

Korróziós inhibitorok hatékonyságának vizsgálata

Elmélet : P.W. Atkins: Fizikai kémia I.10, III, 30 fejezet (249–252, 256–269, 275–277) oldal.

Amióta az ember fémeszközöket használ, állandó harcban áll a természettel. A nagy mennyiségű anyag, energia és munka ráfordításával előállított fémeszközök nagy része — megfelelő kezelés nélkül — a természet hívó szavának engedelmességgel visszatér természetes állapotába, vagyis korrodálódik.

A NACE (National Association of Corrosion Engineers) megfogalmazása szerint a korrózió "egy tárgy, rendszerint egy fém tönkremenetele a környezettel való kölcsönhatása miatt". Az ISO (International Organization for Standardization) javaslata szerint "a korrózió fizikai-kémiai kölcsönhatás a fémtárgy és a környezete között, amelynek révén a fémtárgy tulajdonságai megváltoznak. Ez a kölcsönhatás a fémtárgy részleges vagy teljes tönkremeneteléhez vezethet". Tágabb értelemben a korrózió nemcsak fémből, hanem más anyagból — betonból, műanyagból — készült tárgyak környezeti hatások miatt bekövetkező károsodását is jelenti.

Látható, hogy a definíciók a korrózió negatív hatását emelik ki, ami nem meglepő, figyelembe véve, hogy egyes becslések szerint évente a világ fémtermelésének körülbelül 1/4-e megy veszendőbe. A közvetlen károk (a fémtárgyak időszakos vagy végleges használhatatlanná válása illetve az ennek következtében felmerülő anyag-, energia- és munkaigény) mellett a közvetett károk nagysága szinte felmérhetetlen. Néhány kilyukadt vegyszeres tartály javítása csak egy újabb tétel egy vállalat kiadásai között, míg a tartályokból kiszabadult vegyi anyagok által a környezetben okozott kár pénzben sokszor ki sem fejezhető.

Közismert, hogy a savas elektrolitok a legagresszívabb korróziós közegek közé tartoznak. A legtöbb fém korróziójának sebessége savas közegben igen nagy, különösen akkor, ha a fém felületén nem alakul ki valamilyen védőréteg a fém és a korróziós közeg közötti kölcsönhatás folytán keletkező korróziós termékekből. A technikailag legelterjedtebb szénacélok ezen fémek közé tartoznak.

A legtöbb iparágban használnak savakat valamilyen technológiai folyamatban, például fémek maratására, hőcserélők tisztítására, kőolajtermelő kutak aktiválására stb. Sok esetben a technológiai folyamat során képződik sav, például hidrolízis révén. Miközben kihasználjuk a savas közeg előnyeit, gondoskodni kell a korrozív hatás megszüntetéséről vagy csökkentéséről.

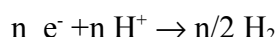
A fémek korrózióját többféle módon is megszüntethetjük. Valamilyen védőbevonat alkalmazásával fizikailag lehetetlenné tehetjük a fém és a korrozív közeg érintkezését, ez azonban a védőbevonat megsérülésekor a fém vagy a bevonat használhatatlanná válásához vezethet. Elektrokémiai módszerekkel — anódos vagy katódos védelemmel — termodinamikailag vagy kinetikailag gátolhatjuk a korrózió végbemenetelét. Ezen módszerek hátránya az energiaigény. Amennyiben nem törekszünk a korrózió teljes megszüntetésére, megfelelő módszerek alkalmazása esetén minimális ráfordítással kiváló eredményeket érhetünk el. Ilyen módszer a korróziós inhibitorok alkalmazása.

A korróziós inhibitorok a korrozív közegbe keverve már nagyon kis koncentráció esetén is jelentősen lecsökkenthetik a korróziós folyamatok sebességét anélkül, hogy a közeg agresszivitását jelentősen megváltoztatnák. A korróziós inhibitorok többsége szerves vegyület, de akadnak közöttük szervetlen anyagok is.

A korróziós inhibitorok alkalmazásának, fejlesztésének alapvető követelménye az inhibitor hatásmechanizmusának ismerete. Mivel az inhibitorok a korrózió alapját képező

elektrokémiai folyamatok kinetikáját változtatják meg, hatásmechanizmusukat akkor tárhatjuk fel, ha megismerjük az elektrokémia törvényszerűségeit inhibitorok jelenlétében és molekuláris szintű hatásukat a korróziós folyamatokra. E két alapvető feladat megoldásával foglalkozik lényegében az inhibitoros korrózióvédelem tudományága.

