

A korrózió és a korróziós inhibitorok vizsgálata

Elméleti alap: Novák Mihály, Szűcs Árpád: *Elektrokémia II*, 14. fejezet.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: A fémek elektrokémiai korróziójának tanulmányozása, a korróziós inhibitorok hatásának vizsgálata.

1. Bevezetés

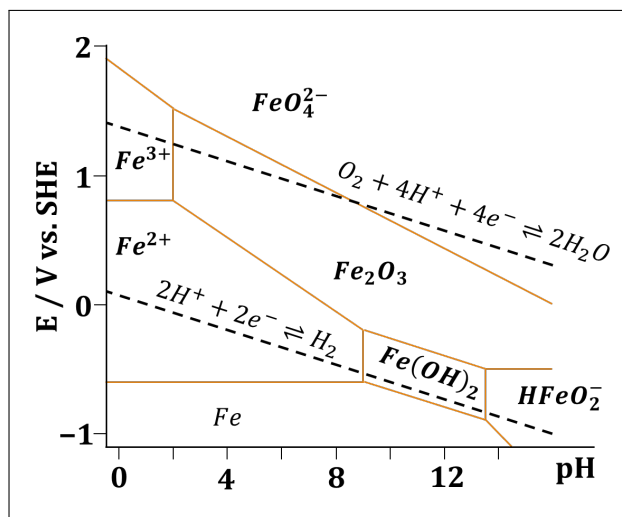
A NACE (*National Association of Corrosion Engineers, USA*) megfogalmazása szerint a korrózió „egy tárgy, rendszerint egy fém tönkremenetele a környezettel való kölcsönhatása miatt”. Az ISO (*International Organization for Standardization*) javaslata szerint: „A korrózió fizikai-kémiai kölcsönhatás a 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 25 %-a 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 végbementelét. 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 szervesetlen 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.

1.1. 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 azonos sebességgel lejátszódó redukcióval, s a korróziónál közönséges esetben (ha más, könnyebben redukálható anyag nincs jelen) ez a redukciós folyamat a molekuláris oxigén vagy a víz redukciója. A lejátszódó oxidációs és redukciós folyamatok a következők lehetnek:

1. **Ox1.** fémozidáció, ha oldható a termék; elsőfajú elektród: $M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$
2. **Ox2.** oxidáció, ha rosszul oldódó a termék; másodfajú elektród: $M + X^{y-} \rightarrow MX^{(z-y)+} + ze^{-}$
3. **Ox3.** oxidáció; redoxi elektród: $M^{z_1+} \rightarrow M^{(z_1+z)+} + ze^{-}$
4. **Red1.** víz redukció savas közegben; hidrogénelektrod: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
5. **Red2.** víz redukció semleges / lúgos közegben; hidrogénelektrod: $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$
6. **Red3.** oxigén redukció savas közegben; oxigénelektrod: $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$



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

7. **Red4.** oxigén redukció semleges / lúgos közegen; oxigénelektrod: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Az elektrokémiai korrózió termodinamikailag lehetséges, ha az **Ox1 – Ox3** és **Red1 – Red4** folyamatokból bármiféle kombinációban összeállítható (kialakulhat) egy olyan rendszer, amelyben:

$$\sum v_i \mu_i = \Delta G < 0,$$

ahol v_i az i -edik komponens sztöchiometriai együtthatója, μ_i az i -edik komponens kémiai potenciálja, ΔG a reakció szabadentalpia. Elektrokémiailag ez azt jelenti, hogy a cellareakció potenciáljára $E_{\text{cell}} = -\frac{\Delta G}{zF} > 0$, azaz galváncella 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 (kiejtése kb. purbé) segítségével adhatjuk meg. 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 az 1. ábrán pl. a határoló vonalak standard állapotoknak felelnek meg, azaz, amikor az egyes komponensek aktivitása egységnyi, illetve a gázkomponensek nyomása a standard nyomás, 1 bar.

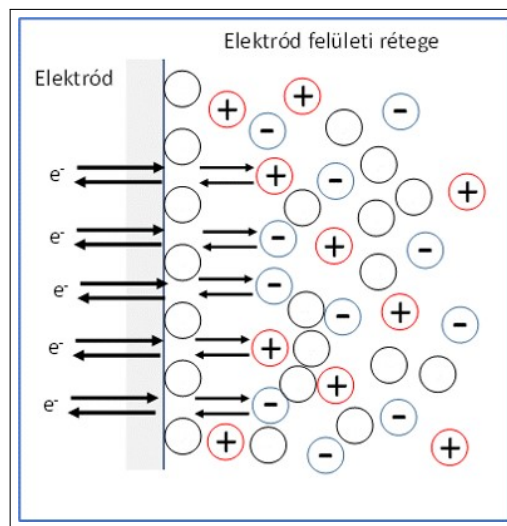
A vas Pourbaix-diagramja látható az 1. ábrán a vizes közeg stabilitási határait jelző hidrogén és oxigén vonallal. Az oxigénvonalnál nagyobb potenciálokön a víz oxidációja, ennél kisebb potenciálokön a molekuláris oxigén redukciója történhet. A hidrogénvonalnál kisebb potenciálokön a víz redukciója, míg ennél pozitívabb potenciálokön a molekuláris hidrogén oxidációja történhet. A diagramon jól látszik, hogy a fém vas bármilyen pH esetén a hidrogénvonal alatt van, azaz oxigén (levegő) jelenléte nélkül sem stabil fázis, spontán módon oldódhat. Savas – semleges közegen Fe^{2+} ionként, $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$, ill. lúgos közegen vas(II)-hidroxidként, $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$. A valóságban ennél kedvezőbb a helyzet, mivel a vas(II)-hidroxid oxigén jelenlétében vas(III)-oxidá (Fe_2O_3) alakulhat, ami egy többé-kevésbé zárt védőréteget képez vas felületén, s ezáltal a víz bejutását gátolva a vas további oldódását jelentősen lelassíthatja. Sajnos a másik oldal is igaz, a savas – semleges közegen képződő Fe^{2+} -iont az oxigén Fe^{3+} -ionná oxidálja, ami viszont katalizátora a vas 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 töltésszeparáció történhet, elektron, ill. ion felhalmozódás alakulhat ki a két fázis határán (a 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 potenciálkülönbség esetén, akkor lehetséges a töltések átjutása is, töltésátviteli, ún. Faraday-folyamat történhet (a 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. Ahogy az összetett heterogén kinetikai folyamatoknál érvényes, a Faraday-folyamat sebességét a leglassabb 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.

