

6. A korrózió és a korróziós inhibitorok vizsgálata

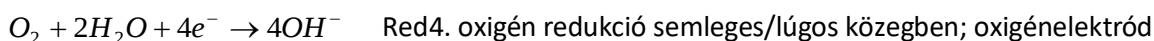
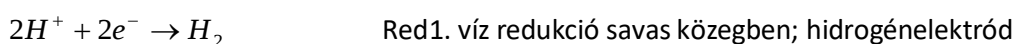
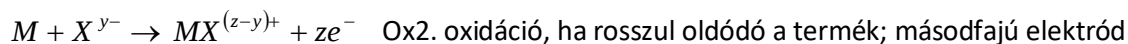
A NACE (National Association of Corrosion Engineers, USA) megfogalmazása szerint a korrózió "egy tárgy, rendszerint egy fém tönkremenetele a környezettel való kölcsönhatása miatt". Az ISO (International Organization for Standardization) javaslata szerint: "A korrózió fizikai-kémiai kölcsönhatás a fémtárgy és a környezete között, amelynek révén a fémtárgy tulajdonságai megváltoznak. Ez a kölcsönhatás a fémtárgy részleges vagy teljes tönkremeneteléhez vezethet." 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.

A fémek korrózióját többféle módon is megszüntethetjük. Valamilyen védőbevonat (pl. festék) 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 — kinetikailag vagy termodinamikailag 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 (inkább passzívátoroknak hívjuk ezeket). 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.

1. Elméleti bevezető

1.1. Az elektrokémiai korrózió termodinamikai alapjai

A fémek oxidációja a korróziós folyamat. Termodinamikailag a legtöbb fém oxidált formában stabil közönséges körülmények között. Az oxidáció mindig együtt jár egy redukcióval, s a korrózióknál közönséges esetben (ha más, könnyebben redukálható anyag nincs jelen) ez a redukciós folyamat a molekuláris oxigén vagy a víz redukciója.



Az elektrokémiai korrózió termodinamikailag lehetséges, ha az

Ox1-Ox3 és Red1-Red4 folyamatokból bármiféle kombinációban összeállítható (kialakulhat) egy olyan rendszer, amelyben:

$$\sum \nu_i \mu_i = \Delta G < 0$$

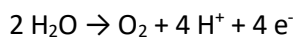
ahol ν_i az i-edik komponens sztöchiometria együtthatója, μ_i az i-edik komponens kémiai potenciálja, ΔG a reakció szabadentalpia. Elektrokémiailag ezt jelenti, hogy a cellareakció potenciálja (E_{cell}),

$$E_{\text{cell}} = -\frac{\Delta G}{zF} > 0, \text{ azaz galvánscella alakítható ki az oxidációs és redukciós részfolyamatokból. (F a}$$

Faraday-állandó, moláris elemi töltés, 96485 C/mol)

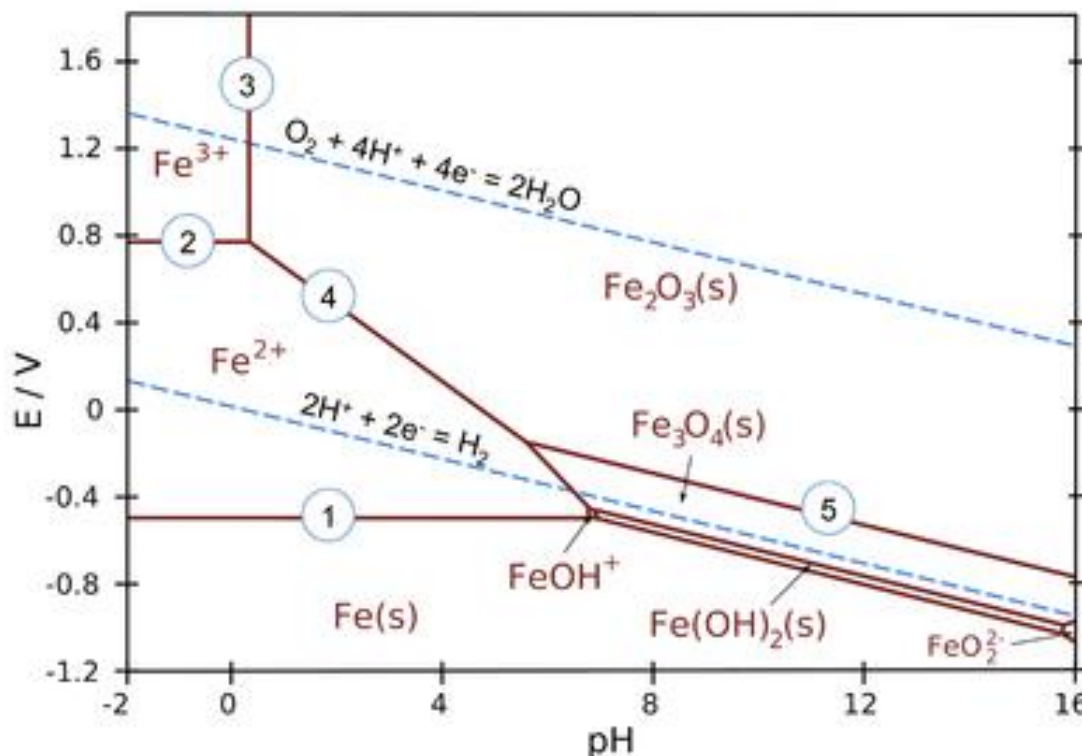
A korrózió termodinamikai lehetőségét legszemléletesebben az ún. Pourbaix-diagramok segítségével adhatjuk meg (kiejtése kb. purbé). Ezek a diagramok az elektródpotenciál és a vizes közeg savasságának, pH-jának függvényében a lehetséges stabil komponenseket és fázisokat mutatják adott összetételnél. Az alábbi, egyszerűsített 1. ábrán pl. a határoló vonalak standard állapotoknak felelnek meg, azaz, amikor az egyes komponensek aktivitása egy, illetve a gázkomponensek nyomása a standard nyomás, 1 atm (ma már inkább 1 bar).

A vas Pourbaix-diagramja látható az 1. ábrán a vizes közeg stabilitási határait jelző hidrogén és oxigén vonallal. Az oxigénvonalnál nagyobb potenciálokon a víz oxidációja történhet:



(Ennél kisebb potenciálokon a molekuláris oxigén redukciója: $O_2 + 4 H^{+} + 4 e^{-} \rightarrow 2 H_2O$)

A hidrogénvonalnál kisebb potenciálokön a víz redukciója történhet: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 (Ennél nagyobb potenciálokön a molekuláris hidrogén oxidációja: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)
 Limitálva ezzel a lehetséges stabil fázisok számát.



1. ábra A Fe Pourbaix-diagramja. A potenciálok a Standard Hidrogén Elektróddal (SHE) szemben megadott értékek.

A diagramon jól látszik, hogy a fém vas bármilyen pH-nál a hidrogénvonal alatt van, azaz oxigén (levegő) jelenléte nélkül sem stabil fázis, spontán módon oldódhat. Savas-semleges közegben Fe^{2+} ionként, $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$, ill. lúgos közegben vas(II)-hidroxidként, $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2$. A valóságban ennél kedvezőbb a helyzet azért, hogy a vas(II)-hidroxid oxigén jelenlétében vas(III)-oxiddá (Fe_2O_3) alakulhat, ami egy többé-kevésbé zárt védőréteget képezve rátapad a vas felületére, s ezáltal a víz bejutását gátolva a vas további oldódását jelentősen lelassíthatja. Sajnos a másik oldal is igaz, a savas, semleges közegben képződő Fe^{2+} -iont az oxigén Fe^{3+} -ionná oxidálja, ami viszont katalizátora a Fe további oxidációjának.