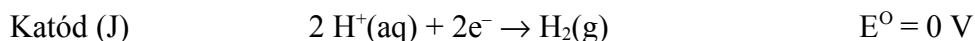
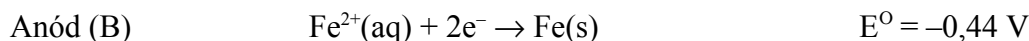
A fémek korróziója elektrolitoldatokban az esetek többségében lényegét tekintve elektrokémiai folyamat. Bármely elektrokémiai korrózió sebessége alapján véve két, a fém felületén végbemenő kapcsolt reakció sebességétől függ. Az egyik az anódos reakció, amelyben a fématomok ionos formában kilépnek a fémrácsból és elektronok hátrahagyásával átlépnek az oldatba, a másik a katódos reakció, amelyben egy redukálható komponens (pl. oxigénmentes, savas közegben a H^+ -ion) felveszi az anódos reakcióban keletkezett elektronokat:



Az inhibitorok azáltal képesek megváltoztatni a korrózió sebességét, hogy módosítják a korrózió anódos, katódos vagy mindkét részfolyamatának sebességét. Ezt a körülményt figyelembe véve Evans az inhibitorok három csoportját különböztette meg: anódos, katódos és vegyes inhibitorokat.

Savas elektrolitokban elsősorban a szerves inhibitorokat alkalmazzák. A szerves inhibitorok hatásmechanizmusában nagy jelentősége van az adszorpciónak és annak, hogy ez milyen hatással van a katódos reakcióra. Savas elektrolitokban ugyanis jelentősen csökkenthető az oldódás sebessége, ha lecsökkentjük a hidrogénionok vagy más depolarizátorok redukációjának sebességét. Gyakran megfigyelhető azonban, hogy egyes inhibitorok hatnak az anódos reakcióra is.

A vas oxigénmentes savas közegben végbemenő korróziója során lejátszódó két félreakció

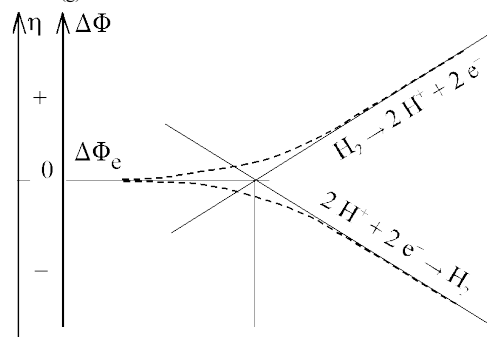


Bruttó (J–B) $Fe_{(s)} + 2 H^+(aq) \rightarrow Fe^{2+} + H_{2(g)}$
 egy –egy cellareakcióként fogható fel. Az ezekre felírható Butler – Volmer (Erdey–Gruz – Volmer) egyenletek, például oxigénmentes, savas közegben a hidrogén redukációjára :

$$j = j_0 \left\{ e^{(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\eta} - e^{-\alpha\frac{zF}{RT}\eta} \right\}$$

$$j' = j_0' \left\{ e^{(1-\alpha')\frac{z'F}{RT}\eta} - e^{-\alpha'\frac{z'F}{RT}\eta} \right\} \quad (1).$$

A korróziós folyamatban egyensúlyi állapotról nem beszélhetünk, mivel maradandó változás — nevezetesen a fém oldódása és pl. a hidrogénionok



1. ábra. Egyensúlyi folyamat polarizációs görbéje

redukciója — játszódik le és ez megfelelő körülmények között az időben állandó, stacionárius potenciál kialakulását eredményezi. Ezt nevezzük *korróziós potenciálnak* ($\Delta\Phi_{korr}$), ami ha elég távol van mindkét elektród egyensúlyi potenciáljától ($\Delta\Phi_e$), akkor a fém redukciója és a H₂ oxidációja elhanyagolhatóvá válik, ezért :

$$j_a = j_0 e^{(1-\alpha) \frac{zF}{RT} (\Delta\Phi_{korr} - \Delta\Phi_e)}$$

$$j_k = j_0' e^{-\alpha' \frac{zF}{RT} (\Delta\Phi_{korr} - \Delta\Phi_e)}$$
(2)

