (b), [225]

Rys. 8.28. Zasada ochrony protektorowej (a) oraz katodowej (b) po podłączeniu źródła prądu, wg [128]

Fig. 8.28. Principle of protector (a) and cathodic protection (b) after connecting with a current source [128]

Rys. 8.29. Schemat stanowiska do nagniatania z użyciem rolki

Fig. 8.29. Scheme of set-up for roller burnishing

Rys. 8.30. Schemat stanowiska do nagniatania płyt z użyciem narzędzia kulkowego

Fig. 8.30. Set-up scheme for ball burnishing of panels and aerofoils

Rys. 8.31. Porównanie odporności korozyjnej stali 45 dokonane na próbkach:

- (a) po polerowaniu wodnym papierem ściernym z rosnącą gradacją ziarna
- (b) po nagniataniu (badania wstępne, ($h_1 < h_2 < h_3 < h_4$), h_i – wielkość zgniotu

Fig. 8.31. Comparison of corrosion resistance of C45 steel studied on samples:

- (a) after sample surface polishing with water emery paper of increasing grit size
- (b) after roller burnishing ($h_1 < h_2 < h_3 < h_4$), h_i – magnitude of burnish

Rys. 8.32. Potencjostatyczna krzywa polaryzacji anodowej żelaza w 0,5M H₂SO₄ [225]

Fig. 8.32. Potentiostatic anodic polarisation curve for iron in $0.5M H_2SO_4$ [225]

Rys. 8.33. Zanikanie pasywności żelaza w $0,5M H_2SO_4$ oraz potencjał Flade'go E_F [19, 225]

Fig. 8.33. Decay of iron passivation in $0.5M H_2SO_4$ and Flade E_F potential [19, 225]

Rys. 8.34. Krzywa polaryzacji anodowej roztworzenia żelaza w roztworach kwaśnych w zakresie aktywnych i pasywnych stanów metalu [128]

Fig. 8.34. Anodic polarisation curve for iron dissolution in acidic solutions along active and passive states of metal [128]

Rys. 8.35. Standardowe potencjały Flade'go dla stopów Fe-Cr [225]

Fig. 8.35. Standard Flade potentials for Fe-Cr alloys [225]

Rys. 8.36. Zakresy korozyjnego zachowania się stali kwasoodpornej i jej głównych składników stopowych, wg [128, 190]

Fig. 8.36. Corrosion behaviour of stainless steel and of its main alloying components [128, 190]

Rys. 8.37. Obserwacja Faraday'a pasywacji żelaza w stężonym kwasie azotowym [128]

Fig. 8.37. Faraday's observation of iron oxidation in concentrated nitric acid [128]

Rys. 8.38. Wpływ stężenia utleniacza na zachowanie metalu (objaśnienia symboli – w tekście) [128]

Fig. 8.38. Effect of oxidant concentration on metal behaviour (symbol explanation in the text) [128]

Rys. 8.39. Hipotetyczny wykres polaryzacji anodowej i katodowej dla materiału wykazującego zachowanie pasywne [7]

Fig. 8.39. Hypothetic anodic and cathodic polarisation curve for a material showing passive behaviour [7]

Rys. 8.40. Korozja niklu w środowisku kwaśnym zawierającym jony chlorku o stężeniu: a – 0, b – $10^{-2}M$, c – $10^{-1}M$, wg [185]

Fig. 8.40. Nickel corrosion in acidic environment containing chloride ions of concentration: a – 0, b – $10^{-2}M$, c – $10^{-1}M$, acc. to [185]

Rys. 8.41. Schemat polaryzacji stali kwasoodpornej zawierającej różne zawartości chromu: 1 – 3% Cr, 2 – 10% Cr, 3 – 14% Cr. Na wykresie podano także krzywą dla reakcji katodowej $Ox+ze^- \rightarrow Red$ [194]

Fig. 8.41. Scheme of polarisation of a stainless steel of different chromium contents: 1 – 3% Cr, 2 – 10% Cr, 3 – 14% Cr. Curve for cathodic reaction $Ox+ze^- \rightarrow Red$ is also presented [194]

Rys. 8.42. Roztworzenie się cynku w kwasie; kontrola katodowa: $E_{o,H}$ – nadpotencjał wodoru, E_1, \dots, E_4 – potencjały korozji, i_1, \dots, i_4 – gęstości prądu korozji, w przypadku cynku zanieczyszczonego 1 – Fe, 2 – Cu, 3 – bez zanieczyszczeń, 4 – Hg [179]

Fig. 8.42. Dissolution of zinc in an acid; $E_{o,H}$ – hydrogen overpotential, E_1, \dots, E_4 – corrosion potentials, i_1, \dots, i_4 – corrosion current densities, in case of zinc contaminated with 1 – Fe, 2 – Cu, 3 – no contamination, 4 – Hg [179]

Rys. 8.43. Korozja glinu w rozcieńczonym kwasie; ochrona anodowa: 1 – roztwór napowietrzony (O_2), 2 – roztwór odpowietrzony, 3 – roztwór zawierający chlorki Cl^- [179]

Fig. 8.43. Aluminium corrosion in a diluted acid; anodic protection: 1 – aerated solution (O_2), 2 – deaerated solution, 3 – solution containing chlorides Cl^- [179]

Rys. 8.44. Korozja żelaza i stali węglowych z depolaryzacją wodorową; kontrola mieszana: 1 – żelazo, 2 – stal z dodatkiem miedzi, 3 – stal węglowa, 4 – stal z domieszką siarki [179]

Fig. 8.44. Corrosion of iron and carbon steels with hydrogen depolarisation; mixed control: 1 – iron, 2 – carbon steel with Cu addition, 3 – carbon steel, 4 – carbon steel with some sulphur content [179]

Rys. 8.45. Korozja żelaza/stali ze zużyciem tlenu przy dwu różnych stężeniach tlenu w warunkach kontroli dyfuzyjnej: 1 – duże stężenie O_2 , 2 – małe stężenie O_2 [179]

Fig. 8.45. Corrosion of iron/steel with oxygen consumption at two different oxygen concentrations under diffusion control: 1 – high O_2 concentration, 2 – low O_2 concentration [179]