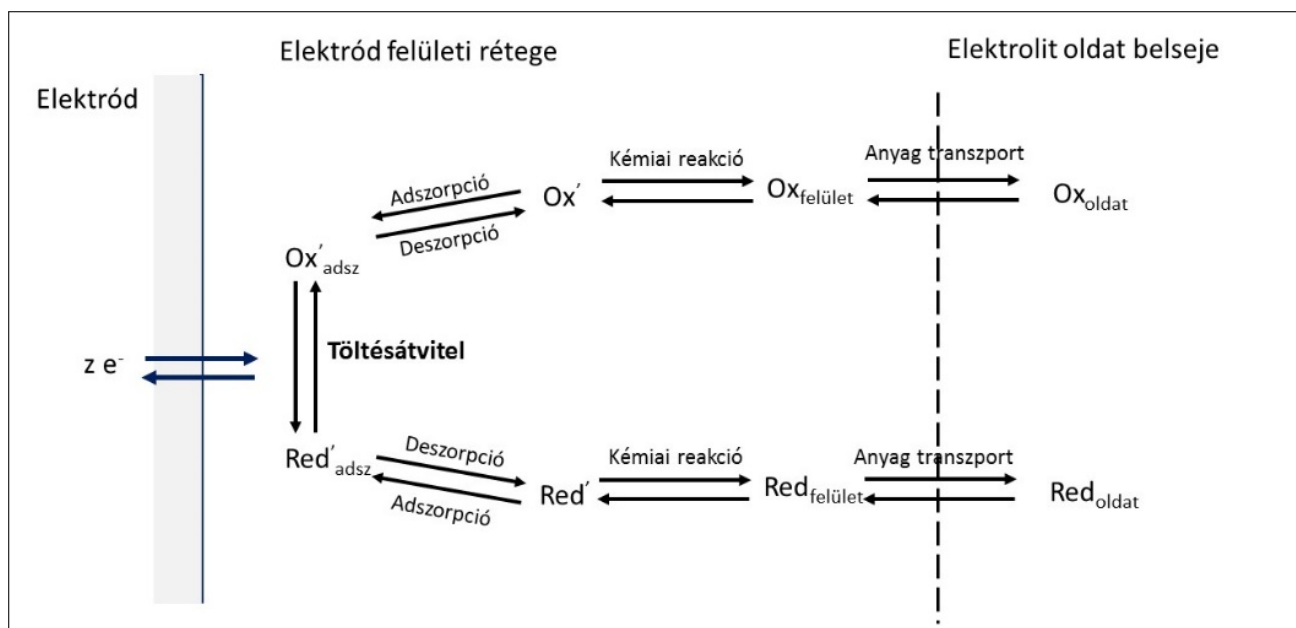


2. ábra. Ideálisan polarizálható elektród. Az üres körök az oldószer molekulákat reprezentálják.

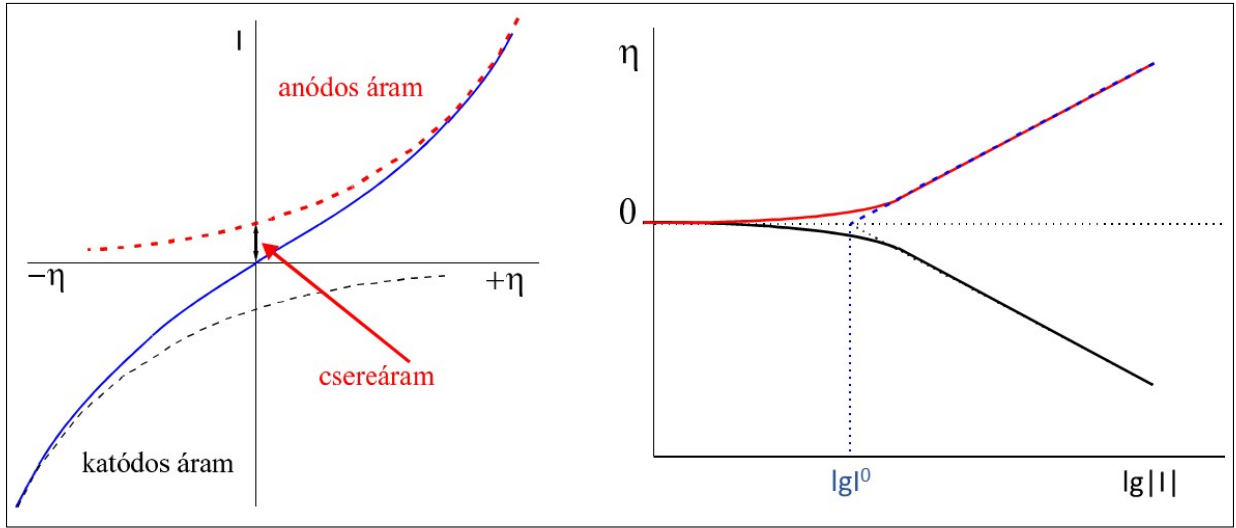
Feltételezve, hogy a felületi koncentrációk állandóak, a töltésátviteli folyamat sebessége (reakciósebesség, nettó áram, I) a következő egyenlettel (időfüggetlen Butler–Volmer-egyenlet (kiejtése kb. bátlör-folmer)) írható le:

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

ahol I^0 az ún. csereáram (az egyensúlyi elektródpotenciálon egyenlő nagyságú oxidációs és redukciós áram abszolút értéke), α az ún. átlépési tényező (vagy szimmetriafaktor), amely a kiindulási és végállapot közötti átmeneti állapot (aktivált komplex) energetikai szimmetriáját mutatja a reakciókoordináta mentén. Teljesen szimmetrikus esetben $\alpha = 1/2$, szokásos értéke azonban $0,3 < \alpha < 0,7$. Továbbá R a moláris gázállandó és T a termodinamikai hőmérséklet. A túlfeszültség ($\eta = E - E_{\text{egyensúlyi}}$) és az áram közötti kapcsolatot mutatja be a 4. ábra két tipikus ábrázolási módban. Kis túlfeszültségnél az exponenciális függvények közelíthetők



3. ábra. Töltésátviteli folyamat lehetséges részlépései



4. ábra. Áram-túlfeszültség függvény lineáris ábrázolása Túlfeszültség- áram függvény fél logaritmikus ábrázolása (Tafel-ábrázolás)

hatványsoruk első két tagjával:

$$I = I^0 \left(\left[1 + \alpha \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] - \left[1 - (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] \right) = I^0 \frac{zF}{RT} \eta, \quad (2)$$

azaz az áram a túlfeszültség lineáris függvénye közel az egyensúlyi elektródpotenciálhoz ($\eta \approx 0$, pl. < 50 mV). Ebben a tartományban szokásos a korróziós tanulmányokban definiálni az ún. polarizációs ellenállást (az Ohm törvényhez hasonlóan):

$$R_{\text{polarizációs}} = \frac{\eta}{I} = \frac{RT}{zFI^0}. \quad (3)$$

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

$$I = I^0 \exp \left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta \right), \quad (4)$$

azaz az áram logaritmusa lineáris függvénye a túlfeszültségnek. Tradicionálisan nem ezt a kapcsolatot használjuk, hanem a fordított függvényt, s nem a természetes, hanem a tízes alapú logaritmust (Tafel-ábrázolás, lsd. 4. ábra):

$$\lg I = \lg I^0 + \alpha \frac{zF}{\ln 10 \cdot RT} \eta \quad (5)$$

ahonnan

$$\eta = -\frac{\ln 10 \cdot RT}{\alpha zF} \lg I^0 + \frac{\ln 10 \cdot RT}{\alpha zF} \lg I, \quad (6)$$

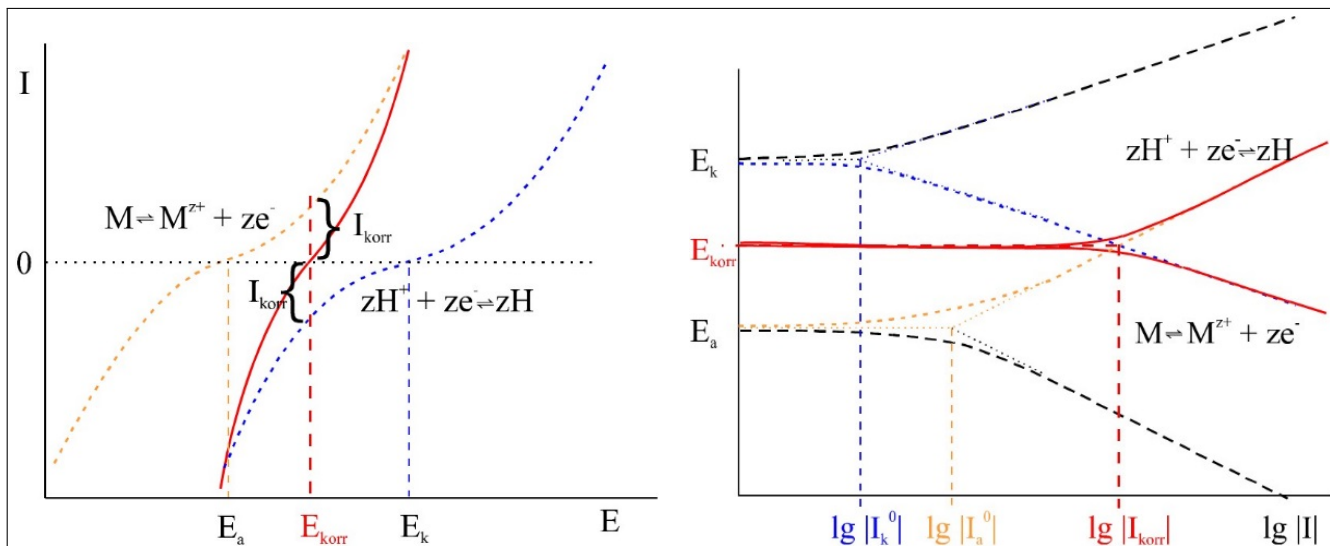
ahol $\frac{\ln 10 \cdot RT}{\alpha zF} = \beta_a$ az ún. anódos Tafel meredekség. Az $\eta - \lg(I)$ függvény tehát egyenest ad (4. ábra), amelynek meredeksége β_a , értéke (extrapolációja) $\eta = 0$ -nál $\lg I^0$.