Ha a reakciók azonos felületeken játszódnak le, akkor a korróziós potenciálon kialakuló áramsűrűségekre igaz:

$$j_a = -j_k = j_{korr} \quad (3)$$

Ha az elektródokat polarizáljuk ($E = \Delta\Phi - \Delta\Phi_{korr}$ potenciálra), akkor az 1. egyenlethez hasonló összefüggés vezethető le a mért áramra:

$$j = j_{korr} \left\{ e^{(1-\alpha) \frac{zF}{RT} E} - e^{-\alpha' \frac{zF}{RT} E} \right\} \quad 4$$

Nagy anódos polarizáció esetén a katódos áram nagyon kicsi, így a második exponenciális tag elhanyagolhatóvá válik. Tízalapú logaritmusra áttérve az állandókat összevonva a Tafel által a hidrogén túlfeszültség vizsgálatokor megállapított összefüggéshez jutunk :

$$E = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln j_{korr} + \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln j = a_a + b_a \lg j$$

Az előbbiekhöz hasonlóan a katódos Tafel–meredekséget (b_k) pedig az anódos tag elhanyagolásával határozhatjuk meg:

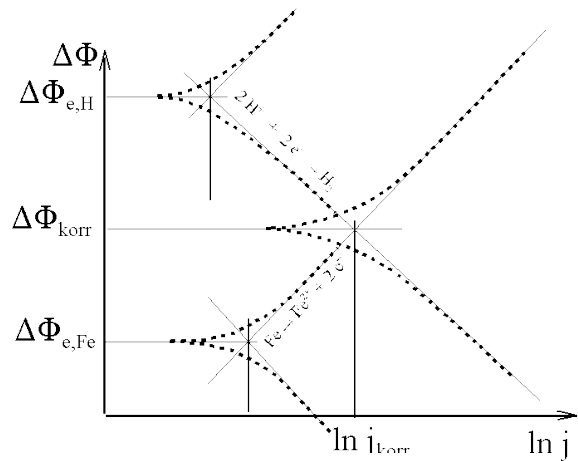
Az $E - \lg j$ görbéklineáris szakaszainak meredekségei (*Tafel–egyenesek*) a b_a -t, illetve a b_k -t szolgáltatják.

$$E = \frac{RT}{\alpha z' F} \ln j_{korr} + \frac{RT}{\alpha' z' F} \ln |j| = a_a' + b_a' \lg |j|$$

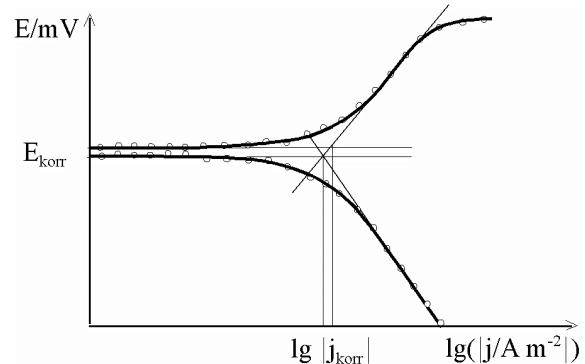
Ha a Tafel–egyeneseket extrapoláljuk a korróziós potenciálra, akkor a korróziós áram kiszámítható az előző két összefüggés alapján. Ha:

$$E=0; \text{ akkor } j=j_{korr} \quad (7)$$

Deriváljuk a polarizációs áramra vonatkozó egyenletet E szerint:



2. ábra. Korróziós folyamat polarizációs görbéje



3. ábra. Mért polarizációs görbe.

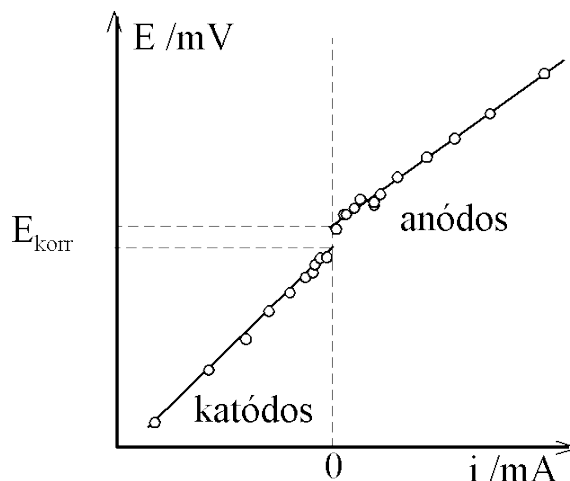
$$\frac{\partial j}{\partial E} = j_{korr} \left\{ (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} e^{(1-\alpha) \frac{zF}{RT} E} + \alpha' \frac{z'F}{RT} e^{-\alpha' \frac{z'F}{RT} E} \right\}$$