1.2. A korrózió vizsgálatának kinetikai alapjai

1.2.1. Elektrokémiai alapfogalmak

Egy elektronvezető (pl. fém)-ionvezető (pl. egy elektrolit oldat) fázishatáron (elektródon) a legegyszerűbb esetben is töltés szeparáció történhet, elektron, ill. ion felhalmozódás alakulhat ki a két fázis határán (2. ábra).

Ekkor a fázishatár úgy viselkedik, mint egy kondenzátor, s a kapacitásával (C) jellemezhető. Ha az ionvezető fázisban van olyan anyag, amely elektron leadására vagy felvételére képes adott fázishatár potenciál különbség esetén, akkor lehetséges a töltések átjutása is, töltésátviteli, ún. Faraday-folyamat történhet (3. ábra). A

töltésátviteli folyamat több részlépésre osztható,

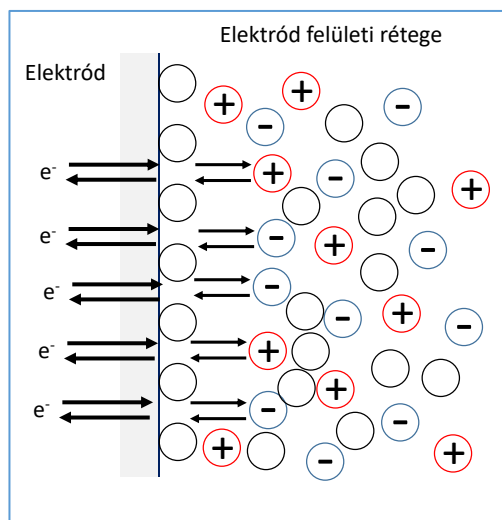
kinetikailag (általában) összetett. Szükséges a reagáló

anyag felületre jutása (anyagtranszport, azaz konvekció,

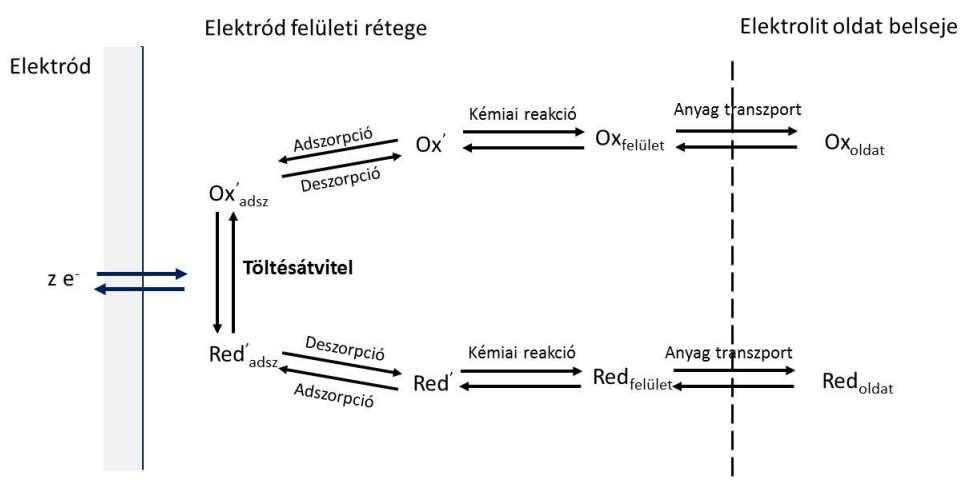
migráció vagy diffúzió), lehetséges köztes kémiai átalakulás (pl. protonálódás, deprotonálódás,

ligandumcsere, bármely más kémiai reakció), a felületre történő megkötődés (adszorpció), illetve a

töltésátviteli reakció után mindezek fordítva.



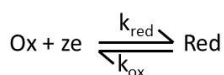
2. ábra Ideálisan polarizálható elektród. Az üres körök az oldószer molekulákat reprezentálják.



3. ábra Töltésátviteli folyamat lehetséges részlépései

Ahogy az összetett heterogén kinetikai folyamatoknál érvényes, a Faraday-folyamat sebességét a leglassúbb lépés fogja meghatározni. A legegyszerűbb esetben is ez a töltésátvitel és az anyagtranszport versenyét jelenti. A töltésátvitel elektromos töltések áramlását, azaz áramot jelent, de ez nem lehet nagyobb, mint az anyagtranszport által biztosított fluxus, a kettő szoros kapcsolatban van egymással.

Egy egyszerű (elemi) redoxi folyamatban, pl. egy



átalakulásban (pl. hipotetikusán egy $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$ átalakulásban), ahol nem kell figyelembe venni megelőző vagy utólagos kémiai folyamatokat, a reakció sebessége (r) megadható, mint

$$r = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \frac{1}{A} \frac{\frac{1}{zF} dQ}{dt} = \frac{I}{AzF} \quad 1.1.$$

ahol A a felület nagysága, dn/dt az átalakuló anyag mennyiségének idő szerinti deriváltja, z a töltésszámváltozás, F a Faraday-állandó (moláris elemi töltés), Q a töltésátviteli folyamat során átvitt töltés mennyisége, I a mérhető áram.

Mivel r és I egyenes arányban állnak egymással és az arányossági tényező egy adott rendszernél állandó, ezért az elektrokémiában szokásos a reakciósebességet egyszerűen a mérhető árammal (vagy az I/A áramsűrűséggel) kifejezni. Ahogy a heterogén kinetikában szokásos, ez a reagáló komponensek mennyiségével arányos, s egyszerűbb esetben, pl.

$$I = AzF \cdot r = (AzF) \cdot k \cdot \prod_{i=1}^n c_i^{\beta_i} \quad 1.2.$$

ahol c_i az i -edik anyag koncentrációja a felületen, β_i az i -edik komponens részrendje, k a sebességi együttható. Amennyiben a redoxi folyamat mindkét irányban elsőrendű, akkor

$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{Red}}(0, t) = \frac{I_{\text{ox}}}{AzF} \quad 1.3.$$

$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \cdot c_{\text{Ox}}(0, t) = \frac{I_{\text{red}}}{AzF} \quad 1.4.$$

ahol r_{ox} és r_{red} az oxidáció és a redukció sebessége, k_{ox} és k_{red} a két folyamat sebességi együtthatója, $c_{\text{Ox}}(0, t)$ és $c_{\text{Red}}(0, t)$ az Ox és Red forma felületi ($x=0$) koncentrációja a t időpillanatban, I_{ox} és I_{red} az oxidációs (anódos) és a redukciós (katódos) áram abszolút értéke.