Rys. 8.46. Wpływ zwiększania szybkości przepływu roztworu na wartości prądu granicznego reakcji katodowej kontrolowanej dyfuzją oraz na wartości prądów korozyjnych dla metali nie ulegających pasywacji (i_{oa} , i_{ok} – prądy wymiany reakcji odpowiednio anodowej i katodowej), wg [179]

Fig. 8.46. Effect of increased solution flow rate on the limiting current of diffusion controlled cathodic reaction and on corrosion currents for non-passivating metals (i_{oa} , i_{ok} – exchange currents for anodic and cathodic reactions, respectively), acc. to [179]

Rys. 8.47. Wpływ zwiększania szybkości przepływu roztworu na wielkości prądów korozyjnych metalu wykazującego stan aktywno-pasywny, gdy reakcja katodowa determinowana jest dyfuzją, wg [179]

Fig. 8.47. Effect of increased solution flow rate on corrosion currents of a metal revealing active-passive states under cathodic reaction controlled by diffusion [179]

Rys. 8.48. Szybkość i rodzaj korozji w zależności od prędkości przepływu roztworu; v_{kryt} odpowiada krytycznej liczbie Reynoldsa: 1 – zakres korozji ogólnej, przepływ uwarstwiony, 2 – korozja erozyjna, przepływ burzliwy, 3 – korozja kawitacyjna, kawitacja [194]

Fig. 8.48. Rate and type of corrosion dependent on solution flow rate; v_{kryz} corresponds to critical Reynolds number: 1 – general corrosion range, laminar flow, 2 – erosion-corrosion, turbulent flow, 3 – cavitation corrosion, cavitation [194]

Rys. 8.49. Polaryzacja katodowa i jej wpływ na gęstość prądu korozji dla dwu przypadków: (a) materiału korodującego, np. Fe, (b) materiału pasywującego się, np. H18N9T

Fig. 8.49. Cathodic polarisation and its effect on corrosion current density in two cases: (a) corroding material, e.g. Fe, (b) passivating material, e.g. H18N9T SS

Rys. 8.50. Przebiegi krzywej polaryzacji anodowej w różnych ośrodkach: (a) strzałki pokazują możliwość wzrostu osiągnięcia pasywności, (b) możliwość osiągnięcia pasywności w nielicznych środowiskach, (c) szeroki zakres pasywności możliwej do osiągnięcia w licznych środowiskach

Fig. 8.50. Anodic polarisation curve in different environments: (a) arrows indicate possible increase of passivity, (b) passivity possible in not numerous environments, (c) wide range of passivity possible in numerous environments

Rys. 8.51. Wykres polaryzacji metalu, który może być aktywny lub pasywny w zależności od nadpotencjału katodowego (różnej szybkości reakcji katodowej) [225]

Fig. 8.51. Plot of metal polarisation which may be active or passive dependent on cathodic overpotential (different rate of cathodic reaction) [225]

Rys. 8.52. Wpływ stężenia NaCl na szybkość korozji w roztworach napowietrzonych

Fig. 8.52. Effect of NaCl concentration on corrosion rate in aerated solutions

Rys. 8.53. Wpływ pH środowiska na szybkość korozji w roztworach napowietrzonych

Fig. 8.53. Effect of environment pH on corrosion rate in aerated solutions

Rys. 8.54. Zmiana rozpuszczalności tlenu w wodzie w funkcji temperatury [°C] i ciśnienia [hPa], wg [42]

Fig. 8.54. Change in oxygen dissolution in water vs. temperature [°C] and pressure [hPa], [42]

Rys. 8.55. Zmiana rozpuszczalności tlenu w wodzie w funkcji temperatury [°C] w warunkach normalnego ciśnienia atmosferycznego 1013 [hPa] (1 atm), wg [54]

Fig. 8.55. Change in oxygen dissolution in water vs. temperature [°C] under normal atmospheric pressure of 1013 [hPa] (1 atm), [42]

Rys. 8.56. Schematyczne przedstawienie warstewki pasywnej na żelazie, penetrowanej przez jony chlorkowe [za 19]

Fig. 8.56. Passive film on iron schematic, penetrated by chloride ions [after 19]

Rys. 8.57. Inhibitory korozji w roztworach wodnych, wg [213]

Fig. 8.57. Corrosion inhibitors in aqueous solutions [213]

Rys. 8.58. Systematyka inhibitorów korozji atmosferycznej, wg [213]

Fig. 8.58. Systematics of atmospheric corrosion inhibitors [213]

Rys. 8.59. Krzywa polaryzacyjna $I-E$ i zakresy ochrony anodowej i katodowej metalu [185]

Fig. 8.59. $I-E$ polarisation curve and ranges of anodic and cathodic metal protection [185]

Rys. 8.60. Działanie inhibitorów korozji: (a) inhibitory anodowe – przykłady: chromiany, azotyny, molibdeniany, wolframiany, ortofosforany, krzemiany, benzoesany; (b) inhibitory katodowe – przykłady: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , fosforany, Ag^{3+} , Sb^{3+} (na żelazie); (c) inhibitory o działaniu mieszanym - przykłady: inhibitory organiczne zawierające azot i/lub siarkę, takie jak aminy, triazole, tiazole, oraz inhibitory nieorganiczne takie jak arseniny, arseniany, seleniany [19, 194]

Fig. 8.60. Operation of corrosion inhibitors: (a) anodic inhibitors examples: chromates, nitrites, molybdates, tungstates, orthophosphates, silicates, benzoates; (b) cathodic inhibitor - examples: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , phosphates, Ag^{3+} , Sb^{3+} (on iron); (c) inhibitors of mixed action – examples: organic inhibitors containing nitrogen and/or sulphur, such as amines, triazoles, thiazoles, and inorganic inhibitors such as arsenites, arsenates, selenites [19, 194]

Rys. 8.61. Budowa cząstkowa związków organicznych stosowanych na inhibitory korozji: (a) 3-amino-5-heptylo-1,2,4-triazole (AHT), (b) morfolina

Fig. 8.61. Structure of organic compound particle used for corrosion inhibitors: (a) 3-amino-5-heptylo-1,2,4-triazoles (AHT), (b) morpholine