Hasonlóan, ha $\eta \ll 0$, az anódos tag elhanyagolható az (1) egyenletben és

$$I = -I^0 \exp \left(-(1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right), \quad (7)$$

azaz az áram abszolút értékének logaritmusa lineáris függvénye a túlfeszültségnek:

$$\lg |I| = \lg I^0 - (1 - \alpha) \frac{zF}{\ln 10 \cdot RT} \eta \quad (8)$$



5. ábra. Az elektrokémiai korrózió egyszerűsített Evans (kiejtése kb. ívönz) diagramja csak M és H^+ figyelembe vételével. Balra – lineáris, jobbra – fél logaritmikus (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 keverékelektrod potenciál, amikor az oxidációs és redukciós folyamatok áramainak összege nulla (korróziós potenciál), I_{korr} a korróziós áram.

ahonnan

$$\eta = \frac{\ln 10 \cdot RT}{(1 - \alpha)zF} \lg I^0 - \frac{\ln 10 \cdot RT}{(1 - \alpha)zF} \lg |I|, \quad (9)$$

ahol $\frac{\ln 10 \cdot RT}{(1 - \alpha)zF} = \beta_k$ az ún. katódos Tafel meredekség. Az $\eta - \lg |I|$ függvény tehát egyenest ad (4. 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, pl. vízredukció) együttesen, bár *nem szükségszerűen egy helyen történik*. Fontos hangsúlyozni, hogy a két folyamat *azonos sebességgel játszódik le* (abszolút értékben egyenlő korróziós áramok az 5. ábrán). Ha más, könnyebben redukálható anyag nincs jelen, oxigéntartalmú semleges vagy lúgos közegekben a katódos folyamat főleg az oxigén redukciója, illetve oxigénmentes vizes közegekben és savas oldatokban a víz/hidrogénion redukciója. 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} az 5. ábrán). Mivel a reakciók egyik komponense, az elektron, közös, ezért a reakciók nem lehetnek függetlenek, hanem ún. keverékelektrodokat 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*. Ezt tulajdonképpen úgy képzelhetjük el, hogy a két elektród (az egyikken fémoldódás, a másikon hidrogénfejlődés zajlik) kölcsönösen polarizálja a másikat egy – a két egyedi elektródpotenciál (E_a és E_k az 5. ábrán, az anódos és katódos folyamatokat jelölve) közötti – közös korróziós potenciálra, ahol a két folyamat sebessége megegyezik.

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. Az egyedi elektródokra felírhatjuk a Butler–Volmer egyenletet.

Ha a fém oldódása egyszerű töltésátviteli folyamat:

$$I_M = I_M^0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_M' z F (E - E_{M,e})}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha_M) z F (E - E_{M,e})}{RT} \right) \right]. \quad (10)$$

Hasonlóan, ha a hidrogénfejlődés egyszerű töltésátviteli folyamat:

$$I_H = I_H^0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_H' z F (E - E_{H,e})}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha_H) z F (E - E_{H,e})}{RT} \right) \right]. \quad (11)$$

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 (5. ábra), akkor polarizációmentes (nulla áram, stacionárius potenciál, E_{korr}) esetben a (10) és a (11) egyenletek kombinálásával az alábbi kifejezéshez jutunk:

$$I_M + I_H = 0 \approx I_M^0 \exp \left(\frac{\alpha_H z F (E - E_{M,e})}{RT} \right) - I_H^0 \exp \left(- \frac{(1 - \alpha_H) z F (E - E_{H,e})}{RT} \right), \quad (12)$$

amiből

$$I_{korr} = I_M^0 \exp \left(\frac{\alpha_M z F (E_{korr} - E_{M,e})}{RT} \right) = I_H^0 \exp \left(- \frac{(1 - \alpha_H) z F (E_{korr} - E_{H,e})}{RT} \right). \quad (13)$$

Fontos hangsúlyozni, hogy a (13) egyenletben két független átlépési tényező szerepel: α_M a fémoxidációra, míg α_H a hidrogénfejlődésre vonatkozó érték.

A korróziós potenciáltól (E_{korr}) polarizálva valamely E elektródpotenciálra (5. ábra, piros görbe) felírhatjuk a Butler–Volmer egyenletet a keverékelektrodra:

$$I = I_{korr} \left[\exp \left(\frac{\alpha_M z F}{RT} (E - E_{korr}) \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha_H) z F}{RT} (E - E_{korr}) \right) \right], \quad (14)$$

illetve áttérve tízes alapra

$$I = I_{korr} \left[10^{\left(\frac{\alpha_M z F}{\ln 10 \cdot RT} (E - E_{korr}) \right)} - 10^{\left(- \frac{(1 - \alpha_H) z F}{\ln 10 \cdot RT} (E - E_{korr}) \right)} \right], \quad (15)$$

amiből

$$I = I_{korr} \left(10^{\left(\frac{E - E_{korr}}{\beta_a} \right)} - 10^{-\left(\frac{E - E_{korr}}{\beta_k} \right)} \right) \text{ ahol } \beta_a = \frac{\ln 10 \cdot RT}{\alpha_M z F}, \beta_k = \frac{\ln 10 \cdot RT}{(1 - \alpha_H) z F} \quad (16)$$