Az eredő reakciósebesség (és a nettó áram, I):

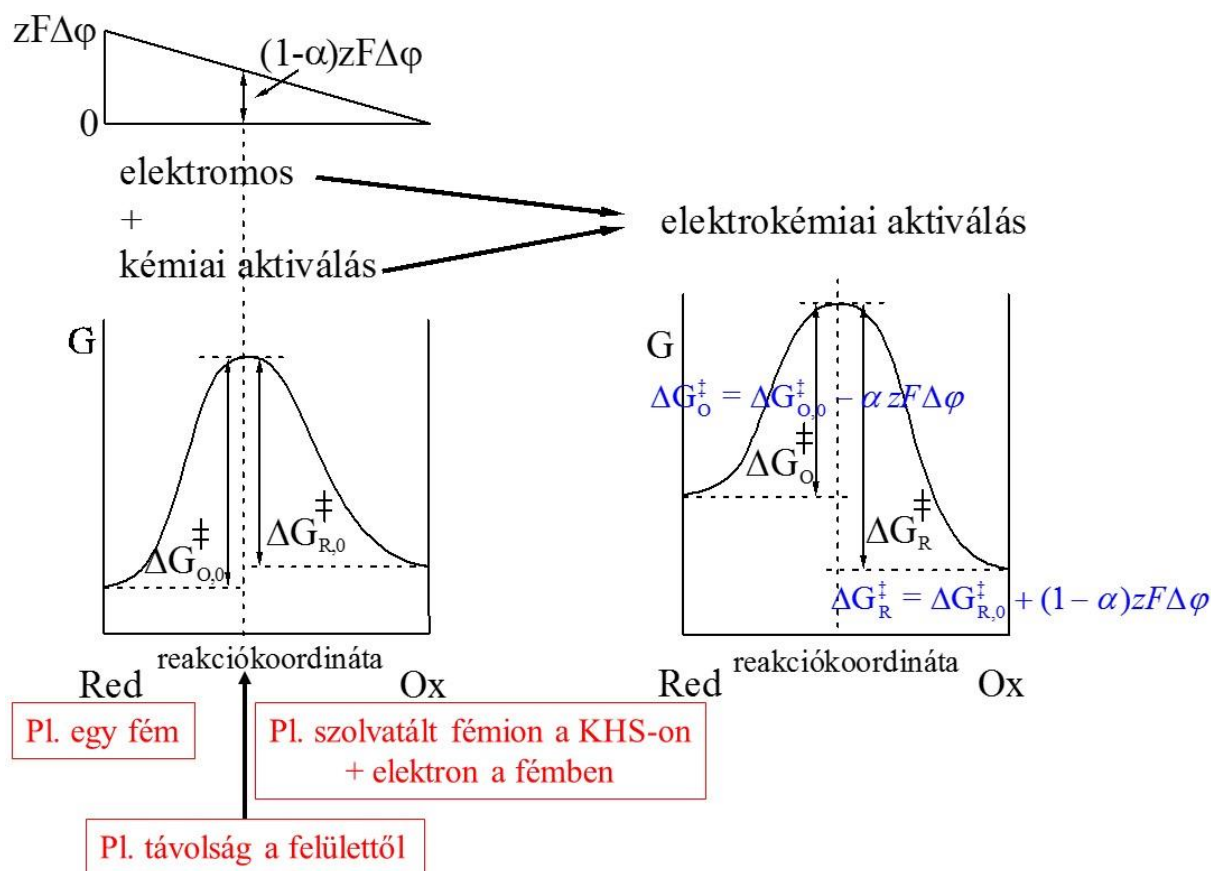
$$r_{\text{netto}} = k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{Red}}(0, t) - k_{\text{red}} \cdot c_{\text{Ox}}(0, t) = \frac{I}{AzF} \quad 1.5.$$

(Definíciószerűen az oxidáció a pozitív áram, a redukció a negatív. Kivéve az USA-ban!) Azaz:

$$I = I_{\text{ox}} - I_{\text{red}} = AzF(k_{\text{ox}} \cdot c_{\text{Red}}(0, t) - k_{\text{red}} \cdot c_{\text{Ox}}(0, t)) \quad 1.6.$$

Az elektrokémiai töltésátviteli folyamatok sajátossága, hogy a sebességi együttható nemcsak a hőmérséklettől, hanem a fázishatár potenciálkülönbségétől ($\Delta\phi$, abszolút elektródpotenciál), azaz az elektródpotenciáltól (valamely egyensúlyban levő másik elektródhoz mért potenciálkülönbségtől) is

függ. Ez a potenciálkülönbség (ill. változása) ellentétesen módosítja az oxidációs és redukciós folyamatok aktiválási energiáját, s vele a sebességi együtthatókat.



4. ábra Kémiai és elektromos aktiválás együttes hatása az aktiválási szabadentalpiára (így a sebességi együtthatóra). $zF\Delta\phi$ az elektromos energiakülönbség zF töltésre az elektród felülete és a Külső Helmholtz Sík (KHS, ahova a szolvatált ionok legközelebb kerülhetnek az elektród felületéhez) között, $\Delta G_O^{\ddagger}$ az aktiválási energia hipotetikus kémiai tagja, $\Delta G^{\ddagger}$ az elektrokémiai folyamat (oxidáció és redukció) aktiválási szabadentalpiája, α az ún. átlépési tényező vagy szimmetria faktor.

A sebességi együtthatók egy szokásos formalizmussal kifejezhetők, mint csak a fázishatár potenciálkülönbségétől való függést mutató paraméterek:

$$k_{ox} = k_{ox,kémiai} \cdot \exp\left[\alpha \frac{zF}{RT} \Delta\phi\right] \quad 1.7.$$

$$k_{red} = k_{red,kémiai} \cdot \exp\left[-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \Delta\phi\right] \quad 1.8.$$

ahol α az ún. átlépési tényező (vagy szimmetriafaktor), a kiindulási és végállapot közötti átmeneti állapot (aktivált komplex) energetikai szimmetriáját mutatja a reakciókoordináta mentén. Teljesen szimmetrikus esetben $\alpha = 1/2$, szokásos értéke azonban $0,3 < \alpha < 0,7$. R a moláris gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet. $\Delta\phi$ nem meghatározható (mérhető), de eltérése attól az állapottól, amikor az oxidációs és redukciós folyamat sebessége megegyezik, azaz az elektród egyensúlyban van, igen.

$$\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_{\text{egyensúlyi}} = E - E_{\text{egyensúlyi}} \quad 1.9.$$

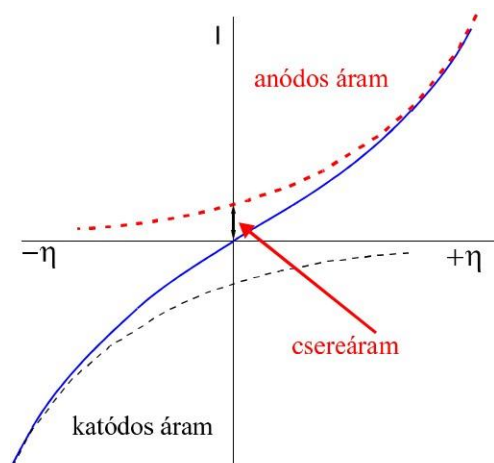
η az ún. (aktiválási) túlfeszültség, E az aktuális elektródpotenciál (egy egyensúlyban levő, referenciaként szolgáló másik elektróddal szemben mért potenciál), $E_{\text{egyensúlyi}}$ pedig az egyensúlyi elektródpotenciál az adott összetétel, $c_{\text{Ox}}(0,t)$ és $c_{\text{Red}}(0,t)$ esetén.