Rys. 8.62. Mechanizm powstawania kruchości wodorowej: (a) przepływ strumienia wodoru do mikropęknięcia spowodowany potencjałem chemicznym wodoru w polu naprężeń rozciągających, (b) tworzenie się wodoru, (c) pęknięcie wodoru wzdłuż płaszczyzn poślizgu i postępujące powiększanie się mikroszczeliny, (d) powtórzenie etapów poprzednich; na rysunku – σ - jest naprężeniem rozciągającym (ujemnym), J_H - strumieniem wodoru [19]

Fig. 8.62. Mechanism of hydride embrittlement by stress-induced hydride formation: (a) flux of hydrogen to the crack tip due to reduction of the hydrogen chemical potential in the tensile stress field, (b) formation of the hydride due to reduction of the hydride chemical potential by the applied stress, (c) cleavage of the hydride along its cleavage plane, resulting in crack advance, (d) process repeats the various steps. In the Figure: σ – is tensile stress (negative), J_H – is hydrogen flux [19]

Rys. 8.63. Wykres pokazujący adsorpcję bakterii w funkcji potencjału elektrody. Czas każdego eksperymentu wynosi 3 h, wg Dhara [19, 33]

Fig. 8.63. Adsorption of bacteria vs. electrode potential. Each experiment was conducted for 3 hours [19, 33]

Rys. 9.1. Schemat akumulatora ołowiowego: (a) w czasie rozładowania, (b) w czasie ładowania

Fig. 9.1. Scheme of lead-acid accumulator: (a) during discharge, (b) when charging

Rys. 9.2. Krzywe ładowania i wyladowania akumulatora ołowianego przy stałym natężeniu prądu [152]

Fig. 9.2. Curves of charge and discharge for lead-acid accumulator at constant current intensity [152]

Rys. 9.3. Zapotrzebowanie energetyczne dla ruchu różnych pojazdów wg [19]

Fig. 9.3. Energetic demands for different vehicles motion [19]

Rys. 9.4. Wpływ wielkości na energię właściwą różnych akumulatorów: 1 – ołowiowo-kwasowy, 2 – niklowo-żelazowy, 3 – niklowo-cynkowy, 4 – cynkowo-chlorowy, 5 – Li/FeS lub Na/S (ceram.), wg [19]

Fig. 9.4. Effect of accumulator size on its specific energy for different accumulators: 1 – lead-acid, 2 – nickel-iron, 3 – nickel-zinc, 4 – zinc-chlorine, 5 – Li/FeS or Na/S (ceramic) [19]

Rys. 9.5. Schematyczne ujęcie wzrostu produkcji energii elektrycznej otrzymywanej z fotoogniwi wykonanych w technologii cienkowarstwowej (1) i grubowarstwowej (2) przez firmę *Siemens Solar Industries* w USA, wg [208]

Fig. 9.5. Growth in electric energy production obtained from the photocells made in thin-layer technology (1) and thick-layer technology, by *Siemens Solar Industries* in USA, acc. to [208]

Rys. 9.6. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa słonecznego [151, 202]

Fig. 9.6. Solar cell current-voltage characteristics [151, 202]

Rys. 9.7. Schemat zastępczy obwodu elektrycznego fotoogniwa [202]

Fig. 9.7. Substitute scheme for electric photocell circuit [202]

Rys. 9.8. Charakterystyki prądowo-napięciowe fotoogniwa i cztery przypadki szczególne, wg [202]

Fig. 9.8. Photocell current-voltage characteristics for four specific cases [202]

Rys. 9.9. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa oświetlonego (linia przerywana) oraz nieoświetlonego (linia ciągła) [19, 202]

Fig. 9.9. Current-voltage characteristics of illuminated cell (dotted line) and non-illuminated cell (solid line) [19, 202]

Rys. 9.10. Położenie granic pasm przewodzenia (E_c – potencjał pasma przewodzenia) i walencyjnego (E_v – potencjał pasma walencyjnego) różnych półprzewodników w wodnych roztworach względem SEW, wg Memminga [172]

Fig. 9.10. Limits positions of conduction band (E_c – potential of conduction band) and valency band (E_v – potential of valency band) of different semiconductors in aqueous solutions against SHE, [172]

Rys. 9.11. Ogniwo fotoelektrochemiczne: 1 – przewód miedziany, 2 – roztwór elektrolitu np. KI/I_2 , 3 – cienka warstwa półprzewodnika typu p, 4 – pasta Ag, 5 – folia Cu, 6 – uszczelka, 7 – szkło kwarcowe, 8 – warstwa ITO, wg [202, 203]

Fig. 9.11. Photo-electrochemical cell: 1 – copper conductor, 2 – electrolyte solution e.g. KI/I_2 , 3 – thin layer of p-type semiconductor, 4 – Ag paste, 5 – Cu foil, 6 – seal, 7 – silica glass, 8 – ITO layer, [202, 203]

Rys. 9.12. Zasada budowy ogniwa słonecznego [92]

Fig. 9.12. Principle of solar cell structure [92]

Rys. 9.13. Przekrój przez typowe ogniwo słoneczne $CuInSe_2$ o wysokiej sprawności [38]

Fig. 9.13. Cross-section of $CuInSe_2$ typical solar cell of high efficiency [38]

Rys. 9.14. Schemat budowy ogniwa stałego na krzemie amorficznym domieszkowanym wodorem (a-Si:H) pracującego w układzie tandemowym [38]

Fig. 9.14. Scheme of solid cell structure based on hydrogen doped amorphous silicone (a-Si:H) operating arranged in series [38]

Rys. 9.15. Hierarchiczna budowa układów ogniw słonecznych [146]

Fig. 9.15. Hierarchical structure of solar cells systems [146]

Rys. 9.16. Schemat układu panelowego $CdSe/CoS$ do rozszczepiania wody i otrzymania tlenu i wodoru. Roztwory: 1 M NaOH, oraz 1 M Na_2S z dodatkiem 1 M S [19]

Fig. 9.16. Scheme of $CdSe/CoS$ panel system for water splitting to obtain oxygen and hydrogen. Solutions: 1 M NaOH, and 1 M Na_2S with addition of 1 M S [19]

Rys. 9.17. Zasada rozszczepiania wody w substancji koloidalnej TiO_2 : (a) schemat cząstek koloidalnych w 1 cm^3 , gdzie d jest głębokością penetracji światła $h\nu$, (b) ilustracja rozszczepiania wody na wodór (katalizator 1 – Pt) i tlen (katalizator 2 – RuO_2); CB – pasmo przewodzenia, VB – pasmo walencyjne [19]