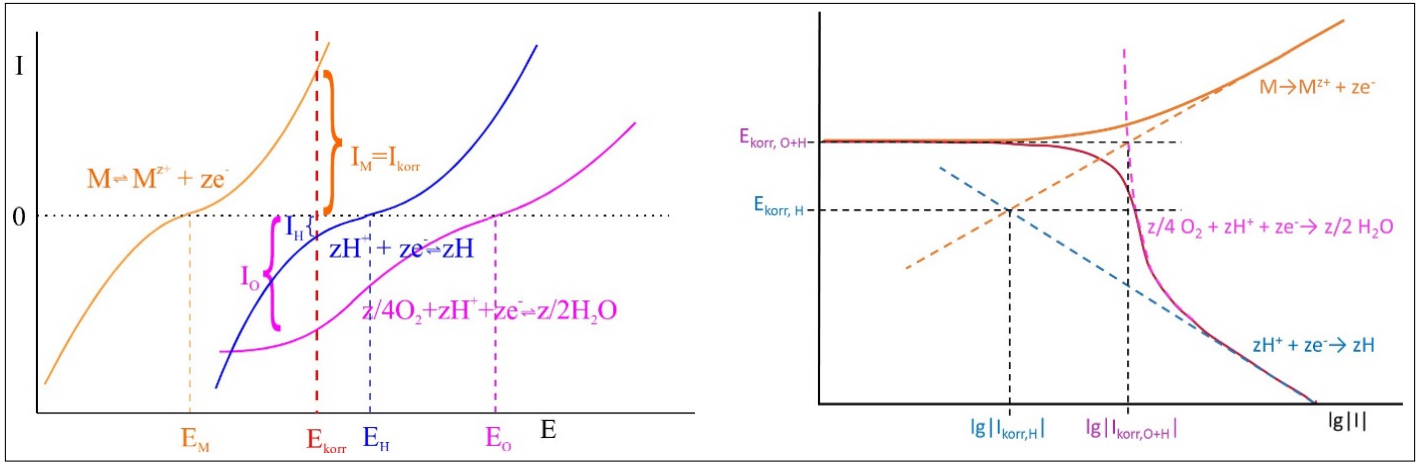
és I a nettó áram, I_{korr} a korróziós áram, E az elektródpotenciál, E_{korr} a korróziós potenciál (árammentes állapotban a stacionárius elektródpotenciál), β_a az anódos és β_k a katódos Tafel-meredekség az Evans diagramon (5. ábra, jobb oldal).

Nagy polarizációnál ($E \gg E_{korr}$) a katódos tag elhanyagolható:

$$I = I_{korr} \cdot 10^{\left(\frac{E - E_{korr}}{\beta_a} \right)} \text{ ill. } (E - E_{korr}) = \beta_a \lg I - \beta_a \lg I_{korr}, \quad (17)$$

azaz lineáris $E - \lg I$ kapcsolat mérhető, amelynek $E = E_{korr}$ -nál a metszete $\lg I_{korr}$ (Az Evans-diagram eredőjeként kapott Tafel ábrázolásban lsd. az 5. ábrán). Hasonlóan, ha $E \ll E_{korr}$, az anódos tag elhanyagolható, így

$$I = -I_{korr} \cdot 10^{-\left(\frac{E - E_{korr}}{\beta_k} \right)} \text{ ill. } (E - E_{korr}) = -\beta_k \lg |I| - \beta_k \lg I_{korr}, \quad (18)$$



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

azaz lineáris $E - \lg|I|$ kapcsolat mérhető, amelynek $E = E_{\text{korr}}$ -nál a metszete $\lg I_{\text{korr}}$ (Tafel ábrázolás, lsd. 5. ábra).

Kis polarizációnál ($E \approx E_{\text{korr}}$) az áram – potenciál kapcsolat lineáris

$$I = I_{\text{korr}} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_k} \right) \ln 10 (E - E_{\text{korr}}), \quad (19)$$

amelynek meredekségéből számítható a polarizációs ellenállás:

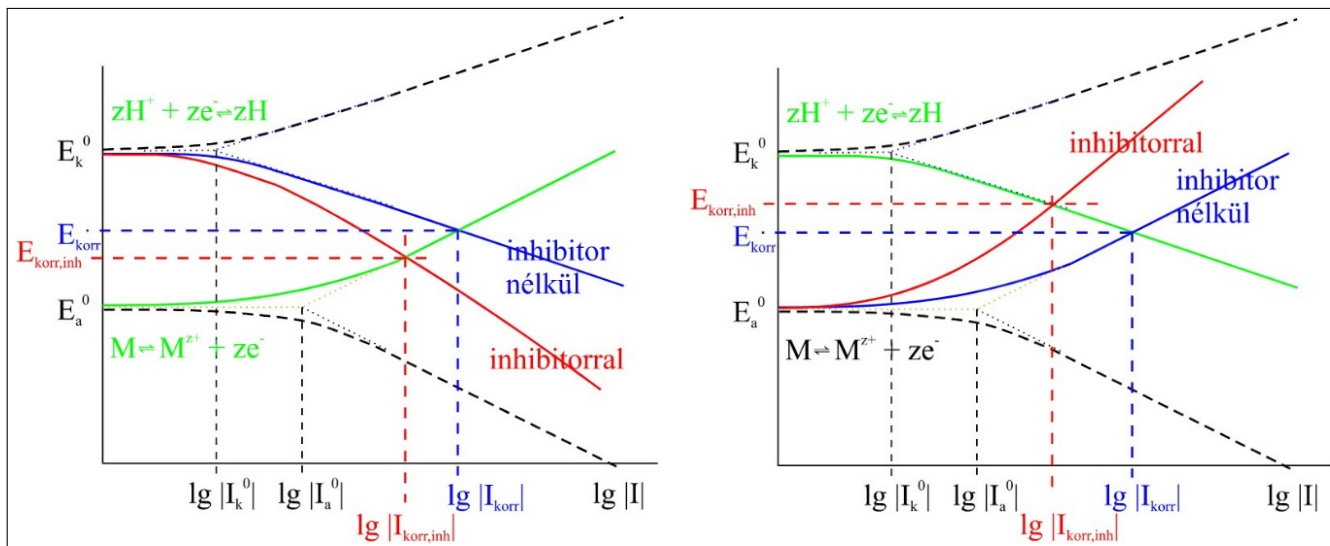
$$R_{\text{polarizációs}} = \frac{E - E_{\text{korr}}}{I} = \frac{\beta_a \beta_k}{I_{\text{korr}} (\beta_a + \beta_k) \ln 10}. \quad (20)$$