Behelyettesítve 1.6. egyenletbe és feltételezve, hogy a felületi koncentrációk állandóak:

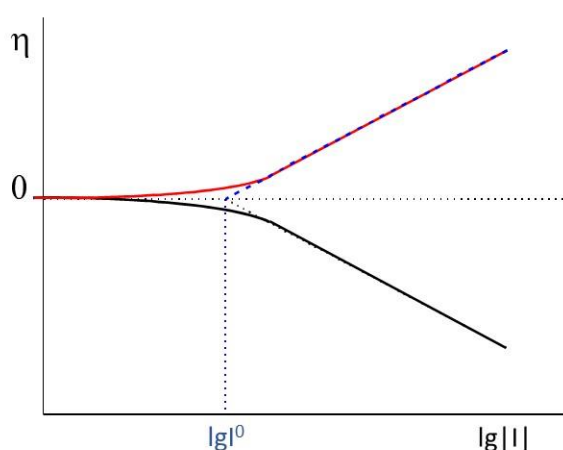
$$I = I^0 \left(\exp \left[\alpha \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] - \exp \left[-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] \right) \quad 1.10.$$

(időfüggetlen Butler-Volmer (kiejtése kb. bätlör-folmer) egyenlet) ahol I^0 az ún. csereáram (az egyensúlyi elektródpotenciálon egyenlő nagyságú oxidációs és redukciós áram abszolút értéke). I^0 :

$$I^0 = k_{\text{ox}, \text{kémiai}} c_{\text{Red}} \exp \left(\alpha \frac{zF}{RT} \Delta\varphi_{\text{egyensúlyi}} \right) = k_{\text{red}, \text{kémiai}} c_{\text{Ox}} \exp \left(-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \Delta\varphi_{\text{egyensúlyi}} \right) \quad 1.11.$$



5. ábra Áram-túlfeszültség függvény lineáris ábrázolása



6. ábra Túlfeszültség-áram függvény fél logaritmikus ábrázolása (Tafel-ábrázolás)

Ha $\eta = E - E_{\text{egyensúlyi}}$ kicsi, azaz az exponenciális függvények helyettesíthetők hatványsoruk első két tagjával:

$$I = I^0 \left(\left[1 + \alpha \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] - \left[1 - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] \right) = I^0 \frac{zF}{RT} \eta \quad 1.12.$$

Azaz az áram a túlfeszültség lineáris függvénye közel az egyensúlyi elektródpotenciálhoz ($\eta \approx 0$).

Ebben a tartományban szokásos a korróziós tanulmányokban definiálni az ún. polarizációs ellenállást.

(Emlékeztetőül Ohm törvény: $R = \frac{U}{I}$, ahol U a vezető két vége közötti feszültség, I a vezetőn átfolyó áram, R a vezető ellenállása.)

$$R_{\text{polarizációs}} = \frac{\eta}{I} = \frac{RT}{zFI^0} \quad 1.13.$$

Ha $\eta \gg 0$ a katódos tag elhanyagolható,

$$I = I^0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) \quad 1.14.$$

Azaz az áram logaritmusának lineáris függvénye a túlfeszültségnek. Tradicionálisan nem ezt a kapcsolatot használjuk, hanem a fordított függvényt, s nem a „természetes” alapú logaritmust, hanem a tízes alapú logaritmust (Tafel ábrázolás), azaz

$$\lg I = \lg I^0 + \alpha \frac{zF}{\ln 10 \cdot RT} \eta \quad 1.15.$$

$$\eta = -\frac{\ln 10 \cdot RT}{\alpha zF} \lg I^0 + \frac{\ln 10 \cdot RT}{\alpha zF} \lg I \quad 1.16.$$

ahol $\frac{\ln 10 \cdot RT}{\alpha zF} = \beta_a$ az ún. anódos Tafel meredekség.

$\eta - \lg I$ függvényében ábrázolva tehát egyenest ad (ld. 6. ábra), amelynek meredeksége β_a , értéke (extrapolációja) $\eta = 0$ -nál $\lg I^0$.

Ha $\eta \ll 0$ az anódos tag elhanyagolható,

$$I = -I^0 \exp\left(-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \quad 1.17.$$

Azaz az áram abszolút értékének logaritmusának lineáris függvénye a túlfeszültségnek.

$$\lg |I| = \lg I^0 - (1-\alpha) \frac{zF}{\ln 10 \cdot RT} \eta \quad 1.18.$$

$$\eta = \frac{\ln 10 \cdot RT}{(1-\alpha)zF} \lg I^0 - \frac{\ln 10 \cdot RT}{(1-\alpha)zF} \lg |I| \quad 1.19.$$

ahol $\frac{\ln 10 \cdot RT}{(1-\alpha)zF} = \beta_k$ az ún. katódos Tafel meredekség.

$\eta - \lg |I|$ függvényében ábrázolva tehát egyenest ad (ld. 6. ábra), amelynek meredeksége $-\beta_k$, értéke (extrapolációja) $\eta = 0$ -nál $\lg I^0$.

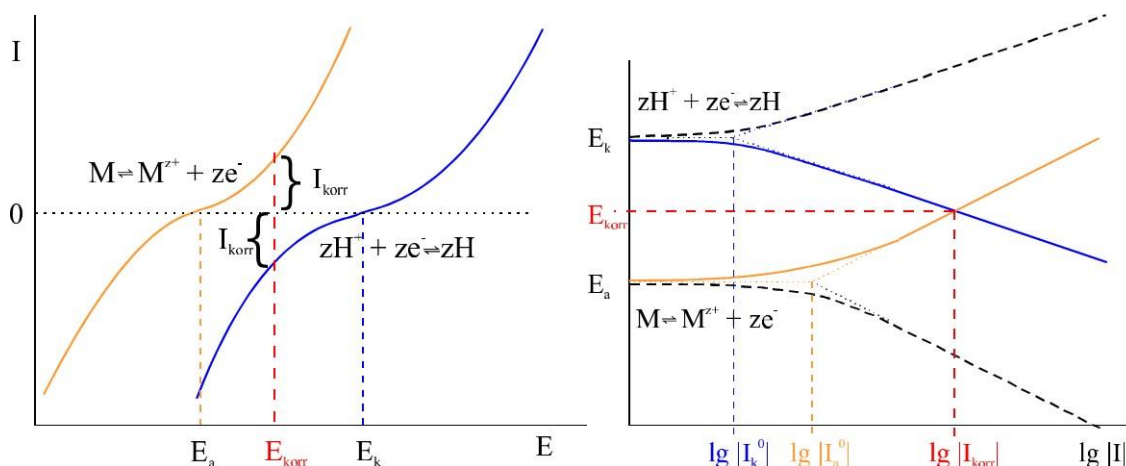
1.2.2. Az elektrokémiai korrózió kinetikai alapjai

Az elektrokémiai korrózió (legalább) két elektrokémiai folyamat eredője.

Egy (vagy több) fém oldódása (oxidáció, anódos folyamat), $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$; ill. $M + X \rightarrow MX + ze^-$, ha rosszul oldódó termék alakul ki, és valamely anyag redukciója (katódos folyamat) együttesen történik, bár **nem szükségszerűen egy helyen**. Ha más, könnyebben redukálható anyag nincs jelen, oxigéntartalmú semleges, lúgos közegekben a katódos folyamat főleg az oxigén redukciója, $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$, illetve oxigénmentes vizes közegekben, ill. savas oldatokban a víz/hidrogén-ion redukciója, $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$; $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

A fémtárgy (az elektród) potenciálját a folyamatok együttesen szabályozzák. Mivel a reakciók egyik komponense, az elektron, közös, ezért a reakciók nem lehetnek függetlenek, hanem ún.