Fig. 9.17. Principle of water splitting in TiO_2 colloidal substance: (a) scheme of colloidal particles in 1 cm^3 , where d is the depth of light penetration $h\nu$, (b) illustration of water split into hydrogen (catalyst 1 – Pt) and oxygen (catalyst 2 – RuO_2); CB – conduction band, VB – valency band [19]

Rys. 9.18. Sprawność różnych urządzeń przetwarzających energię [87]

Fig. 9.18. Comparison of different energy transforming devices efficiency [87]

Rys. 9.19. Rozwój ogniw paliwowych na tle rozwoju nowej technologii: 1 – pierwszy prąd elektryczny z reakcji chemicznej (Davy), 2 – pierwsze ogniwo paliwowe (Grove), 3 – zastosowanie powietrza zamiast O_2 i pyłu węglowego zamiast H_2 (Mond i Langer), 4 –

ogniwo paliwowe Ostwalda, 5 – koncepcja napędu statków i pociągów z energii z ogniw paliwowych (Jacques), 6 – wysokotemperaturowe ogniwo paliwowe (Bauer), 7 – demonstracja pracy 5-kW systemu ogniw paliwowych Bacona, 8 – ogniwo o elektrodach z porami jednakowej wielkości Justi’ego, 9 – lądowanie człowieka na Księżycu, 10 – przewidywany początek masowej produkcji ogniw paliwowych (Japonia + USA), wg [19]

Fig. 9.19. Development of fuel cells in comparison with a new technology development: 1 – first electricity from chemical reaction (Davy), 2 – first recognized fuel cell, 3 – use of air instead of O_2 and coal gas instead of H_2 (Mond and Langer), 4 – Ostwald’s fuel cell, 5 – ships and trains on fuel cells (Jacques concept), 6 – high-temperature fuel cell (Bauer), 7 – Bacon’s first engineered fuel cell system, 8 – Justi’s fuel cell of equal pore size, 9 – Moon landing, 10 – provisional mass production of fuel cells [19]

Rys. 9.20. Schemat ogniwa paliwowego: 1 – komora utleniacza, 2 – komora paliwowa, 3 – porowata katoda, 4 – porowata anoda, 5 – elektrolit (np. kwas siarkowy) [87]

Fig. 9.20. Fuel cell schematic: 1 – oxidant chamber, 2 – fuel chamber, 3 – porous cathode, 4 – porous anode, 5 – electrolyte (e.g. sulphuric acid) [87]

Rys. 9.21. Zmiana napięcia na biegunach ogniwa paliwowego pod obciążeniem prądowym; na rysunku pokazano wpływ różnego rodzaju polaryzacji [88]

Fig. 9.21. Change of voltage on the fuel cell poles under current load; different polarisation types are given in the picture [88]

Rys. 9.22. Stos ogniw paliwowych z elektrolitem H_3PO_4 : 1 – katoda, 2 – separator, 3 – anoda, 4 – elektrolit, 5 – kanał utleniacza, 6 – kanał paliwa [88]

Fig. 9.22. Fuel cell stack with H_3PO_4 electrolyte: 1 – cathode, 2 – separator, 3 – anode, 4 – electrolyte, 5 – oxidant channel, 6 – fuel channel [88]

Rys. 9.23. Uproszczony schemat ogniwa paliwowego na stopione węglany, spalającego produkty gazyfikacji węgla [19]

Fig. 9.23. Simplified scheme of fuel cell on operating on fused carbonates (coal gasification products) [19]

Rys. 9.24. Monolityczne ogniwo na tlenki stałe, wg koncepcji ANL. Anoda: Ni-Y stabilizowany Zr; katoda: stront domieszkowany $LaMnO_3$. Oznaczenia: A – powietrze, F – paliwo, (a) połączenie międzyogniwo, (b) ścieżka elektron/ion, (c) anoda, (d) elektrolit ceramiczny, (e) katoda, wg [19]

Fig. 9.24. Monolithic fuel cell on solid oxides, acc. to ANL. Anode: Ni-Y stabilized with Y; cathode; strontium doped with $LaMnO_3$. Notation: A – air, F – fuel, (a) inter-cell joint, (b) electron/ion path, (c) anode, (d) ceramic electrolyte, (e) cathode [19]

Rys. 9.25. Przekrój przez typowe ogniwo na stały elektrolit polimerowy: 1 – węgiel, 2 – woda chłodząca, 3 – węgiel porowaty, 4 – elektrody katalityczne, 5 – przewodnik prądowy porowaty (hydrofobowy) [za 19]

Fig. 9.25. Cross-section through a typical fuel cell on solid polymer electrolyte: 1 – carbon, 2 – cooling water, 3 – porous carbon, 4 – catalytic electrodes, 5 – porous current conductor (hydrophobic) [19]

Rys. 9.26. Ogniw paliwowe napędzające silnik elektryczny: 1 – kanał przepływowy, 2 – membranowa folia wymiany protonów, A – anoda, K – katoda, E – elektryczny silnik napędowy [1, 6, 19, 116]

Fig. 9.26. Fuel cell driving electric engine: 1 – flow channel, 2 – proton exchange membrane foil, A – anode, K – cathode, E – electric power engine [1, 5, 19, 116]

Rys. 9.27. Ogniw litowe z elektrolitem stałym: 1 – obudowa anody (-), 2 – podkładka, 3 – anoda - folia litowa, 4 – elektrolit stały, 5 – katoda (TiS₂ + elektrolit stały), 6 – warstwa grafitu, 7 – obudowa katody (+), 8 – uszczelka izolująca [224]

Fig. 9.27. Lithium cell on solid electrolyte: 1 – anode casing (-), 2 – washer, 3 – anode: lithium foil, 4 – solid electrolyte, 5 – cathode (TiS₂ + solid electrolyte), 6 – graphite layer, 7 – cathode casing (+), 8 – isolation gasket [224]

Rys. 9.28. Cykl produkcji energii z biomasy (cykl zamknięty CO₂) [116]

Fig. 9.28. Production cycle of energy from biomass (closed CO₂ cycle) [116]

Rys. 10.1. Charakterystyka prądowo-napięciowa czystej elektrody Pt w roztworze 0,5 M H₂SO₄ przy zmieniającej się szybkości skanowania: **1** – 1 mV.s⁻¹, **2** – 20 mV.s⁻¹, **3** – 100 mV.s⁻¹, wg [19]