Ennek az értéke az $E = 0$ helyen az ún. polarizációs ellenállás:

$$\left. \frac{\partial j}{\partial E} \right|_{E=0} = j_{korr} \left\{ (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} + \alpha' \frac{z'F}{RT} \right\} = \frac{1}{Rp}$$

Amit a Tafel meredekségekkel is felírhatunk és akkor a következő, Stern–Geary által javasolt egyenletet kapjuk:

$$Rp = \frac{1}{j_{korr}} \frac{b_a b_k}{2.303(b_a + b_k)}$$



4. ábra. Polarizációs ellenállás görbe.

Amiből a korróziós áramsűrűség szintén kiszámítható a polarizációs görbék felvétele után.

Mivel ugyanazon az elektród felületen játszódnak le az oxidációs és redukciós folyamatok, ezért $\alpha' \sim \alpha$, de a $z' = z$ feltétel nem biztos, hogy teljesül.

Ahhoz, hogy az elektródon egy folyamat valamilyen irányban mérhető sebességgel menjen végbe, az elektródpotenciálnak el kell térnie a nyugalmi értéktől, polarizálni kell. A polarizációs görbék felvételéhez külső áramforrást használunk és ennek segítségével polarizáljuk az elektródot, miközben mérjük a potenciálját egy másik, összehasonlítható elektródhoz viszonyítva, ami általában egy nehezen polarizálható, másodfajú elektród. Ahhoz, hogy az elektrolitoldatban az ohmikus potenciálesést a minimálisra csökkentsük, a referenselektrodot Luggin–kapillárisba helyezük, aminek vége a munkaelektrod közvetlen közelében van. A polarizáció megvalósításához egy segédelektrodra (ellenelektrodra) is szükség van, ez általában egy indifferens (pl. platina) elektród.

A polarizációs görbéket sztatikus körülmények között szokás felvenni, ez azt jelenti, hogy megvárjuk amíg a polarizáció hatására stacionárius állapot alakul ki a rendszerben. Ha a potenciált tartjuk állandó értéken, akkor potenciosztatikus mérésről, ha az áramot, akkor galvanosztatikussal mérésről beszélünk. A megfelelő vezérlést potenciosztáttal illetve galvanosztáttal végezzük. A potenciosztát állandó értékű polarizációt biztosít a referens elektródhoz viszonyítva. A műszer legtöbbször úgy van kialakítva, hogy galvanosztátként is használható, ekkor állandó erősségű áramot kényszerít át a munka és a segédelektrod között.

Korróziós inhibitorok

Azon anyagokat, amelyeket kis mennyiségben a korrozív közegbe adagolva csökkentik a fém korróziójának sebességét, korróziós inhibitoroknak nevezzük.

Az inhibitorok hatásosságát a százalékos védőképességgel ($I\%$) szokás kifejezni, amelyet az alábbi összefüggéssel definiálunk:

$$I\% = \frac{j_{korr} - j_{korr,I}}{j_{korr}} 100$$

ahol j_{korr} és $j_{korr,I}$ az adott közegben mért korróziós áramsűrűség inhibitor nélkül és inhibitor jelenlétében.

Inhibitorhatást egymástól lényegesen eltérő típusú és sajátságú anyagok is kifejthetnek, és ennek megfelelően az inhibitorhatás mechanizmusa is igen változatos lehet.

Az inhibitorok legjelentősebb csoportját az ún. adszorpciós inhibitorok képezik. Ezek általában nitrogén, kén, oxigén tartalmú szerves vegyületek, amelyek azáltal fejtik ki hatásukat, hogy adszorpciójuk következtében blokkolják a fémfelület aktív helyeit és így gátolják az anódos vagy a katódos, esetleg mindkét folyamat lejátszódását.

A korróziós inhibitorok egy másik jelentős csoportjánál a védőhatás azzal értelmezhető, hogy azok a felületen védőfilmet (pl. polimerfilm) képeznek, amely csökkenti, vagy meggátolja az agresszív közegnek a fémfelülethez való jutását.