A helyzetet, méréseket bonyolíthatja az oldatokban jelenlevő oxigén. Ugyan $E_{\text{oxigén}}^0$ sokkal nagyobb, mint $E_{\text{hidrogén}}^0$ (az oxigén redukciója termodinamikailag „egyszerűb”, kevésbé negatív potenciálon megtörténhet, lsd. a 6. ábra), de általában a fémeken az oxigén redukciója lassú ($I_{\text{oxigén}}^0 \ll I_{\text{hidrogén}}^0$). Ezen felül az oxigén oldhatósága kicsi (8–10 mg/l híg vizes oldatokban, szobahőmérsékleten, 1 bar nyomású levegőből), így a felületi mennyisége gyakran anyagtranszport, pl. diffúzió limitált. Ez az áram – potenciál görbéken vízszintes áram „plató” (vagy statikus oldatban áramcsúcs) formájában, míg az Evans-diagramon függőleges letörésként jelenik meg (6. ábra), mutatva, hogy a reakció sebességét nem a töltéslépés sebessége szabja meg, így az a túlfeszültség további növelésével már nem befolyásolható. Még így is, a korrozációs áram sokkal nagyobb lehet, amennyiben az oldat oldott oxigént is tartalmaz. Ennek oka, hogy a fémkorrozóval (oxidációs reakció) egyidőben két redukációs reakció párhuzamosan játszódhat le (O_2 - és vízredukció). Korrozói esetén a redukációs reakciók együttes sebessége (áram) egyezik meg az oxidációs folyamat sebességével, ami ahhoz vezet, hogy a korrozációs potenciál pozitívabb értékre tolódik el az oxigénmentes esethez képest, és a korrozációs áram is nagyobb lesz ($I_H + I_O = I_M$, ezért $E_{\text{korr,O+H}} > E_{\text{korr,H}}$). A redukációs részfolyamatok nagyságának aránya a közeg pH-jától is függ.

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 korrozó valamelyik folyamata kinetikailag gátoltá válik. A felületen való kötődésükkel (általában kemisorpció, de lehet filmképződés is) befolyásolhatják:

- elsősorban az anódfolyamat (fémoldódás) Tafel-meredekségét növelik (anódos inhibitor) (7. ábra, bal oldal)



7. ábra. Adszorpciós inhibitorok hatása a korrózióra. Bal oldal: anódos inhibíció (a fémoldódást lassítja); pozitívabb korróziós potenciál. Jobb oldal: katódos inhibíció (a hidrogénfejlődést lassítja); negatívabb korróziós potenciál.

- elsősorban a katód folyamat (víz vagy oxigén redukció) Tafel-meredekségét növelik (katódos inhibitor) (7. ábra, jobb oldal)
- mindkét folyamat sebességét befolyásolják (vegyes inhibitor).

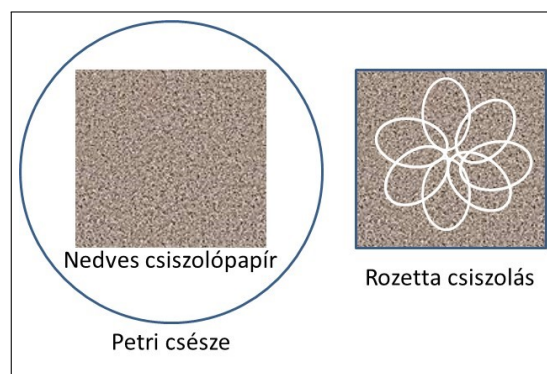
Fontos észrevenni, hogy a Tafel-meredekség növekedés a folyamat kinetikai gátlását jelenti. A meredekség mV/dekád, azaz azt mutatja meg, hogy a túlfeszültséget mennyivel kell növelni az áram egy nagyságrenddel való megnöveléséhez. Az inhibitorok hatékonyságát jellemezhetjük a százalékos védőképességükkel, ami

$$\text{védő\%} = \frac{I_{\text{korr}} - I_{\text{korr,inh}}}{I_{\text{korr}}} \cdot 100. \quad (21)$$

2. A gyakorlat kivitelezése

2.1. Oldatkészítés

Ha az oktató nem jelöl ki mást, készítsen 100 cm³, 1 mol/dm³-es koncentrációjú HCl oldatot tömény sósav hígításával! Ennek az oldatnak a felhasználásával készítsen 50 cm³, 30 mmol/dm³-es koncentrációjú inhibitor oldatot, amely tartalmaz 1 mol/dm³-es koncentrációjú HCl oldatot is! Azaz az inhibitor összetétele és moláris tömege alapján számolja ki az inhibitorból bemérendő tömeget, mérje be egy 50 cm³-es lombikba és töltsse fel a lombikot az 1 mol/dm³-es HCl oldattal! Ha az oktató nem jelöl ki mást, készítsen 50 cm³ 1 mol/dm³ koncentrációjú KCl oldatot is!



8. ábra. Csiszolás

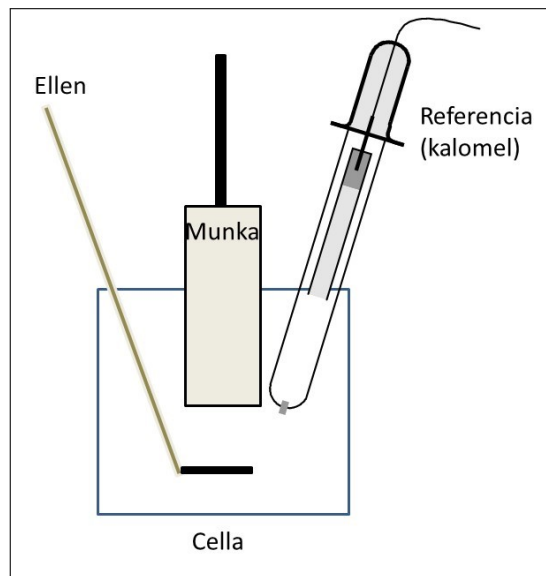
2.2. A vizsgálandó fémtárgy (az elektród) előkészítése

A mérésekhez használandó szénacél munkaelektrodot meg kell csiszolni desztillált vízzel megnedvesített csiszolópapíron! Az elektródot függőlegesen tartva körkörös és rozetta alakban kell mozgatni, hogy ne történjen deformációja, torzulása a sík felületnek (Isd. 8. ábra)! A csiszolás után (kb. 5 perc, rozsdamentes,

fényes felület kialakulása), az elektródot alaposan meg kell tisztítani desztillált vízzel, s lehetőleg egyből behelyezni az előkészített cellában levő vizsgálandó oldatba.

2.3. A cella összeállítása

Egy alacsony 50 ml-es főzőpoharat használjon! A pohár közepébe helyezze a munkaelektrodot (Isd. később), mellé (alá) az ellenelektrodot s a másik oldalára a Luggin-kapillárist vagy magát a referencia elektródot! Ha kapillárist használ, abba illessze a referencia elektródot, s egy fecskendő segítségével az oldalsó csonkon keresztül szívja fel az elektrolitoldatot a referencia elektródhoz! Figyeljen arra, hogy a referencia elektród gumi dugója rendesen tömítsen, s az oldat ne folyjon le a mérés során, mert ha megszakad a cellával a kontaktus, a rendszer károsulhat! Csatlakoztassa a három elektródot a potenciosztát megfelelő kivezetéseire! Referencia elektródként használjon 1 M KCl oldattal feltöltött kalomel elektródot! (Normál Kalomel Elektród, NKE, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{cc. Hg}_2\text{Cl}_2(\text{aq}) + 1\text{MKCl}$). A potenciosztát használati utasítását a gyakorlat felszerelése között találja meg.

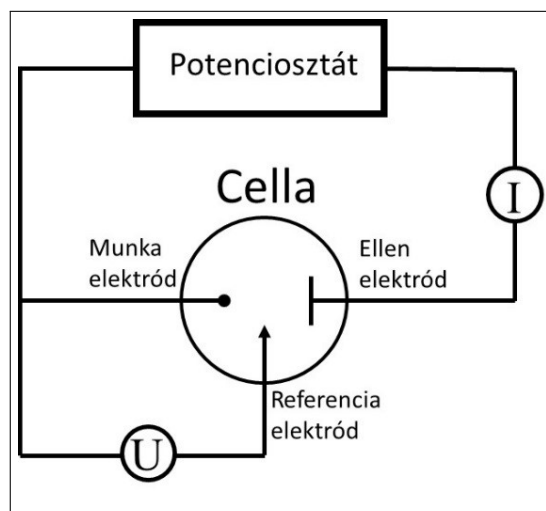


9. ábra. Elektródok elrendezése

2.4. Korróziós mérés inhibitort tartalmazó sósav oldatban

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

A mérés során a munka (vizsgált) és egy referencia (összehasonlítási, itt NKE) elektród közötti potenciálkülönbséget időben lineárisan változtatjuk, s közben mérjük a munka és egy ellenelektrod (segédelektrod) között folyó áramot (háromelektrodos elektrokémiai rendszer, 10. ábra). A potenciosztát feladata, hogy akkora áramot bocsásson át a munkaelektrodon (a vizsgált elektródon), hogy egy egyensúlyban levő, így referenciaként használható elektródhoz képest a potenciálja 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.



10. ábra. 3 elektródos mérés elvi vázlata

Az aktuális potenciosztát mérési leírása szerint indítsa el a katódos (redukciós) polarizációs mérést, amikor a hidrogén ion (víz vagy oxigén) redukciójának potenciálfüggését mérjük az adott elektródfelületen! Ennek a mérésnek első része a nyitott áramköri (árammentes) elektródpotenciál érték (*Open Circuit Potential, OCP*) meghatározása. Várjon, amíg ez stabilizálódik, kialakul a stacionárius állapot, a rendszer beáll a korróziós potenciál értékére! Ezután automatikusan beindul a tényleges polarizációs mérés 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 és helyezze vissza az elektródot az oldatba, 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 az OCP meghatározása. Várjon, amíg ez stabilizálódik (kialakul a stacionárius állapot, a rendszer beáll a korróziós

potenciál értékére)! Ezután automatikus beindul a tényleges polarizációs mérés, 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

Az elektródot újra le kell csiszolni, a cellát és az elektródokat lemosni, és az oldatot kicserélni az inhibitor nélküli sósavoldatra! Helyezze el a három elektródot a cellában és csatlakoztassa a potenciosztáthoz! Ismétlje meg a 2.4. alfejezet szerinti méréseket!

2.6. Korróziós mérés KCl oldatban

Az elektródot újra le kell csiszolni, a cellát és az elektródokat lemosni, és az oldatot kicserélni a KCl oldatra! Helyezze el a három elektródot a cellában és csatlakoztassa a potenciosztáthoz! Ismétlje meg a 2.4. alfejezet szerinti méréseket! *Használjon a méréshez egy másik referencia elektródot, amely nem szennyezett a sávvval!*

3. Mérési eredmények kiértékelése

1. **Korróziós folyamatok termékei:** A mért korróziós potenciálok és az egyes oldatokban becsült pH értékek alapján (valamint figyelembe véve a polarizációs görbék alakját) állapítsa meg, milyen korróziós folyamatok történhettek az egyes rendszerekben! Használja a Pourbaix-diagramot (1. ábra)! Ehhez számítsa át a korróziós potenciálokat a Standard Hidrogén Elektróddal szemben, melyhez az NKE potenciálját (vs SHE) tekintse szobahőmérsékleten 0,285 V-nak: $E_{\text{korr,mért (vs NKE)}} = E_{\text{korr (vs SHE)}} - E_{\text{NKE (vs SHE)}}$. Az eredményeket az alábbi táblázatnak megfelelően foglalja össze:

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

2. **Korróziós potenciálok meghatározása:** A nyitott áramköri potenciálok (korróziós potenciálok) értékeit a különböző rendszerek és polarizációs irányok esetén foglalja össze az 1. táblázatnak megfelelően!
3. **Polarizációs ellenállások meghatározása:** Ábrázolja a mérések kezdeti szakaszainak elektródpotenciáljait (katódos és anódos polarizáció 1–20. pontjai) az áramerősségek függvényébe és határozza meg a polarizációs ellenállást adott rendszer és adott irányú polarizáció esetén. Eredményeit tüntesse fel az 1. táblázatban!
4. **Tafel-meredekségek meghatározása:** A mérések polarizációs görbéinek elektródpotenciál – lg I/A ábrázolásából a lineáris szakaszokra való egyenes illesztéssel határozza meg a Tafel-meredekségeket! *Figyelem! A Tafel-meredekségek pozitív mennyiségként vannak definiálva!* Eredményeit tüntesse fel az 1. táblázatban!

5. **Korróziós áramok meghatározása a Tafel-egyenesekből:** Az előző feladat egyeneseinek az adott esetben mért E_{korr} -ral való metszéspontjaiból határozza meg a korróziós áramokat ((17) és (18) egyenletek)! Hasonlítsa össze az értékeket, és indokolja az esetleges eltéréseket! Eredményeit tüntesse fel az 1. táblázatban!
6. **Korróziós áramok meghatározása a polarizációs ellenállásokból:** A polarizációs ellenállások és a Tafel-meredekségek ismeretében is határozza meg a korróziós áramokat ((20) egyenlet) és eredményeit tüntesse fel az 1. táblázatban!
7. **A korrózió sebességének számítása:** A korróziós áramok, a töltésszám változás, valamint az elektród felületének nagysága ismeretében számolja ki a korrózió sebességét a szokásos mm/év egységekben. *A számoláshoz szüksége lesz a vas sűrűségére és relatív atomtömegére is.* Eredményeit tüntesse fel az 1. táblázatban!
8. **Az inhibitor védőképessége:** Ahol releváns, számolja ki az inhibitor százalékos védőképességét mind a Tafel-egyenesekből, mind a polarizációs ellenállásokból számolt I_{korr} értékekkel! Eredményeit tüntesse fel az 1. táblázatban! A korróziós potenciál eltolódása, a polarizációs ellenállás változása és a Tafel-görbék változása alapján becsülje meg az inhibíció típusát, anódos, katódos vagy vegyes!
9. **A szimmetria faktorok meghatározása:** A (legvalószínűbb) oxidációs és redukációs folyamatok töltésszám változása és a Tafel-meredekségek alapján becsülje meg az oxidációs és redukációs folyamat szimmetria faktorát ((16) egyenlet)! Eredményeit tüntesse fel a 2. táblázatnak megfelelően!
10. **Konklúzió:** Értékelje az eredményeket! 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? Hogyan védené meg hatékonyan a fémtárgyat a korróziótól az adott közegben? Bármilyen észrevétel!

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

Rendszer	Inh katódos	Inh anódos	HCl katódos	HCl anódos	KCl katódos	KCl anódos
$E_{\text{korr}} / \text{V}$						
R_p / Ω						
$\beta / (\text{V/dekád})$						
$I_{\text{korr}} / \text{A}$						
$I_{\text{korr}} / \text{A}$ (R_p -ből)						
Korrózió sebessége / (mm / év) (I_{korr} -ből)						
Korrózió sebessége / (mm / év) (R_p -ből)						
védő% (Tafelből)						
védő% (R_p -ből)						

2. táblázat. A szimmetria faktor meghatározása.

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

Ellenőrző kérdések

1. Mit nevezünk elektródpotenciálnak és mit nevezünk standard elektródpotenciálnak?
2. A Standard Hidrogén Elektród 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 $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}(a_{\text{Fe}})::\text{H}^+(a_{\text{H}})|\text{H}_2(p_{\text{H}})|\text{Pt}$ galván-cellára!
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 és a Faraday-állandó 96485 C/mol.