Fig. 10.1. Current-voltage characteristics of pure Pt electrode in 0.5 M H₂SO₄ solution at varying scan rate: **1** – 1 mV.s⁻¹, **2** – 20 mV.s⁻¹, **3** – 100 mV.s⁻¹, [19]

Rys. 10.2. Schemat układu do badania porowatej elektrody roboczej ogniwa paliwowego względem elektrody odniesienia [87]

Fig. 10.2. Set-up to study porous working electrode of fuel cell against a reference electrode [87]

Rys. 10.3. Dwa rodzaje konstrukcji wirujące elektrody dyskowej: 1 – elektroda badana-próbka, 2 – tuleja izolująca (zwykle teflon), 3 – roztwór elektrolitu, 4 – przewód elektryczny [34]

Fig. 10.3. Two kinds of RDE construction: 1 – examined electrode - sample, 2 – isolating sleeve (usually teflon), 3 – electrolyte solution, 4 – electric conductor [34]

Rys. 10.4. Wirująca elektroda dyskowa z pierścieniem: 1 – dysk, 2 – pierścień, 3 – tuleja izolująca (zwykle teflon), 4 – przewody elektryczne, wg [34]

Fig. 10.4. Rotating disk electrode with ring: 1 – disk, 2 – ring, 3 – isolating sleeve (usually teflon), 4 – electric conductor [34]

Rys. 10.5. Schemat układu komory przepływowej: FE – zbiornik świeżego elektrolitu, P – pompa, ZW – zbiorniczek wyrównawczy, D – linia obejściowa, V – rotometr, F –

kanal wejściowy, R – elektroda odniesienia, K – katoda, A – anoda, ZZ – zbiornik elektrolitu zużytego [32]

Fig. 10.5. Channel flow system schematic: FE – container of fresh electrolyte, P – pump, ZW – equalizing tank, D – bypass line, V – rotameter, F – inlet channel, R – reference electrode, K – cathode, A – anode, ZZ – used electrolyte container [32]

Rys. 10.6. Trójkąty impedancji: (a) $X > 0$, (b) $X < 0$

Fig. 10.6. Impedance triangles: (a) $X > 0$, (b) $X < 0$

Rys. 10.7. Zasada pomiaru impedancji elektrochemicznej (a) oraz sposób jej przedstawiania na płaszczyźnie zespolonej (b) (wykres Nyquista) [155]

Fig. 10.7. Principle of electrochemical impedance measurement (a) and the way of its presentation on complex plane (b) (Nyquist diagram) [155]

Rys. 10.8. Schemat zależności między zmiennymi w dziedzinie czasu i w dziedzinie częstotliwości: In – sygnał pobudzenia wejściowy, Out – sygnał odpowiedzi

Fig. 10.8. Scheme of dependences between variables in time domain and frequency domain: In – inlet excitation signal, Out – response signal

Rys. 10.9. Schemat blokowy zestawu do pomiaru impedancji elektrochemicznej w dziedzinie czasu, w warunkach potencjostatycznych

Fig. 10.9. Block set-up to measure electrochemical impedance in time domain at potentiostatic conditions

Rys. 10.10. Kolejne fazy destrukcyjnego wpływu środowiska korozyjnego na układ metal-powłoka niemetaliczna i odpowiadające im krzywe impedancji [155]

Fig. 10.10. Consecutive phases of destruction influence of corrosion environment on metal-non-metallic coating system and corresponding impedance curves [155]

Rys. 10.11. Elektryczny schemat zastępczy dla układu MPE z powłoką niemetaliczną i odpowiadający mu wykres impedancji. Znaczenie symboli: R_e – rezystancja roztworu, R_p – rezystancja porów, R_t – rezystancja przeniesienia ładunku, C_c – pojemność niespenetrowanej części powłoki, C_{wp} – pojemność warstwy podwójnej na granicy metal podłoża-roztwór elektrolitu (na dnie porów), σ_w – współczynnik Warburga charakteryzujący impedancję dyfuzji [155]

Fig. 10.11. Electric substitute scheme for MPE system with non-metallic coating and corresponding impedance plot. Notation: R_e – solution resistance, R_p – pore resistance, R_t – charge transfer resistance, C_c – conductance of non-penetrated part of coating, C_{wp} – capacity of double layer on the border of substrate metal-electrolyte solution (on the pore bottom), σ_w – Warburg coefficient characterizing the diffusion impedance [155]

Rys. 10.12. Elektryczny schemat zastępczy dla układu MPE z powłoką metaliczną i odpowiadający mu wykres impedancji. Oznaczenia jak na rys. 10.11 [155]

Fig. 10.12. Electric substitute scheme for MPE system with metallic coating and corresponding impedance plot. Notation the same as in Fig. 10.11 [155]

Rys. 10.13. Wpływ czasu ekspozycji próbki w roztworze 0,5M NaCl na widmo impedancji stali 1010 pokrytej powłoką polibutadienową [155]

Fig. 10.13. Effect of sample exposition time in 0.5M NaCl solution on impedance spectrum for 1010 steel coated with polybutadiene coating [155]

Rys. 10.14. Ważniejsze techniki badawcze/pomiarowe powierzchni: TEM (Transmission Electron Microscopy) elektronowa mikroskopia prześwietleniowa, SEM (Scanning Electron Microscopy) elektronowa mikroskopia skaningowa, FIM (Field Ion Microscopy) polowa mikroskopia jonowa, FEM (Field Emission Microscopy) polowa mikroskopia emisyjna, AFM (Atomic Force Microscopy) mikroskop sił atomowych, STM (Scanning Tunnelling Microscopy) mikroskopia tunelowa, HRSTEM (High Resolution STEM) mikroskopia tunelowa wysokiej rozdzielczości, XFM (X-ray Fluorescence Microscopy) rentgenowska mikroskopia fluorescencyjna, HEED (High Energy Electron Diffraction) dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów, SAXS (Small Angle X-ray Scattering) rentgenowskie rozpraszanie niskokątowe, SANS (Small Angle Neutron Scattering) rozpraszanie neutronowe niskokątowe, INS (Inelastic Neutron Scattering) rozpraszanie neutronowe nieelastyczne, ELS (Electron Loss Spectroscopy) spektroskopia z traconym elektronem, FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopia furierska w podczerwieni, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) rentgenowska spektroskopia absorpcyjna bliskokrawędziowa, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) rentgenowska rozszerzona spektroskopia absorpcyjna, IR (Infrared) spektroskopia w podczerwieni, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa, ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis) spektroskopia elektronowa z analizą chemiczną, AES (Auger Electron Spectroscopy) spektroskopia elektronowa Augera, XES (X-ray Emission Spectroscopy) rentgenowska spektroskopia emisyjna, EID (Electron Ion Desorption) spektroskopia desorpcyjna elektronowo-jonowa, wg [19]