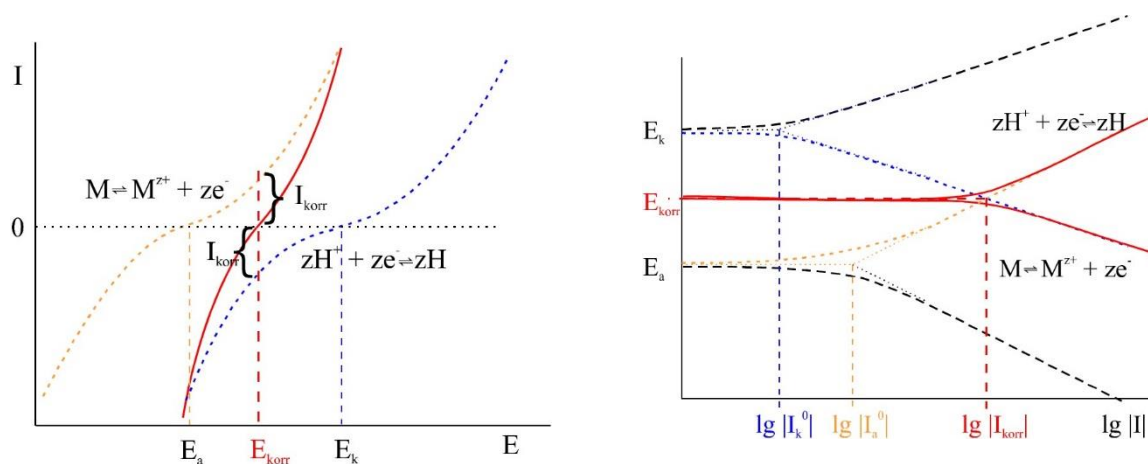
keverélektrodokat eredményeznek. A zérus értékű külső áramhoz tartozó helyzetben stacionárius állapot alakulhat ki, amelyben az anódos és katódos részfolyamatok sebessége egyenlő, de ez nem egyensúlyi állapot.



7. ábra Az elektrokémiai korrózió egyszerűsített Evans (kiejtése kb. ívöngz) diagramja csak M és H^+ -t figyelembe véve. Balra - lineáris, jobbra - fél logaritmus (Tafel) ábrázolásban. E_a az anódos, oxidációs folyamat egyensúlyi elektródpotenciálja, I_a^0 ennek a csereárama, E_k a katódos, redukciós folyamat egyensúlyi elektródpotenciálja, I_k^0 ennek a csereárama, E_{korr} a keverélektrod potenciál, amikor az oxidációs és redukciós folyamatok áramainak összege nulla (korróziós potenciál), I_{korr} a korróziós áram.

Nulla eredő áramnál tehát pl. a hidrogénfejlődés sebessége megegyezik a fémoldódás sebességével, I_{korr} -ral, s a potenciál beáll egy közös (nem egyensúlyi, csak stacionárius) értékre, a korróziós potenciálra, E_{korr} .

A korróziós potenciáltól eltérő elektródpotenciálok esetén a rendszeren nettó áram folyik, amelynek nagysága a két részfolyamat által meghatározott mértékű, s kvantitatívan (egyszerűbb esetben) a Butler-Volmer egyenletek kombinációjával írható le.



8. ábra A polarizáció lineáris és fél logaritmus (Tafel) ábrázolása, Evans diagram

Ha a fém oldódása egyszerű töltésátviteli folyamat:

$$I_M = I_M^0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_M zF(E - E_{M,e})}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_M)zF(E - E_{M,e})}{RT}\right) \right] \quad 1.20.$$

Ha a hidrogénfejlődés egyszerű töltésátviteli folyamat:

$$I_H = I_H^0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_H zF(E - E_{H,e})}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)zF(E - E_{H,e})}{RT}\right) \right] \quad 1.21.$$

Polarizációmentes (nulla áram, stacionárius potenciál) esetben (ha a korróziós potenciál elég messze van mind $E_{H,e}$ -től mind $E_{M,e}$ -től, azaz a hidrogénnél az oxidációs, a fémnél a redukciós tag elhanyagolható:

$$I_M + I_H = 0 \approx I_M^0 \exp\left(\frac{\alpha_M zF(E - E_{M,e})}{RT}\right) - I_H^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)zF(E - E_{H,e})}{RT}\right) \quad 1.22.$$

Azaz

$$I_{korr} = I_M^0 \exp\left(\frac{\alpha_M zF(E_{korr} - E_{M,e})}{RT}\right) = I_H^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)zF(E_{korr} - E_{H,e})}{RT}\right) \quad 1.23.$$

A korróziós potenciáltól (E_{korr}) polarizálva valamely E elektródpotenciálra:

$$I = I_{korr} \left[\exp\left(\frac{\alpha_M zF}{RT}(E - E_{korr})\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_H)zF}{RT}(E - E_{korr})\right) \right] \quad 1.24.$$

Illetve áttérve tízes alpra,

$$I = I_{korr} \left[10^{\left(\frac{\alpha_M zF}{\ln 10 \cdot RT}(E - E_{korr})\right)} - 10^{\left(\frac{-(1-\alpha_H)zF}{\ln 10 \cdot RT}(E - E_{korr})\right)} \right] \quad 1.25.$$

$$I = I_{korr} \left(10^{\left(\frac{E - E_{korr}}{\beta_a}\right)} - 10^{-\left(\frac{E - E_{korr}}{\beta_k}\right)} \right) \quad \text{ahol } \beta_a = \frac{\ln 10 \cdot RT}{\alpha_M zF} \quad \beta_k = \frac{\ln 10 \cdot RT}{(1-\alpha_H)zF} \quad 1.26.$$

ahol I a nettó áram, I_{korr} a korróziós áram, E az elektródpotenciál, E_{korr} a korróziós potenciál (árammentes állapotban a stacionárius elektródpotenciál), β_a az ún. anódos Tafel-mereedség, β_k a ún. katódos Tafel-mereedség az Evans diagramon.

Nagy polarizációnál, ha $E \gg E_{korr}$,

$$I = I_{korr} \cdot 10^{\left(\frac{E - E_{korr}}{\beta_a}\right)} \quad \text{ill.} \quad (E - E_{korr}) = \beta_a \lg I - \beta_a \lg I_{korr} \quad 1.27.$$

Azaz lineáris E - $\lg I$ kapcsolat mérhető, amelynek $E = E_{korr}$ -nál a metszete $\lg I_{korr}$. (Az Evans-diagram eredőjeként kapott Tafel ábrázolásban ld. 8. ábrán)

Ha $E \ll E_{korr}$,

$$I = -I_{kor} \cdot 10^{-\left(\frac{E-E_{kor}}{\beta_k}\right)} \quad \text{ill.} \quad (E - E_{kor}) = -\beta_k \lg|I| + \beta_k \lg I_{kor} \quad 1.28.$$

Azaz lineáris $E - \lg|I|$ kapcsolat mérhető, amelynek $E=E_{kor}$ -nál a metszete $\lg I_{kor}$ (Tafel ábrázolás, ld. 8. ábra).