A semlegeshez közeli pH-jú vizes oldatokban gyakran alkalmaznak olyan inhibitorokat, amelyek a védendő fém passziválódását eredményezik (pl. kromátok, nitritek, stb.).

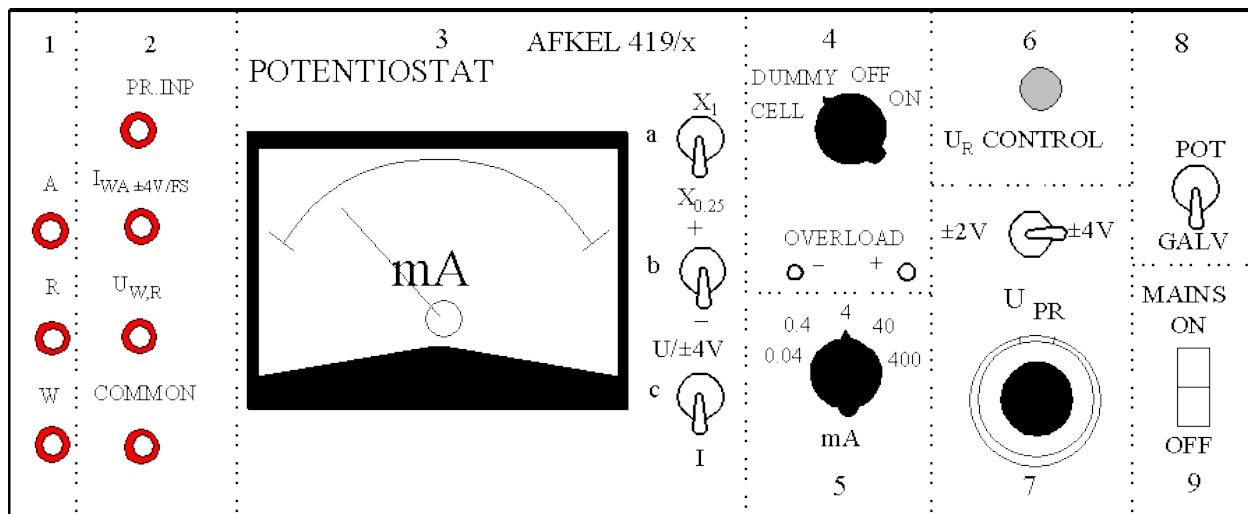
Az inhibitorok a korrózió részfolyamataira gyakorolt hatásuk folytán megváltoztatják a polarizációs görbék menetét. Ezt a tényt felhasználhatjuk az inhibitor hatékonyságának elektrokémiai polarizációs módszerrel történő gyors meghatározására.

Az egyes inhibitorok típusuktól, hatásmechanizmusuktól függően eltérő módon befolyásolják az áram – feszültség (polarizációs) görbék lefutását. A vizsgálatok, ill. az értékelés szempontjából azok az esetek a kedvezőbbek, amikor inhibitor jelenlétében is érvényes a Tafel-egyenlet, vagyis legalább az egyik részfolyamatban az átlépési reakció a sebességmeghatározó.

A gyakorlat kivitelezése

Az inhibitorok tanulmányozásához a polarizációs görbéket galvanosztikus körülmények között vesszük fel savas közegben. A polarizációt a potenciosztát galvanosztikus üzemmódjában valósítjuk meg, amely a vizsgálandó (W) és a segédelektrod (A) között átfolyó áramot automatikusan állandó értéken tartja.

A potenciosztát vezérlését (az áramerősség kívánt értékre történő beállítását, ill. változtatását), a mért (analóg–digitál átalakítóval digitalizált) potenciál- áram értékpárok gyűjtését és az adatok feldolgozását személyi számítógépre írt program segítségével végezzük.



5. ábra. Az EF 419 potenciosztát előlapja

Az ábra jelölései:

- 1 Csatlakozóhelyek az elektródák bekötéséhez.
- 2 Csatlakozás külső mérőműszerekhez, pl. AD–DA átalakítóhoz.
- 3 Kijelző műszer az
 - a méréshatárváltó,
 - b előjelváltó
 - c áram–feszültségváltó kapcsolóval.
- 4 Műszer üzemmód kapcsoló.
- 5 Árammérő méréshatárváltója.
- 6 Kézi programfeszültség–beállító potenciométer a határérték kapcsolóval
- 7 A cella bekötésének ellenőrzésére szolgáló nyomógomb.
- 8 Potenciosztát – galvanosztát átkapcsoló.
- 9 Hálózati kapcsoló.