Fig. 10.14. Available surface measurement techniques [19]

Rys. 10.15. Piki przy emisji elektronów w metodach SEM i AES w zależności od energii emitowanych elektronów [43]

Fig. 10.15. Electron emission peaks for primary, secondary, and Auger electrons [43]

Rys. 10.16. Schemat ugięcia elektronów w metodzie LEED

Fig. 10.16. Low-Energy Electron Diffraction schematic

Rys. 10.17. Spektroskopia elektronów Augera - widma emisyjne zbadane na powierzchni stali węglowej 1040 po elektropolerowaniu: linia ciągła - głębokość 10^{-9} m, linia punktowa - głębokość 5×10^{-8} m, wg [63, 66]

Fig. 10.17. Auger Electron Spectroscopy studied on 1040 carbon steel surface after ECP; solid line, depth 10^{-9} m, dotted line, depth 5×10^{-8} m, [63, 66]

Rys. 10.18. Spektroskopia elektronów Augera - zawartość pikowa głównych pierwiastków na powierzchni stali 1040 po elektropolerowaniu (głębokość 10^{-9} m), wg [63, 66]

Fig. 10.18. Auger Electron Spectroscopy; peak contents of main elements studied on 1040 carbon steel surface after ECP, depth 10^{-9} m, [63, 66]

Rys. 10.19. Schematyczne przedstawienie oddziaływania wiązki elektronów pierwotnych na powierzchnię próbki: A – elektrony Augera, B – wiązka elektronów pierwotnych, V_A – objętość, z której mogą być wyemitowane elektrony o energii E_A , V_X – objętość, z której emitowane są elektrony pod wpływem promieniowania rentgenowskiego, E_E – warstwa materiału podlegająca analizie w metodzie EDAX, [74]

Fig. 10.19. Action of primary beam electrons on specimen surface: A – Auger electrons, B – primary beam electrons, V_A – volume of which electrons of energy E_A may be emitted, V_X – volume of which electrons coming from X-ray radiation may be emitted, E_E – layer material of the order of microns penetrated by Energy Dispersive Analysis of X Rays EDAX, [74]

Rys. 10.20. Widmo XPS w zakresie Fe(2p) dla elektrody żelaznej po zanurzeniu w buforowym roztworze boranu przy $-0,4$ V/SEW, [za 19]

Fig. 10.20. XPS spectrum in the region of Fe(2p) for iron electrode maintained at -0.4 V/SHE, in borate buffer solution [after 19]

Rys. 10.21. Widmo ISS warstewki pasywnej na żelazie utworzonej w buforowym roztworze boranu przy $0,3$ V/SEW, [za 19]

Fig. 10.21. ISS spectrum of passive film on iron formed in borate buffer solution at 0.3 V/SHE [after 19]

Rys. 10.22. Zasada pracy skaningowego mikroskopu tunelowego STM): A - końcówka sondy - ostrze skanujące, B - badana próbka, [210]

Fig. 10.22. Principle of STM (Scanning Tunneling Microscope) operation: A – probe tip for scanning, B – examined sample [210]

Rys. 10.23. Zależność prądu tunelowego od odległości (wielkości szczeliny tunelowej), [210]

Fig. 10.23. Dependence of tunneling current on distance (size of tunnel gap), [210]

Rys. 10.24. Zasada skanowania powierzchni - układ stałoprądowy [210]

Fig. 10.24. Principle of surface scanning, direct current system, [210]

Rys. 10.25. Model trójfazowy: ośrodek 1 – roztwór elektrolitu, 2 – cienka homogeniczna warstewka o właściwościach izotropowych, 3 – gładkie podłoże

Fig. 10.25. Three-phase model: medium 1 – electrolyte solution, 2 – thin homogenous layer of isotropic properties, 3 – smooth substrate

Rys. 10.26. Odwzorowanie zależności pomiędzy Δ i ψ oraz n i k . Dielektryki, mające $k = 0$, znajdują się na głównej średnicy. Metale o wysokim przewodnictwie znajdują się

blisko obrzeża. Wykres podano dla $\phi = 70^\circ$, współczynnik załamania cieczy $n_1 = 1$, wg [9]

Fig. 10.26. Mapping/transformation of dependences between Δ and ψ , and n and k . Dielectrics of $k = 0$, are placed on main diameter. Metals of high conductivity are on the periphery. This plot is made for $\phi = 70^\circ$, fluid refractive index $n_1 = 1$, acc. to [9]

Rys. 10.27. Odbicie i absorpcja światła na granicy dwu faz

Fig. 10.27. Reflection absorption of light on the border of two phases

Rys. 10.28. Zasada działania elipsometru (a) zerującego, (b) z modulacją intensywności: S - źródło światła, P - polaryzator liniowy, Q - ćwiartkowy opóźniacz falowy, A - analityzator, D - detektor, wg [9]

Fig. 10.28. Principle of operation for (a) zeroing ellipsometer, and (b) intensity modulation ellipsometer: S – light source, P – linear polarizer, Q – quadrant wave retarder, A – analyser, D – detector [9]

Rys. 10.29. Zasada optyki geometrycznej (a) i uznane kąty padania promienia (b), [148]

Fig. 10.29. Principle of geometric optics (a) and recognized angles of radiation (b), [148]

Rys. 10.30. Zachowanie się światła padającego na powierzchnię: (a) odbicie zwierciadlane, (b) odbicie dyfuzyjne (c) typowe odbicie od powierzchni rzeczywistej, (d) rozproszenie światła na powierzchni chropowatej [208, 230]

Fig. 10.30. Behaviour of light incidence: (a) mirror reflection, (b) diffusive reflection, (c) typical reflection from a real surface, (d) light dispersion on rough surface [208, 230]