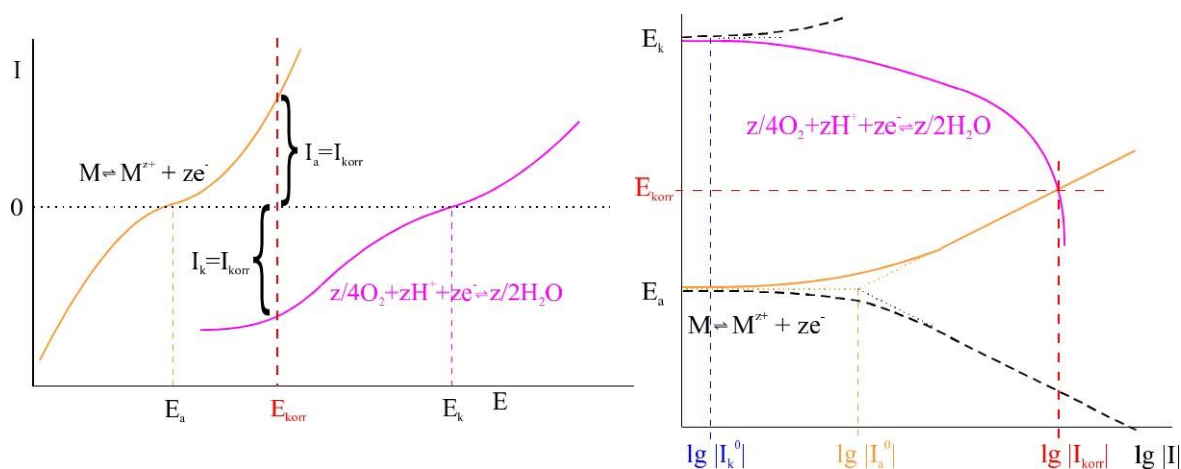
Kis polarizációnál, $E \approx E_{kor}$, az áram-potenciál kapcsolat lineáris:

$$I = I_{kor} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_k} \right) \ln 10 (E - E_{kor}) \quad 1.29.$$

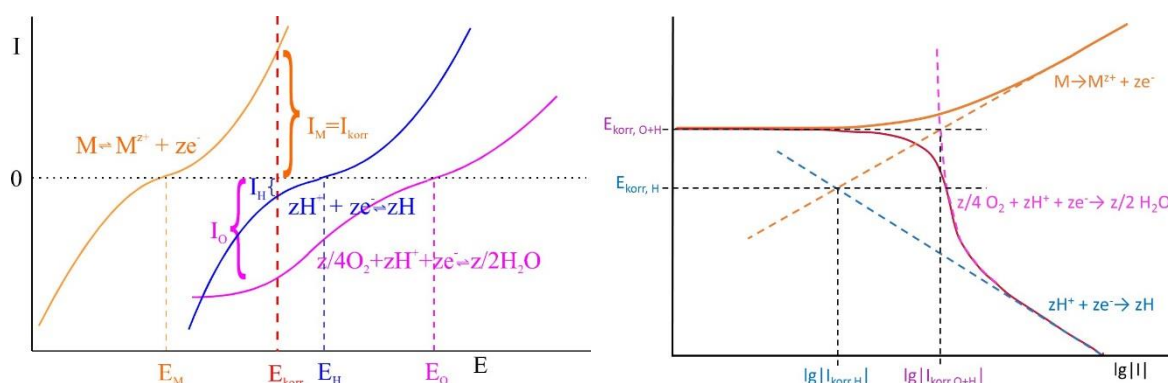
amelynek meredekségéből az Ohm-törvényhez hasonlóan származtatható egy ellenállás, az ún. polarizációs ellenállás,

$$R_{polarizációs} = \frac{E - E_{kor}}{I} = \frac{\beta_a \beta_k}{I_{kor} (\beta_a + \beta_k) \ln 10} \quad 1.30.$$

A helyzetet, méréseket bonyolíthatja az oldatokban jelenlevő oxigén. Ugyan E_O^0 sokkal nagyobb, mint E_H^0 , de általában a fémeken az oxigén redukciója lassú (sokkal kisebb I_O^0 mint I_H^0) és az oldott oxigén mennyisége korlátozott, gyakran a felületi oxigén mennyisége anyagtranszport, azaz pl. diffúzió limitált. Még így is a korróziós áram sokkal nagyobb lehet!



9. ábra Fémoldódás oxigén redukcióval. Az oxigén redukciójának sebessége diffúzió limitált a korróziós folyamatban (nem exponenciálisan változik az elektródpotenciállal, hanem közel konstans).



10. ábra Fémoldódás hidrogén és oxigén redukcióval. A logaritmusos ábra csak az áramösszegeket mutatja. $E_{korr,H}$ és $I_{korr,H}$ az oxigén nélküli korrozációs potenciál és áram lenne, $E_{korr,O+H}$ és $I_{korr,O+H}$ az együttes hatás eredménye.

1.2.3. Adszorpció inhibitorok

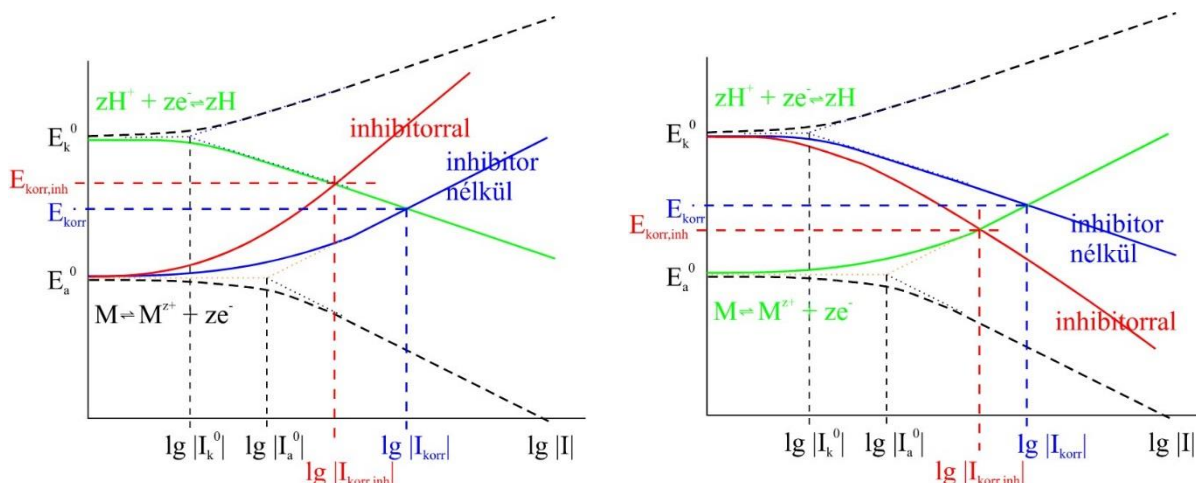
A fém - elektrolit oldat fázishatáron adszorbeálódva fejtik ki hatásukat, anélkül, hogy a fém potenciálját lényegesen megváltoztatnák, azaz az megmarad az aktív oldódási tartományban, de a korrózió valamelyik folyamata kinetikailag gátoltá válik.

A felületen való kötődésükkel (általában kemisorpció, de lehet filmképződés is) befolyásolhatják:

elsősorban az anódfolyamat (fémoldódás) sebességét (anódos inhibitor)

elsősorban a katódfolyamat (víz vagy oxigén redukció) sebességét (katódos inhibitor)

mindkét folyamat sebességét (vegyes inhibitor).



11. ábra Adszorpciós inhibitorok hatása a korrózióra. Bal oldali ábra: anódos inhibíció (a fémoldódást lassítja), a korróziós potenciál pozitívabb lesz. Jobb oldali ábra: katódos inhibíció (a hidrogénfejlődést lassítja), a korróziós potenciál negatívabb lesz.

Az inhibitorok hatékonyságát jellemezhetjük a százalékos védőképességükkel, ami

$$\text{védő}\% = \frac{I_{korr} - I_{korr,inh}}{I_{korr}} \cdot 100 \quad 1.31.$$

2. Mérések

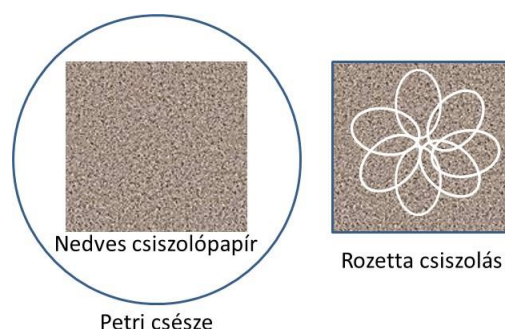
2.1. Oldatkészítés

Ha az oktató nem jelöl ki mást, készítsen 100 cm^3 , 1 mol/dm^3 -es koncentrációjú HCl oldatot tömény sósav hígításával! Ennek az oldatnak a felhasználásával készítsen 50 cm^3 , 30 mmol/dm^3 -es koncentrációjú inhibitor oldatot, amely tartalmaz 1 mol/dm^3 -es koncentrációjú HCl oldatot is! Azaz az inhibitor összetétele és moláris tömege alapján számolja ki az inhibitorból bemérendő tömeget, mérje be az 50 cm^3 -es lombikba pl. egy pipetta segítségével és töltsse fel az 1 mol/dm^3 -es HCl oldattal!

Ha az oktató nem jelöl ki mást, készítsen 50 cm^3 1 mol/dm^3 koncentrációjú KCl oldatot is!

2.2. A vizsgálandó fémtárgy, az elektród előkészítése

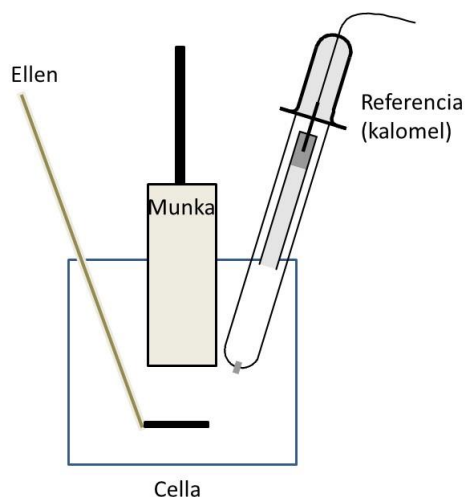
A mérésekhez használandó szénacél elektródot meg kell csiszolni desztillált vízzel megnedvesített csiszolópapíron! Az elektródot függőlegesen tartva körkörös és rozetta alakban kell mozgatni, hogy a ne történjen deformációja, torzulása a sík felületnek (ld. 12. ábra)! A csiszolás után (kb. 5 perc), az elektródot alaposan meg kell tisztítani desztillált vízzel, s lehetőleg egyből behelyezni az előkészített cellába, a vizsgálandó oldatba.



12. ábra Csiszolás

2.3. A cella összeállítása

Egy alacsony 50 ml-es főzőpoharat használjon! A pohár közepébe helyezze a munkaelektrodot, mellé (alá) az ellenelektrodot s a másik oldalára a Luggin-kapillárist vagy magát a referencia elektródot! Ha kapillárist használ, kapillárisba illessze a referencia elektródot, s egy fecskendő segítségével az oldalsó csonkon keresztül szívhatja fel az elektrolit oldatot a referencia elektródhoz! Vigyázzon, figyeljen arra, hogy a referencia elektród gumi dugója rendesen tömítsen, s az oldat ne folyon le a mérés során, mert ha megszakad a cellával a kontaktus, a rendszer károsulhat! Csatlakoztassa a három elektródot a potenciosztát megfelelő kivezetéseihez!



13. ábra Elektródok elrendezése

Referencia elektródként használjon 1 M KCl oldattal feltöltött kalomel elektródot! (Normál Kalomel Elektród, NKE, azaz $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{cc. Hg}_2\text{Cl}_2(\text{aq}) + 1\text{ M KCl}$)

A potenciosztát használati utasítását a gyakorlat felszerelése között találja meg.

2.4. Korróziós mérés inhibitort tartalmazó sósav oldatban

A cellába töltsen be az inhibitort tartalmazó oldat megfelelő mennyiségét, tegyen bele a három elektródot, csatlakoztassa a potenciosztáthoz!

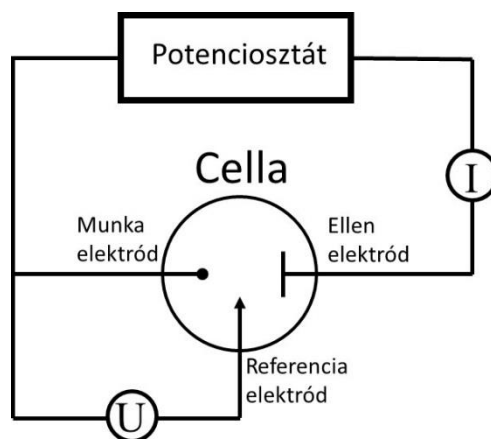
A mérés során a munka (vizsgált) és egy referencia (összehasonlítási, NKE) elektród közötti potenciálkülönbséget időben lineárisan változtatjuk, közben mérjük a munka és egy ellenelektród (segédelektród) között folyó áramot. Azaz szokásosan háromelektródos rendszert használunk. A potenciosztát „dolga”, hogy akkora áramot bocsásson át a munkaelektródra (a vizsgált elektródra), hogy egy egyensúlyban levő, így referenciaként használható elektródhoz képest a potenciálja a megadott érték legyen. Az áram nem a referencián folyik (úgy nem

lehetne egyensúlyban), hanem a munka és az ellen (segéd) elektród között. Azaz mintha a potenciál és árammérés két külön körben történne.

Az aktuális potenciosztát mérési leírása szerint indítsa el a katódos (redukciós) polarizációs mérést, azaz, amikor a hidrogén-ion (vagy víz vagy oxigén) redukciójának potenciálfüggését mérjük az adott elektródfelületen! Ennek a mérésnek első része a nyitott áramköri (azaz árammentes) elektródpotenciál érték (Open Circuit Potential, OCP) meghatározása. Várjon, amíg ez stabilizálódik, azaz kialakul a stacionárius állapot, a rendszer beáll a korróziós potenciál értékére! Ezután (általában) automatikus beindul a tényleges polarizációs mérés, azaz az elektródpotenciál lassú, 1 mV/s sebességgel történő **csökkentése** az OCP értékétől 250 – 300 mV-tal negatívabb értékekig. (Evans diagram katódos polarizációs szakasz.)

A mérés befejezése után néhányszor emelje ki az elektródot az oldatból, hogy a felületre tapadt hidrogén-buborékokat leszedje, s indítsa el az anódos (oxidációs) polarizációs mérést, azaz, amikor a fém oxidációjának potenciálfüggését mérjük az adott elektródon! Ennek a mérésnek is az első része a nyitott áramköri (azaz árammentes) elektródpotenciál érték (Open Circuit Potential, OCP) meghatározása. Várjon, amíg ez stabilizálódik, azaz kialakul a stacionárius állapot, a rendszer beáll a korróziós potenciál értékére! Ezután (általában) automatikus beindul a tényleges polarizációs mérés, azaz az elektródpotenciál lassú, 1 mV/s sebességgel történő **növelése** az OCP értékétől 200 – 250 mV-tal pozitívabb értékekig. (Evans diagram anódos polarizációs szakasz.)

2.5. Korróziós mérés inhibitor nélküli sósav oldatban



14. ábra 3 elektródos mérés elvi vázlata

Az elektródot újra le kell csiszolni, a cellát, elektródokat lemosni, az oldatot kicserélni az inhibitor nélküli sósav oldatra! Tegye bele a három elektródot, csatlakoztassa a potenciosztáthoz! Ismétlje meg a 2.4. szerinti méréseket!

2.6. Korróziós mérés KCl oldatban

Az elektródot újra le kell csiszolni, a cellát, elektródokat lemosni, az oldatot kicserélni a KCl oldatra! Tegye bele a három elektródot, csatlakoztassa a potenciosztáthoz! Ismétlje meg a 2.4. szerinti méréseket!

3. Mérési eredmények kiértékelése

3.1. Korróziós folyamatok termékei

A mért korróziós potenciálok és az egyes oldatokban becsült pH értékek alapján (valamint figyelembe véve a polarizációs görbék alakját is) állapítsa meg, milyen korróziós folyamatok történhetnek az egyes rendszerekben! Használja a Pourbaix diagramot, 1. ábra! Ehhez számítsa át a korróziós potenciálokat a Standard Hidrogén Elektróddal szemben. A NKE potenciálját (vs SHE) tekintsük szobahőmérsékleten 0,285 V-nak!

$$E_{\text{kor}, \text{mért}}(\text{vs NKE}) = E_{\text{kor}}(\text{vs SHE}) - E_{\text{NKE}}(\text{vs SHE})$$

Készítse el a következő összegzést!

Rendszer	HCl		KCl	
	katódos	anódos	katódos	anódos
$E_{\text{kor}, \text{mért}}(\text{vs NKE})/\text{V}$				
$E_{\text{kor}}(\text{vs SHE})/\text{V}$				
Becsült pH				
lehetséges fő korróziós folyamat				
lehetséges további folyamatok				

3.2. Korróziós potenciálok meghatározása

A nyitott áramköri potenciálok (korróziós potenciálok) értékeit a különböző rendszerek és polarizációs irányok esetén gyűjtse össze egy táblázatba! Pl.

Rendszer	Inh katódos	Inh anódos	HCl katódos	HCl anódos	KCl katódos	KCl anódos
E_{kor}/V						

3.3. Polarizációs ellenállások meghatározása

Ábrázolja a 2.4.-2.6. mérések kezdeti szakaszainak elektródpotenciáljait (katódos és anódos polarizáció 1. – 20. pontjai) az áramerősségek függvényében! A függvényre illesztett egyenes meredeksége a polarizációs ellenállás az adott rendszer és adott irányú polarizáció esetén.

Eredményeit foglalja össze egy táblázatban! Pl. (az előző táblázat folytatásaként!)

Rendszer	Inh katódos	Inh anódos	HCl katódos	HCl anódos	KCl katódos	KCl anódos
...						
R_p/Ω						

3.4. Tafel meredekségek meghatározása

2.4.-2.6. mérések polarizációs görbéinek elektródpotenciál – $\lg |I/A|$ ábrázolásából a lineáris szakaszokra való egyenes illesztéssel határozza meg a Tafel meredekségeket!

Eredményeit foglalja össze egy táblázatban! Pl.

Rendszer	Inh katódos	Inh anódos	HCl katódos	HCl anódos	KCl katódos	KCl anódos
...						
$\beta/(V/\text{dekád})$						

Figyelem! A Tafel meredekségek pozitív mennyiségként voltak definiálva!

3.5. Korróziós áramok meghatározása a Tafel egyenesekből

3.4. feladat egyeneseinek az adott esetben mért E_{korr} -ral való metszéspontjaiból határozza meg a korróziós áramokat!

Rendszer	Inh katódos	Inh anódos	HCl katódos	HCl anódos	KCl katódos	KCl anódos
...						
I_{korr}/A						

3.6. Korróziós áramok meghatározása a polarizációs ellenállásokból

A 3.3. feladatban meghatározott polarizációs ellenállások és a 3.4. feladatban meghatározott Tafel meredekségek ismeretében is határozza meg a korróziós áramokat!

Rendszer	Inh katódos	Inh anódos	HCl katódos	HCl anódos	KCl katódos	KCl anódos
...						

$I_{\text{korr}}/A(R_p\text{-ből})$						
-------------------------------------	--	--	--	--	--	--

3.7. A korrózió sebességének számítása

3.5.-3.6. feladatban meghatározott korróziós áramok, a töltésszám változás, valamint az elektród felületének nagysága ismeretében számolja ki a korrózió sebességét a szokásos mm/év egységekben. (A vas sűrűsége 7,87 g/cm³, relatív atomtömege 55,85.)

Rendszer	Inh katódos	Inh anódos	HCl katódos	HCl anódos	KCl katódos	KCl anódos
...						
k.seb/(mm/év) (I_{korr} -ből)						
k.seb/(mm/év) (R_p -ből)						

3.8. Az inhibitor védőképessége

Számolja ki az inhibitor százalékos védőképességét mind a Tafel egyenesekből, mind a polarizációs ellenállásokból számolt I_{korr} értékekkel! (Ahol van értelme!)

Rendszer	Inh katódos	Inh anódos	HCl katódos	HCl anódos	KCl katódos	KCl anódos
...						
védő%(Tafelből)						
védő%(R_p -ből)						

A korróziós potenciál eltolódása, a polarizációs ellenállás változása és a Tafel görbék változása alapján becsülje meg az inhibíció típusát, anódos, katódos vagy vegyes!

3.9. A szimmetria faktorok meghatározása

A (legvalószínűbb) oxidációs és redukciós folyamatok töltésszám változása (z) és a Tafel meredekségek alapján becsülje meg az oxidációs és redukciós folyamat szimmetria faktorát! β .

Rendszer	HCl (inhibitor nélkül)		KCl	
	katódos	anódos	katódos	anódos
β				
z				
$1-\alpha_{\text{katódos}}$				

$\alpha_{\text{anódos}}$				
--------------------------	--	--	--	--

3.10. Konklúzió

Értékelje az eredményeket! Pl. Volt-e hatása az inhibitornak? Változott-e a korrózió sebessége a közeg változásával, s ha igen, miért? Volt-e hatása az oxigén jelenlétének a korrózióra? Hogy védené meg hatékonyan a fémtárgyat a korróziótól az adott közegben? Bármilyen észrevétel!

Ellenőrző kérdések

1. Mit nevezünk elektródpotenciálnak és mit nevezünk standard elektródpotenciálnak?
2. A Standard Hidrogén Elektród (SHE) elektródpotenciálja 25 °C-on definíció szerint nulla. Mekkora lesz az elektródpotenciálja 0 °C-on és 50 °C-on?
3. Milyen elektród lehet referencia elektród? Milyen referencia elektródokat ismer?
4. Milyen termodinamikai feltételek esetén játszódhat le a fémek korróziója egyszerű vizes elektrolit oldatokban?
5. Írja fel a Nernst-egyenletet a cellareakció potenciáljára egy $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} (a_{\text{Fe}}) :: \text{H}^+ (a_{\text{H}}) | \text{H}_2(p_{\text{H}}) | \text{Pt}$ galváncellára!
6. Milyen részfolyamatokat kell figyelembe venni egy töltésátviteli folyamat kinetikai tárgyalásánál?
7. Írja fel a Butler-Volmer-egyenletet egy egyszerű töltésátviteli folyamatra! Hogyan függ az áram az elektródpotenciáltól?
8. Mit jelent a diffúzió-limitált áram?
9. Mi a polarizációs ellenállás? Hogyan határozható meg az értéke?
10. Mi a Tafel meredekség és hogyan határozható meg az értéke?
11. Mi a szimmetriafaktor és hogyan határozható meg az értéke?
12. Mik az adszorpciós inhibitorok, s hogy fejtik ki hatásukat?
13. Hogyan határozza meg a korróziós áramot a Tafel görbék segítségével?
14. Számolja ki a korrózió sebességét (mm/év), ha egy 1 cm²-es vas esetén 10 μA-es korróziós áram tapasztalható, miközben Fe²⁺-ionok képződnek a korrózió során. A vas sűrűsége 7,87 g/cm³, relatív atomtömege 55,85, a Faraday-állandó 96485 C/mol.