A műszeren található egy nyomógomb (7: $U_R CONTROL$), ennek segítségével azt ellenőrizhetjük, hogy a munka- és referenciaelektród áramkörében van-e szakadás. A potenciosztátnak három üzemmódja van, az egyik a *DUMMY CELL*, amikor a műszerbe épített elektronikus műcella helyettesíti a vizsgált elektrokémiai mérőcellát. Ebben az üzemmódban lehetőség van a pontos vezérlőfeszültség beállítására a cella túlterhelése nélkül. Az *OFF* állásban a segédelektrodát ki van kapcsolva az áramkörből, ilyenkor a cella gyakorlatilag árammentes állapotban van, ebben az állásban mérhető meg a nyugalmi potenciál. A cella polarizációját *ON* állásban kell végezni, ekkor mindhárom elektród rá van kötve a műszer vezérlőáramkörére. A referenciaelektród anódként van bekötve, így a mért elektromotoros erő negatív előjelű lesz a mérések többségében.

Mérés

A mérőcella előkészítése

Az inhibitor hatékonyságának megállapításához két mérést kell végezni; az elsőt az inhibitor tartalmú oldatban, a másodikat alapoldatban végezzük el.

A mérésekhez először 250 cm^3 , adott összetételű oldatot készítünk. Alapoldatként HCl-oldatot használunk (3-10%; 1-2M), amelyből a megfelelő koncentrációjú 100 cm^3 térfogatú ($1-30\text{ mmol dm}^{-3}$) inhibitor tartalmazó oldatot is elkészítjük. Az inhibitor bemérését célszerű tömegméréssel végezni. A gyakorlatvezető által megadott fémmintát előkészítjük; felületét nedves, vízálló csiszolópapírral fényesre csiszoljuk, tolmérővel megmérjük geometriai méreteit, amiből a felületét kiszámoljuk. Acetonnal zsírtalanítjuk és aktiválás céljából 30 másodpercre kb. 18%-os (1:1 arányú) sósavoldatba mártjuk, desztillált vízzel leöblítjük és az elektródot a cellába helyezzük.

A cellába és a Luggin-kapillárisba beletöltjük az elektrolitoldatot. Az összehasonlító elektródot, — ami célszerűen telített, vagy 1M kalomelelektrod — jól záróan a Luggin-kapillárisba illesztjük, ügyelve arra, hogy az oldat ne folyjon ki és a kapillárisban ne legyen légbuborék.

A platina ellenelektrod behelyezése után az elektródokat a potenciosztát megfelelő kivezetéseihez csatlakoztatjuk:

W munkaelektrod, a vizsgálandó fémminta,

R referenselektrod,

A (C) segédelektrod.

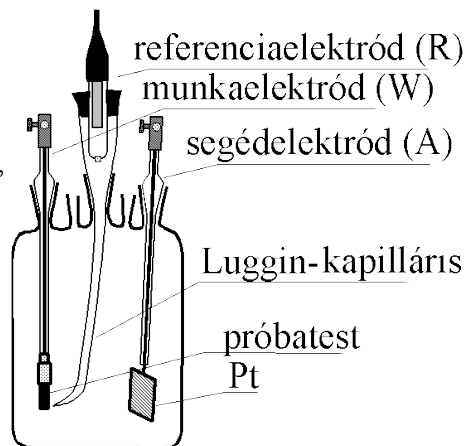
A készülék bekapcsolása:

- Feszültség alá helyezzük a hálózati elosztót és bekapcsoljuk.
- A potenciosztátot bekapcsolás előtt ellenőrizzük DUMMY állásba állítjuk; főkapcsolóját "ON" állásba kapcsolva a mérőberendezést üzembe helyezzük.

A készülékek bekapcsolása után az üzemmódkapcsoló *OFF* állásában a *U_RCONTROL* gomb lenyomásával ellenőrizzük, hogy a cella szakadásmentes-e. A nyugalmi potenciálnak számottevően nem szabad változni a gomb benyomásakor! Ha 30 mV-nál nagyobb eltérést tapasztalunk a mérőműszeren a gomb nyomva tartásakor a nyugalmi állapothoz képest, akkor az elektródák nincsenek rendesen bekötve, a munkaelektrod és a referenciaelektrod között szakadt az áramkör, újra át kell vizsgálni a csatlakozásokat és a Luggin-kapilláris feltöltését.