Rys. 10.31. Pomiar odbicia zwierciadlanego (a) i „zamglenia” (b), wg [16]

Fig. 10.31. Measurement of mirror reflection (a) and of haze (b) [16]

Rys. 10.32. Pomiar i ocena stopnia falistości (orange peel), wg [148]

Fig. 10.32. Measurement and evaluation of waviness (orange peel), [148]

TABLES

Tablica 2.1. Zestawienie wartości energii powierzchniowej dla wybranych metali [162, 211]

Table 2.1. Comparison of surface energy values for selected metals [162, 211]

Tablica 3.1. Skład roztworów i ich dane charakterystyczne, wg [76, 128]

Table 3.1. Solution compositions and their characteristics, acc. to [76, 128]

Tablica 3.2. Techniki inspekcyjne czystości powierzchni, wg [16]

Table 3.2. Inspection techniques for surface cleanness, acc. to [16]

Tablica 5.1. Potencjały elektrod wodorowej i tlenowej [18, 146]

Table 5.1. Potentials of hydrogen and oxygen electrodes [18, 146]

Tablica 5.2. Potencjały najczęściej stosowanych elektrod odniesienia [18, 146]

Table 5.2. Potentials of commonly used reference electrodes [18, 146]

Tablica 5.3. Charakterystyka elektrod odniesienia wg [1, 11, 12]

Table 5.3. Characteristics of reference electrodes, [1, 11, 12]

Tablica 5.4. Szereg elektrochemiczny/standardowe potencjały elektrodowe reakcji

Table 5.4. Electrochemical series/standard electrode potentials

Tablica 5.5. Porównanie potencjałów standardowych i korozyjnych różnych materiałów — szereg galwaniczny

Table 5.5. Galvanic series - comparison of standard and corrosion potentials of different materials (metals and alloys)

Tablica 5.6. Zalecane, dopuszczalne i niezalecane połączenia metali i stopów (kryterium 50 mV)

Table 5.6. Advisable, admissible and non-advisable joints of metals and alloys (criterion 50 mV)

Tablica 6.1. Potencjały ładunku zerowego i praca wyjścia elektronu [49, 50]

Table 6.1. Zero charge potentials E_z and electronic work function Φ [49, 50]

Tablica 6.2. Potencjały ładunku zerowego dla ładunku swobodnego i całkowitego [17]

Table 6.2. Zero charge potentials of free $E_{z(c=0)}$ and total $E_{z(Q=0)}$ charge [17]

Tablica 7.1. Stałe szybkości k^0 i współczynniki przejścia α , wg [146]

Table 7.1. Rate constants k^0 and transition coefficients α , acc. to [146]

Tablica 7.2. Stałe równania Tafela i prawdopodobny mechanizm wydzielania wodoru na różnych elektrodach dla jonu hydroniowego H_3O^+ jako cząstki reagującej, wg [146]

Table 7.2. Tafel equation constants and probable mechanism for hydrogen evolution on different electrodes for H_3O^+ ion as the reacting particle, acc. to [146]

Tablica 7.3. Wartości nadpotencjału dla reakcji elektrodowej wg równania Tafela $\eta = \beta \log i / i_o$, wg [205]

Table 7.3. Overpotentials η for electrode reaction acc. to Tafel equation $\eta = \beta \log i / i_o$ [205]

Tablica 7.4. Standardowe stałe szybkości k_s niektórych procesów elektrodowych [47]

Table 7.4. Standard constant rates k_s of some electrode processes [47]

Tablica 7.5. Wyniki badań chropowatości powierzchni 2D stali 316L [142]

Table 7.5. 2D surface roughness results obtained on 316L SS [142]

Tabl. 8.1. Stosunek objętości tlenku do objętości metalu wyjściowego V_{Ox}/V_M [177]

Table 8.1. Oxide volume to metal volume ratio V_{Ox}/V_M [177]

Tablica 8.2. Reakcje chemiczne i elektrochemiczne - klasyfikacja i przykłady, wg [188]

Table 8.2. Chemical and electrochemical reactions; classification and examples [188]

Tablica 8.3. Skład syntetycznej wody morskiej, wg [55, 122]

Table 8.3. Synthetic sea water composition [55, 122]

Tablica 8.4. Zawartość anionów* w wodzie morskiej w Bałtyku [122]

Table 8.4. Anions content* in Baltic sea water [122]

Tablica 8.5. Warstwy pasywne na metalach i stopach [128, 175]

Table 8.5. Passive layers on metals and alloys [128, 175]

Tablica 8.6. Skłonność do pasywacji ważniejszych metali w roztworze chlorku (napowietrzony 0,5M NaCl) w odniesieniu do energii wiązania i ciepła tworzenia ich tlenków na mol, wg [22]

Table 8.6. Passivation tendency of some important metals in chloride solution (aerated 0.5M NaCl) referred to joint energy and heat formation of their oxides per mole [22]

Tablica 8.7. Depasywacja jako funkcja rozpuszczalności [19]

Table 8.7. Depassivation as the function of solubility [19]

Tablica 9.1. Dane charakterystyczne ogniw i akumulatorów energii elektrycznej [19]

Table 9.1. Characteristics of cells and electric energy accumulators/storage cells [19]

Tablica 9.2. Gęstości energii wybranych ogniw pierwotnych, wg [224]

Table 9.2. Energy densities of selected primary cells [224]

Tablica 9.3. Firmy przodujące w badaniach nad zastosowaniem ogniw paliwowych [19, 116]

Table 9.3. Important companies conducting research on fuel cells use [19, 116]

Tablica 9.4. Potencjał energetyczny ogniw paliwowych, wg [19, 116]

Table 9.4. Energetic potential of fuel cells [19, 116]

Tablica 9.5. Rodzaje i zastosowanie ogniw paliwowych [19]

Table 9.5. Types and use of fuel cells use [19]

Tablica 10.1. Typowe metody elektrochemiczne w badaniach kinetyki procesu [19]

Table 10.1. Typical electrochemical methods used for kinetics study [19]

Tablica 10.2. Techniki in situ stosowane w badaniu powierzchni elektrod [19]

Table 10.2. In situ techniques used to study electrode surface [19]

ELEMENTS OF SURFACE ELECTROCHEMISTRY

A B S T R A C T

The basic text of *SURFACE ELECTROCHEMISTRY* was written in the years 1994 until 1996. Afterwards having been read and refereed by some of Polish Professors coming from chemistry and materials science departments, it was heavily improved. Having gathered opinions and views on the topics presented, the Author continued to introduce substantial changes intending to act as a base for interdisciplinary students and mature scientists.

Then there has been a ten-year break mainly due to the Author's rights problem. Only six books were printed in 1997 and the edition of the book was hinged. Whatsoever, printing the content that time would have introduced no change in the Author's position. The present edition was again improved and updated.

The purpose of this book is to provide a general introduction to the surface electrochemistry for students who have had no previous training in the field. Although the book is self-contained, a basic knowledge of the elements of chemistry, physics and materials science will assist the student to reach a full understanding of the subject-matter covered. Many properties of materials — for example, their stability or instability in context with other materials — cannot be explained adequately in terms of bulk properties. Much of this needed future knowledge is in the realm of surface science.

The concept of the book arose from a series of in-service training lectures on selected parts of materials science, surface engineering, corrosion and protection methods, as well as the fundamentals of surface electrochemistry. The planning for the material in the book has been influenced by the content of Volumes of *Electrochemistry* and *Surface Electrochemistry* by G. Kortüm, E. Gileadi, J.O'M Bockris, J. Koryta, and C. Tobias, and of corrosion science specifically by H. Uhlig and M. Pourbaix. The book has been partially refereed

in the first draft in 1995 and in the second one in 1997. Most of the recommendations, both the aural remarks concerning the Chapter on batteries and new sources of energy and specifically detailed written opinions have been taken into account, and the Author hopes to fit well with the expectations of potential readers as to the present edition. Nevertheless, the referees have helped to shape the book, and the majority of their suggestions were responded to by making corresponding changes in the text.

While the increasing sophistication of surface electrochemistry has important implications for professional chemists, physicists and electrochemists, its implications for materials engineering, electronics, tribology, and advanced engineering and technology are also significant. Many of the phenomena should be well understood before an important decision is to be taken in the planning processes, construction and design in the fields. Here the electrode/solution interface plays a substantial part.

The book consists of ten Chapters. It begins with the glossary and a list of symbols. Chapter one presents the subject of surface electrochemistry, putting stress on the issues important for the non-electrochemists. Chapter two is devoted to the surface thermodynamics. It comprises a model approach with the central equation for the thermodynamics. Chemical segregation and electronic properties of solid surfaces are discussed. In Chapter three, standard states in adsorption at interfaces are discussed. Second part of the Chapter 3 is devoted to the cleanliness of metal surfaces in industrial processes and the methods for their evaluation. Some important inspection techniques are also presented. Chapter four covers triboelectrochemistry and polaromicrotribology. It begins with the Rehbinder and Roscoe effects and then theoretical foundations of the triboelectrochemistry are given to complete with electrochemically induced friction in nano-scale. The direct measurements of some physical magnitudes are discussed, taking advantage of triboelectrochemistry. Here also the reference to the latest achievements in nanotribology with electrochemical control is given. Chapter five covers electrochemical potentials, Nernst equation, and the most commonly used reference electrodes. Then conventional and absolute potentials are discussed, to present the electrochemical and galvanic series at the end of the Chapter five.

Chapter six is concerned with the interphasial structure, models of interface and double layer, and the problems covering electrocapillary curve and the potential of zero charge, together with experimental methods. Chapter seven discusses fundamentals of electrode processes, polarization curves and electrodes, hydrogen electrode processes and basic electrode kinetics. Also one

of important anodic processes, that is electropolishing, has been included to the Chapter. Specifically, solutions for electropolishing, polarisation characteristics, and electrochemical changes in the process are presented. Chapter eight describes many of the electrochemical aspects of the stability of materials. The Chapter starts with characteristics of corrosion destruction, the ways and methods of metal surface destruction, criteria and types of corrosion with some basic thermodynamic (Pourbaix) and kinetic (Evans-Hoar) diagrams. Then the summary polarisation curve for electrochemical corrosion is discussed to come to the catalytic mechanism of the dissolution of iron. Next the electrochemical protection methods are given. Passivation methods and a conventional passivity series are also presented. Three-electrode corrosion study method is given, together with some examples of corrosive behaviour of PVD-obtained films. Nature of the passive film, impedance variation during passivation, transpassive dissolution and the mechanism of depassivation are treated on the consecutive pages of the book. Inhibitors and the mechanisms of corrosion decrease and/or halt are also presented. At the end of the Chapter 8, some electrochemically related aspects of hydrogen in metals are included. Biocorrosion is the last part of the Chapter. Chapter nine comprises electrochemical conversion and storage of energy. At the beginning, there are some notes on the energy storage and batteries. The material included comprises knowledge on the traditional lead battery that is reviewed in details. Then the photovoltaic cells both on liquid electrolyte and solid photocells, are discussed. The multielectrode array of panels in cell for the photosplitting of water to hydrogen and oxygen without an external bias is given. Here the role of TiO_2 is also presented. Then, the electrochemical fuel cells are discussed, with a wide introduction to the subject. It has been considered the fuel cell as the 19th century invention, the 20th century high technology development, and the 21st century electrochemical power plant for power generation, transportation, and other applications. Types and prospective use of fuel cells are given.

Chapter ten is devoted to the contemporary study techniques of surfaces and interfaces. It includes description of power sources, measurement techniques, rotating disk electrode studies, electrochemical spectra, the use of flow channel and microelectrodes, and the use of nanoindenter. Then typical microscopic and spectroscopic study methods are presented, both for use *ex situ* and *in situ*. The principle of using STM (scanning tunnelling microscopy) for electrochemical applications is presented, followed by some basic knowledge on the ellipsometry. The Chapter 10 concludes some general principles on geometric optics and the measurement of surface gloss, taking into account the TIS (total integrated

scatter). The literature is placed at the end of the book, and then the historical feature on surface electrochemistry is added. This Abstract in English ends the book.

Finally, the author would like to express the hope that the book will help to establish surface electrochemistry as a discipline expected and needed for students who are non-electrochemists to better know and understand many surface/interface aspects of the real world.

In conclusion I wish to express my appreciation to those Professors whose comments and criticisms have been of great value to me in writing this book.