1. Nyugalmi potenciál mérés.

A potenciosztátot *OFF* állásba kapcsoljuk a nyugalmi (korróziós) potenciál méréséhez. Ha a nyugalmi potenciál változása már elhanyagolható (az elektródnak a cellába történt behelyezését követően kb. 10-20 perc után), leolvassuk a mért potenciál értékét és feljegyezzük a



6. ábra. Mérőcella

jegyzőkönyvbe. Utána a potenciosztátot kapcsoljuk *GALV.* galvanosztát, az üzemmódkapcsolót pedig *ON* állásba.

2. Katódos polarizáció

A méréshez állítsuk be a következő polarizációs áramokat, attól függően, hogy dekádonként (nagyságrendenként) hány mérést kér az oktató:

Mérés dekádonként	5	8	10
1	1.00	1.00	1.00
2	1.58	1.33	1.26
3	2.51	1.78	1.58
4	3.98	2.37	2.00
5	6.31	3.16	2.51
6	10.00	4.22	3.16
7		5.62	3.98
8		7.50	5.01
9		10.00	6.31
10			7.94
11			10.00

Mivel a mérést több nagyságrendben kell elvégezni értelemszerűen a következő nagyságrendben a megadott érték 10-szerese (100-szorosa, stb.) lesz a beállítandó áramérték

Nagyságrend váltáskor (árammérő mérés határ) a galvanosztátot váltsuk át *DUMMY* állásba, vagy a váltás előtt állítsuk be a körülbelüli következő áramértéket! Ne felejtsek el visszaváltani a *SZTÁT*-ot *ON* állásba, a pontos áramérték beállításához. A polarizációt addig folytassuk, míg a potenciál a nyugalmi értéktől kb. 300 mV-al különbözik.

Mindig várjuk meg a stacioner állapot kialakulását, azaz legalább 3 perc várakozás után olvassuk le a potenciál értékeket a mérőműszerről.

3. Nyugalmi potenciál mérés.

A katódos polarizáció után újabb, max. fél órás nyugalmi potenciál mérés következik, ehhez ugyancsak *OFF* állásba kell kapcsolnunk a potenciosztátot.

4. Anódos polarizáció

20-30 percnyi nyugalmi potenciál mérés után az anódos polarizációt ismét *ON* állásban végezzük el, hasonlóan a katódos polarizációhoz.

A méréseket az inhibitor nélküli oldatban is hasonló módon végezzük el

Kiértékelés

A gyakorlat elvégzése közben, vagy utána meg kell határozni:

- az oldatok összetételét a bemérések/titrálás alapján,
- a korróziós (nyugalmi) potenciált és a polarizációs ellenállást,
- a katódos és anódos Tafel meredekségeket,
- a korróziós áramsűrűségeket
- és az inhibitor hatékonyságát

1. A korróziós potenciál (E_{korr}) meghatározásához a katódos illetve anódos polarizációs görbe kezdeti szakaszát rajzoljuk fel (E -i grafikon) lineáris léptékekben (max. "50 mV polarizáció). A kapott egyenes meredeksége a polarizációs ellenállás R_p , a tengelymetszet a korróziós potenciál, amit át kell számítani a standard hidrogénelektrod potenciáljára!

2. A Tafel meredekség (b_c , b_a) számításához az $E-\lg(i)$ vagy $E-\ln(i)$ görbe meredekségét határozzuk meg.

3.a. A korróziós áram (i_{korr}) értékeit először a Tafel-egyenesek és a korróziós potenciálok metszéspontjából számoljuk ki, majd a felület ismeretében meghatározzuk a korróziós áramsűrűségeket (j_{korr}) is.

3.b. A korróziós áramsűrűséget (j_{korr}), meghatározzuk a polarizációs ellenállásokból is.

4. A korróziósebességet megadjuk mm/év, illetve $\text{g/m}^2/\text{év}$ mértékegységben is!
($M_r=55,85$; $\rho=7,85\text{g/cm}^3$)

5. Az inhibitor hatékonyságát a korróziós áramsűrűségek felhasználásával számítjuk ki.

Táblázatosan adjuk meg az eredményeket a sósavas alapoldatra és az inhibítort tartalmazó oldatra is: