A VAS CSOPORT FÉMEINEK KORRÓZIÓS VISELKEDÉSE KÉN-HIDROGÉN TARTALMU ELEKTROLITOKBAN

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRTA

ÉS

A JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM TERMÉSZETTUDOMÁNYI KARÁHOZ BENYUJTOTTA

KAHÁN RÓBERT

KÉSZÜLT

A JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM ÁLTALÁNOS ÉS FIZIKAI-KÉMIAI TANSZÉKÉN ÉS AZ ÁLTALÁNOS GÉPTERVEZŐ IRODÁBAN

BUDAPEST, 1977.

B 1445
József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára
SZEGED

TARTALOMJEGYZÉK

		oldal
I.	Bevezetés	1
II.	Irodalom	4
1.	A kén-hidrogén tartalmu vizes oldatokban lejátszódó korrózió jellemzése az Fe-S-H_2O, Co-S-H_2O és Ni-S-H_2O terner rendszerek potenciál-pH egyensulyi diagramjai alapján	7
1.1	Fe-S-H_2O terner rendszer	7
1.2	Co-S-H_2O terner rendszer	14
1.3	Ni-S-H_2O terner rendszer	18
2.	A vas, kobalt és nikkel elektrokémiai korróziójának mechanizmusa	23
2.1	Az anódos fémoldódás mechanizmusa	24
2.1.1	Az Fe, Co, Ni anódos oldódásának mechanizmusa H_2S távollétében	24
2.1.2	A vas, kobalt és nikkel anódos oldódásának mechanizmusa kén-hidrogén tartalmu vizes oldatokban	31
2.2	A vascsoport fémeinek passziválódása	35
III.	Kisérleti rész	37
1.	Célkitüzések	37
2.	Kisérleti körülmények	38
2.1	A mérések előkészitése és kivitelezése	38

		oldal
3.	Az alkalmazott kisérleti módszerek leirása	4o
3.1	A periódikus galvanosztatikus polarizáció módszere	4o
3.2	A korróziósebesség meghatározása a polarizációs ellenállás alapján	43
3.3	Potenciodinamikus vizsgálatok	46
3.4	Galvanosztatikus polarizációs módszerek	47
4.	A kisérleti eredmények bemutatása és értékelése	47.
4.1	A potenciál-pH diagramok kisérleti ellenőrzése periódikus galvanosztatikus polarizációval	47
4.1.1	Fe-S-H_2O terner rendszer	48
4.1.2	Co-S-H_2O terner rendszer	51
4.1.3	Ni-S-H_2O terner rendszer	54
4.2	A polarizációs ellenállás mérése során kapott eredmények	6o
4.2.1	A vas korróziósebességének változása az oldatösszetétellel és a hőmérséklettel	6o
4.2.2	A kobalt korróziósebességének változása az oldatösszetétellel és a hőmérséklettel	66
4.2.3	A nikkel korróziósebességének változása az oldatösszetétellel és a hőmérséklettel	69

oldal

4.3	Kobalt és nikkel elektródon végzett anódos polarizációs vizsgálatok	73
4.4	A vas, kobalt és nikkel tiszta fémek passziválási sajátságainak változása H_2S hatására	79
4.4.1	A vas passziválódási sajátságainak változása kén-hidrogén hatására	78
4.4.2	A kobalt passziválódási sajátságainak változása kén-hidrogén hatására	86
4.4.3	A nikkel passziválódási sajátságainak változása H_2S hatására	9o
IV.	Összefoglalás	94

IRODALOMJEGYZÉK

I. B E V E Z E T É S

A korrózió elleni védekezés az utóbbi évtizedekben az ipari kármegelőzés fontos területévé fejlődött.

Az ipari berendezések fő szerkezeti anyagait - a szénacélt és különböző összetételü vasötvözeteket - kárositó agressziv anyagok közül a vizben oldott kén-hidrogén jelentős problémákat okoz.

Kén-hidrogén jelenlétében a fémoldódás sebességének növekedése mellett, hidrogénridegedés és pontkorrózió is bekövetkezhet.

Igen jelentős például a kéntartalmu kőolaj és földgáz kitermelésekor a jelenlévő vizben oldott kén-hidrogén okozta károsodás.

A kőolaj feldolgozása során alkalmazott magas hőmérséklet a szerves kénvegyületek bomlását idézi elő. A bomlás során keletkező kén-hidrogén, a jelenlévő klorid-ion és viz, rendkivül korróziv körülményeket teremt.

A szulfátredukáló baktériumok által termelt kén-hidrogén a talajba fektetett csővezetékek élettartamát jelentősen megröviditi./2/

Szulfidos ércekkel érintkező bányavizek agresszivitása szintén az oldott kén-hidrogénnek tulajdonitható.

A teljesség igénye nélkül felsorolt példák is mutatják a kén-hidrogén okozta korróziós károk gyakorlati jelentőségét.

Hatékony védekezés a gyakorlatban inhibitorokkal, speciális ötvözetekkel, valamint galvánbevonatokkal lehetséges.

A megfelelő védekezési módszer kiválasztása érdekében elsősorban a vas, illetve ötvöző anyagainak elektrokémiai korróziója során lejátszódó részfolyamatokat és a reakcióban keletkező termékeket kell megismernünk.

A vas, kén-hidrogén jelenlétében lejátszódó, korróziós folyamatait számos szerző tanulmányozta. A kapott eredmények azonban sok esetben egymásnak ellentmondanak. A nagyszámú irodalmi munkában található eredmények elsősorban az erősen savas, illetve erősen lugos pH tartományban bekövetkező folyamatokra nyujtanak felvilágositást.

Nikkel és kobalt oldódásával, illetve kén-hidrogén tartalmu közegben bekövetkező korróziójával csak kevés kutató foglalkozott. Ezek a fémek, mint a vas ötvöző anyagai, valamint galván bevonatok fontosak. Az elmondottak indokolják a témakör további és alaposabb tanulmányozását.

A József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Tanszékének korróziós munkacsoportja már több éve foglalkozik a gyakorlatban fontos fémek kén-hidrogén jelenlétében bekövetkező korróziójának elméleti és gyakorlati kérdéseivel. Dolgozatomban ehhez a kutatáshoz kivántam kapcsolódni.

Munkám során összehasonlitottam a vascsoport fémeinek korróziós sajátságait kén-hidrogén mentes illetve kén-hidrogén tartalmu oldatokban. Először az Fe-S-H_2O, Co-S-H_2O

és Ni-S-H_2O terner rendszerek potenciál-pH egyensulyi diagramjait tanulmányoztam. A feltételezett elektródreakciók termodinamikai adataiból számolt potenciál -pH u.n. POURBAIX diagram az adott pH illetve potenciáltartományban a fém korróziós viselkedésére adhat felvilágositást./3/

HORVÁTH és NOVÁK több fémre kidolgozták a kén-hidrogén tartalmu rendszerek potenciál-pH egyensulyi diagramjait.

A potenciál-pH diagramok egyensulyi viszonyokra vonatkoznak és csak a reakciók termodinamikai lehetőségeire adnak felvilágositást. A tényleges korróziós folyamat számos kinetikai paramétertől függ, ezért a valóságos helyzetet csak kinetikai vizsgálatokkal kiegészitve lehet tanulmányozni.

Méréseimet többféle, egymást kiegészitő módszerrel végeztem, hogy a vizsgált fém-korróziós közeg rendszerről lehetőleg helyes képet kapjak.

Dolgozatomban először a témához kapcsolódó irodalmat igyekeztem összefoglalni, majd a célkitüzés kijelölése után a kisérleti körülményeket, a berendezéseket, a vizsgálati módszereket, végül a kisérleti eredményeket és azok értelmezését ismertetem.

II. I R O D A L O M

Mint ismeretes, ha kén-hidrogénnel telitett vizes oldatba vaslemezt meritünk, a felületen rövid idő alatt laza szerkezetü vas-szulfid réteg alakul ki és hidrogén fejlődés indul meg. A hidrogén képződése sokkal intenzivebb, mint az azonos pH-jú /pH=4,5/ oldott oxigént nem tartalmazó savakban./4/

A korrózió sebessége H_2S távollétében mért o,1-o,2 g m^{-2} nap^{-1} értékről 1,o-1,6 g m^{-2} nap^{-1} értékre növekszik, ha az oldatot kén-hidrogénnel telitjük. /5,6/ A sebesség növekedésén kivül a korródálódó fém felülete rövid idő után rideggé, hosszabb idő után törékennyé válik./7/ Ez azt mutatja, hogy a keletkező hidrogén bediffundál a fémbe és rontja a fém fizikai sajátosságait /plasztieitását, tartós szilárdságát/, ezáltal rideg törést idéz elő.

A vizsgálatok eredményei egyértelmüen azt mutatták, hogy a kén-hidrogénnel telitett vizes oldatokban a korrózió sebessége, valamint a fém ridegedése H_2S hatására gyakorlatilag a teljes savanyú pH tartományban növekszik./8,9/ Számos szerző bizonyitotta, hogy a Co és Ni korróziós viselkedése H_2S mentes oldatokban hasonló a vaséhoz /59-64/. A kobalt és a nikkel korróziós viselkedését savanyú, kénhidrogén tartalmú oldatokban csak kevés szerző tanulmányozta. Ezekből az eredményekből is kitünik azonban, hogy a Co, Ni korróziós sebessége erősen savanyú oldatokban H_2S jelenlétében szintúgy megnövekszik.

Ellentétben a vassal a H_2S jelenlétében a pH növekedésével kialakuló kobalt és nikkel szulfidok nagyobb védőhatást fejtenek ki, mint a vas-szulfidok. Ezt mutatják pl. CHATFIELD és SHREIR /lo/ eredményei, akik a kobalt-szulfidok és nikkel szulfidok fékezőhatását passziválódásnak nevezik, jóllehet az általuk közölt polarizációs görbék alapján a passzivációra következtetni kissé önkényes feltételezéssel lehet.

Az előzőekből kitűnik, hogy a kén-hidrogén mindhárom fém korróziós viselkedését befolyásolja. Ez a befolyásoló hatás több tényezőből állhat. A H_2S megváltoztathatja a katódos és/vagy az anódos folyamatok sebességét akár ugy, hogy ezeket a folyamatokat katalizálja, vagy inhibitálja, akár ugy, hogy önmaga is átalakul a korróziós folyamatban és pl. a keletkezett oldhatatlan reakciótermékek fékezik a korróziót.

Vizsgáljuk meg először, mit lehet kiolvasni a korróziós viselkedésről a Pourbaix diagramokból. A potenciál - pH egyensúlyi diagramok - mint a bevezetőben is említettem - hasznos segitséget nyujthatnak a fémek korróziós viselkedésének és a H_2S hatásának megitélésénél.

A továbbiakban a Fe-S-H_2O, Co-S-H_2O, valamint a Ni-S-H_2O terner rendszerek POURBAIX-diagramjait és a diagramokból levont következtetéseket tárgyalom./1.fejezet/.

Ezekből a diagramokból azonban a korrózió kinetiká-

jára és a mechanizmusra nem lehet következtetni. Ezeket a kérdéseket vizsgáló irodalmat a POURBAIX-diagramok tárgyalása után mutatom be. /lásd 2. fejezet/

1. A kén-hidrogén tartalmú vizes oldatokban lejátszódó korrózió jellemzése az Fe-S-H_2O, Co-S-H_2O és Ni-S-H_2O terner rendszerek potenciál-pH egyensúlyi diagramjai alapján

1.1 Fe-S-H_2O terner rendszer

A kén-hidrogén - valamint disszociációjakor és oxidációjakor keletkező termékek - jelenlétében vizes oldatokban feltételezett elektródreakciók termodinamikai adatokból számítható egyensúlyi potenciáljait a pH illetve a potenciálmeghatározó ionok aktivitásának a függvényében először HORVÁTH és NOVÁK /11-14/ ábrázolta és tárgyalta a diagramból levonható következtetéseket.

A Fe-S-H_2O terner rendszer diagramjának szerkesztésénél figyelembe vett reakciók: /3,15/

I.táblázat

1. $S + H^+ + 2e^- = HS^-$

$E = -0{,}059 - 0{,}0295\ pH - 0{,}0295\ lg\ a_{HS^-}$

2. $S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$

$E = 0{,}142 - 0{,}0591\ pH - 0{,}0295\ lg\ p_{H_2S}$

3. $SO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^- = S + 4H_2O$

$E = 0{,}357 - 0{,}0788\ pH + 0{,}00998\ lg\ a_{SO_4^{2-}}$

4. $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$

$$E = 0{,}303 - 0{,}0739pH + 0{,}0074 \lg \frac{a_{SO^{2-}}}{a_{H_2S}}$$

5. $SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- = HS^- + 4H_2O$

$$E = 0{,}252 - 0{,}0665pH + 0{,}0074 \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HS^-}}$$

6. $H_2S + 2e^- = S^{2-} + H_2O$

$$E = -0{,}651 + 0{,}0295 \lg \frac{a_{H_2S}}{a_{S^{2-}}}$$

7. $H_2S + e^- = HS^- + 1/2H_2$

$$E = -0{,}412 + 0{,}059 \lg \frac{a_{H_2S}}{a_{HS^-}}$$

8. $2H^+ + 2e^- = H_2$

$$E = -0{,}0591\ pH - 0{,}0295 \lg p_{H_2}$$

9. $SH^- + e^- = S^{2-} + 1/2\ H_2$

$$E = -0{,}891 - 0{,}059 \lg a_{S^{2-}} + 0{,}059 \lg a_{HS^-}$$

$$-0{,}059 \lg p_{H_2}$$

10. $S + 2e^- = S^{2-}$

$$E = 0{,}504 - 0{,}0295 \lg a_{S^{2-}}$$

11. $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$

$E = -0,441 + 0,0295 \lg a_{Fe^{2+}}$

12. $FeS + 2H^+ + 2e^- = Fe + H_2S$

$E = -0,334 - 0,0591\ pH - 0,0295 \lg p_{H_2S}$

13. $FeS + H^+ + 2e^- = Fe + HS^-$

$E = -0,564 - 0,0295\ pH - 0,0295 \lg a_{HS^-}$

14. $FeS + 2e^- = Fe + S^{2-}$

$E = -0,970 - 0,0295 \lg a_{S^{2-}}$

15. $Fe^{2+} + H_2S = FeS + 2H^+$

$\lg k = -3,7$

$\lg a_{Fe^{2+}} = 3,7 - = p_H - \lg p_{H_2S}$

16. $FeS_2 + 2H^+ + 2e^- = FeS + H_2S$

$E = -0,187 - 0,059\ pH - 0,0295 \lg p_{H_2S}$

17. $FeS_2 + H^+ 2e^- = FeS + HS^-$

$E = -0,423 - 0,0295\ pH - 0,0295 \lg a_{HS^-}$

18. $FeS_2 + 2e^- = FeS + S^{2-}$

$E = -0,837 - 0,0295 \lg a_{S^{2-}}$

19. $Fe^{2+} + 2H_2S = FeS_2 + 4H^+ + 2e^-$

$E = -0,140 - 0,118\ pH - 0,0295 \lg a_{Fe^{2+}}$

20. $FeS_2 + 4H^+ + 4o^- = Fe + 2H_2S$

$E = -o,26o - o,o59\ pH - o,o147\ lg\ p_{H_2S}$

21. $FeS_2 + 2H^+ + 4e^- = Fe + 2HS^-$

$E = -o,497 - o,o295\ pH - o,o147\ lg\ a_{HS^-}$

22. $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6H^+ + 6e^-$

$E = -o,o85 - o,o59\ pH$

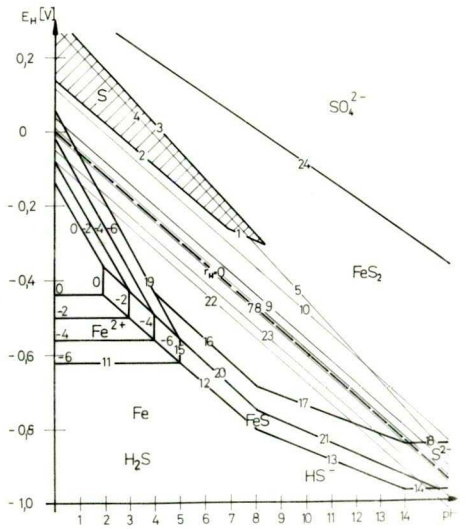
23. $Fe + H_2O = FeO + 2H^+ + 2e^-$

$E = -o,o47 - o,o59\ pH$

24. $Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 38H^+ + 3oe^- = 2FeS_2 + 19H_2O$

$E = o,39o - o,o48\ pH$

Az I. táblázatban figyelembe vett elektródreakciók alapján összeállított diagramot az 1. ábrán mutatom be.



1. ábra

A vas szulfidokra, illetve ezek átalakulására vonatkozó részletes diagramot BOUET és BRENET /16/ állitott össze. A vegyes szulfid-oxid rétegek képződésének lehetőségeit feltüntető, különböző hőmérsékletekre kiszámitott Fe-S-H_2O potenciál -pH egyensulyi diagramok kiszámitása HORVÁTH és munkatársainak /17/ nevéhez füződik.

HORVÁTH, NOVÁK /11-14/, valamint HORVÁTH, HACKL, MÁRTA, RAUSCHER /18-22/ a diagramokból számos következtetést vont le vasnak kén-hidrogént, illetve disszociációs és oxidációs termékeit tartalmazó vizes oldatokban végbemenő korróziójára, valamint a korrózióvédelem lehetőségeire vonatkozóan.

A diagramból levonható főbb következtetések:

- ismeretes, hogy az Fe-H_2O biner rendszer esetében a korróziós folyamatra jellemző elektromotoros erő / az anódos és katódos elektródfolyamatok egyensulyi potenciáljának algebrai különbsége neutrális és lúgos pH értékeknél nagyon kicsi. Kénhidrogén és disszociációs termékeinek jelenlétében azonban mint az 1.sz. ábrán is látható az Fe/Fe^{2+} és a H_2/H^+ elektródok egyensulyi potenciáljai közötti különbség, azaz az elektromos erő minden pH értéknél jelentős.

- a korrózió során lejátszódó reakcióra vonatkozóan megállapitható, hogy pH=9-ig anódos irányban a

József Attila Tudományegyetem Könyvtár SZEGED

$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$ 1.

fémoldódás, valamint a szulfid képződés

$Fe + H_2S = FeS + 2H^+ + 2e^-$ 2.

$Fe + HS^- = FeS + H^+ + 2e^-$ 3.

$Fe + S^{2-} = FeS + 2e^-$ 4.

amely a H^+ hatására oldódik az

$FeS + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2S$ 5.

reakcióegyenlettel leírható módon.

katódos irányban a hidrogén

$2H^+ + 2e^- = H_2$ 6.

$H_2S + e^- = SH^- + 1/2H_2$ 7.

$H_2S + 2e^- = S^{2-} + H_2$ 8.

$HS^- + e^- = S^{2-} + 1/2H_2$ 9.

reakcióban képződhet.

- elemi kén jelenlétében a H_2S/S redox potenciálja minden pH értéknél pozitívabb mint a H_2/H^+ egyensulyi potenciálja, tehát a korrózióra jellemző elektromotoros erő is nagyobb; pl. NAUMANN és CARIUS /4/ a H_2S korróziósebesség növelő hatásának magyarázatára ezért tételezi fel elemi kén jelenlétét és aktiv szerepét a korrózió folyamatában. Gyakorlati tapasztalatok is azt mutatják, hogy elemi kén jelenlétében a vas, acél és nikkelezett tárgyaknál rendkivül nagy korróziós károsodás jelentkezik. /36/

- Az 1 sz. ábrán az is látható, hogy pH = 2 és pH = 7 között az elektromotoros erő nem függ a pH-tól. EWING /23/ számitásai szerint is csak a H_2S koncentrációtól függ az elektromotoros erő értéke. /folyamatos hidrogénfejlődést feltételezve/.

A kisérleti tapasztalatok azonban a fenti ténynek ellentmondanak ugyanis pH = 5 körül a korrózió sebesség jelentősen lecsökken. Ennek magyarázatát EWING /23/, valamint HORVÁTH és munkatársai /3,18/ abban látják, hogy a korrózió sebességét ezen pH tartománytól a keletkező vas-szulfid kicsapódási helye döntően befolyásolja.
A kicsapódás helyét az Fe^{2+} és az S^{2-} ionok aktivitásának aránya azaz az FeS oldékonysági szorzata /amely pH függő/, végsősoron az oldat pH-ja határozza meg.

A két ion aktivitása pH = 6,72-nél egyenlő. Ha az oldat pH-ja ennél kissbb, a fém felületétől távolabb, lúgosabb oldatokban a fém felületén képződik a vasszulfid, ami a korrózió sebességét fékezheti.
A gyakorlatban is, a lúg adagolásával kén-hidrogén tartalmú vizes oldatok agressziv hatását csökkentik. /5,24/

- az 1.sz. ábrán látható egyensúlyi diagramon a vo-

malkázott terület azt a potenciál pH tartományt jelenti, melyen belül az elemi kén stabil. MAYER és munkatársai /25/ valamint TURANDT /26/ és mások bizonyitják, hogy a szulfid rétegek nem idézik elő a fém felület passziválását, sőt depasszivál hatásuak.

- H_2S, illetve szulfidok jelenlétében tehát mind az immunitás, mind a passziválódás tartománya jelentősen leszükül.

1.2 Co-S-H_2O terner rendszer

A diagram szerkesztésénél figyelembe vett reakciót a II. táblázatban ismertetjük.

II. táblázat

1. $S + H^+ + 2e^- = HS^-$

   $E = -0,059 - 0,0295\ pH - 0,0295\ lg\ a_{HS^-}$

2. $S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$

   $E = 0,142 - 0,0591\ pH - 0,0295\ lg\ p_{H_2S}$

3. $SO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^- = S + 4H_2O$

   $E = 0,357 - 0,0788\ pH + 0,00998\ lg\ a_{SO_4^{2-}}$

4. $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$

$$E = 0{,}303 - 0{,}0739\ pH + 0{,}0074\ lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2S}}$$

5. $SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- = HS^- + 4H_2O$

$$E = 0{,}252 - 0{,}0665\ pH + 0{,}0074\ lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HS^-}}$$

6. $H_2S + 2e^- = S^{2-} + H_2O$

$$E = -0{,}651 + 0{,}0295\ lg \frac{a_{H_2S}}{a_{S^{2-}}}$$

7. $H_2S + e^- = HS^- + 1/2H_2$

$$E = -0{,}412 + 0{,}059\ lg \frac{a_{H_2S}}{a_{HS^-}}$$

8. $2H^+ + 2e^- = H_2$

$$E = -0{,}0591\ pH - 0{,}0295\ lg\ p_{H_2}$$

9. $SH^- + e^- + S^{2-} + 1/2\ H_2$

$$E = -0{,}891 - 0{,}059\ lg\ a_{S^{2-}} + 0{,}059\ lg\ a_{HS^-} - 0{,}059\ lg\ p_{H_2}$$

10. $S + 2e^- = S^{2-}$

$$E = 0{,}504 - 0{,}0295\ lg\ a_{S^{2-}}$$

11. $Co^{2+} + 2\,e^- = Co$

$E = 0{,}277 + 0{,}0295 \lg a_{Co^{2+}}$

12. $CoS + 2H^+ + 2e^- = Co + H_2S$

$E = 0{,}259 - 0{,}0591\ pH - 0{,}0295 \lg p_{H_2S}$

13. $CoS + H^+ + 2e^- = Co + HS^-$

$E = -0{,}494 - 0{,}0295\ pH - 0{,}0295 \lg a_{HS^-}$

$= -0{,}494 - 0{,}0591\ pH + 0{,}2065$

14. $CoS + 2e^- = Co + S^{2-}$

$E = -0{,}908 - 0{,}0295 \lg a_{S^{2-}}$

15. $Co^{2+} + H_2S = CoS + 2H^+$

$\lg K = -0{,}62$

$\lg a_{Co^{2+}} = 0{,}62 - 2\ pH - \lg p_{H_2S}$

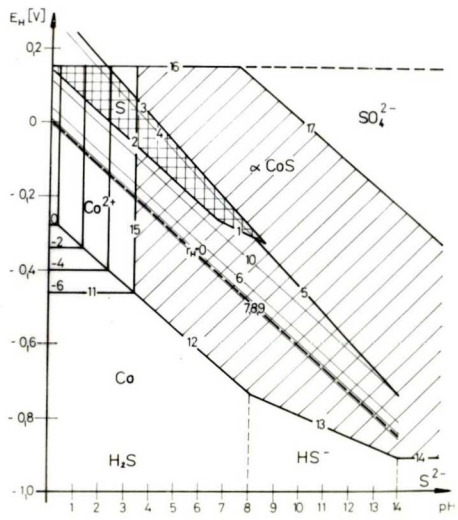
16. $Co^{2+} + S + 2e^- = CoS$

$E = 0{,}152 + 0{,}0295 \lg a_{Co^{2+}}$

17. $CoO + S + 2H^+ + 2e^- = CoS + H_2O$

$E = 0{,}595 - 0{,}0591\ pH$

A diagram a 2. ábrán látható. /az ábrán csak az α CoS stabilitási tartománya látható./



2. ábra

Ezen diagramot összehasonlitva a Co-H_2O biner rendszer egyensúlyi diagramjával /15/ látható, hogy - hasonlóképpen mint a vasnál - a Co/CoS és H_2/H^+ elektrodok egyensulyi potenciáljai közötti különbség minden pH-nál jelentős.

A 2. ábra ugyanakkor azt is szemlélteti, hogy a kobalt szulfidjai már pH = 3 körül kicsapódnak a fém felületen. Ennél lúgosabb oldatokban tehát összefüggő szulfid réteggel lehet számolni.

A $Co-H_2O$ biner rendszer diagram helyességét GÖHR /27/, valamint APPELT és BALEWSKI /28/ kisérletekkel bizonyitották. GÖHR a különböző összetételü kobalt-oxidok képződésére vonatkozó termodinamikai adatokat kritikailag értékelve megállapitotta, hogy az irodalomban található $\triangle G^o$, illetőleg egyensulyi állandó értékekből számitható egyensulyi potenciálok egyes oxidoknál egymástól o,1 V értékkel is különböznek attól függően, hogy mely szerző által adott $\triangle G$ értékből indulunk ki. Ez ismételten felveti a potenciál -pH egyensulyi diagramok kisérleti ellenőrzésének szükségességét.

1.3 $Ni-S-H_2O$ terner rendszer

A $Ni-S-H_2O$ terner rendszer potenciál -pH egyensulyi diagramját HORVÁTH /3/ állitotta össze, az általa figyelembe vett reakciókat a III;táblázatban, a diagramot a 3. ábrán mutatom be.

III.Táblázat

1. $S + H^+ + 2e^- = HS^-$

   $E = -o,o59 - o,o295\ pH - o,o295\ \lg a_{HS^-}$

2. $S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$

   $E = o,142 - o,o591\ pH - o,o295\ \lg p_{H_2S}$

3. $SO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^- = S + 4H_2O$

$E = 0{,}357 - 0{,}0788\ pH + 0{,}00998\ \lg a_{SO_4^{2-}}$

4. $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$

$E = 0{,}303 - 0{,}0739\ pH + 0{,}0074\ \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2S}}$

5. $SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- = HS^- + 4H_2O$

$E = 0{,}252 - 0{,}0665\ pH + 0{,}0074\ \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HS^-}}$

6. $H_2S + 2e^- = S^{2-} + H_2O$

$E = -0{,}651 + 0{,}0295\ \lg \frac{a_{H_2S}}{a_{S^{2-}}}$

7. $H_2S + e^- = HS^- + 1/2H_2$

$E = -0{,}412 + 0{,}059\ \lg \frac{a_{H_2S}}{a_{HS^-}}$

8. $2H^+ + 2e^- = H_2$

$E = -0{,}0591\ pH - 0{,}0295\ \lg p_{H_2}$

9. $SH^- + e^- = S^{2-} + 1/2H_2$

$E = -0{,}891 - 0{,}059\ \lg a_{S^{2-}} + 0{,}059\ \lg a_{HS^-}$

$- 0{,}059\ \lg p_{H_2}$

10. $S + 2e^- = S^{2-}$

$E = 0,504 - 0,0295 \lg a_{S^{2-}}$

11. $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$

$E = -0,250 + 0,0295 \lg a_{Ni^{2+}}$

12. $NiS + 2H^+ + 2e^- = Ni + H_2S$

$E = -0,213 - 0,0591\ pH - 0,0295 \lg p_{H_2S}$

13. $NiS + H^+ + 2e^- = Ni + HS^-$

$E = 0,449 - 0,0295\ pH - 0,0295 \lg a_{HS^-}$

14. $NiS + 2e^- = Ni + S^{2-}$

$E = -0,860 + 0,0295 \lg a_{S^{2-}}$

15. $Ni^{2+} + H_2S = NiS + 2H^+$

$\lg K = -1,23$

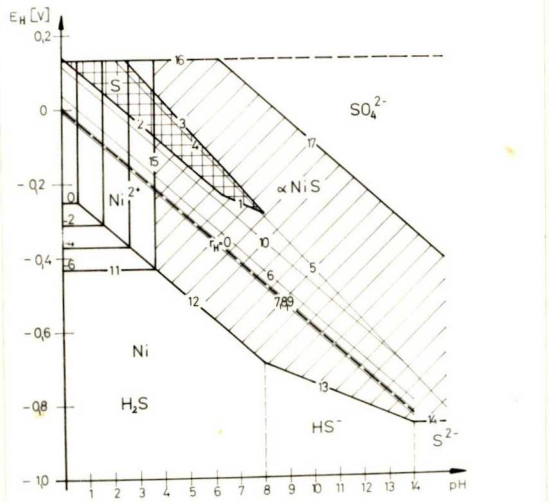
$\lg a_{Ni^{2+}} = 1,23 - 2\ pH - \lg a_{H_2S}$

16. $Ni^{2+} + S + 2e^- = NiS$

$E = 0,13 + 0,0295 \lg a_{Ni^{2+}}$

17. $NiO + S + 2H^+ + 2e^- = NiS + H_2O$

$E = 0,493 - 0,0591\ pH$



3. ábra

Mint ismeretes /29/ a nikkel és a kobalt elektrokémiai viselkedése, illetve korróziós tulajdonsága hasonlóak, pl. megvalósítható a nikkel-kobalt ötvözet galvanikus leválasztása /30/

A Ni-S-H_2O, illetve a Co-S-H_2O terner rendszerek potenciál -pH diagramjai nagyon hasonlóak és ugyanazon következtetések érvényesek mindkét esetben. Ez a hasonló viselkedés a 2. és 3. ábrák összehasonlításából is kitünik.

A Ni-S-H_2O terner rendszer potenciál -pH egyensulyi diagramjait NACKL, LANGE és OHSE /32,33/ kísérletileg ellenőrizte. CHATFIELD és SHREIR /10/ azt találta, hogy HORVÁTH és HACKL /22/ által a kénhidrogén jelen-

létében feltételezett szulfid réteg kialakulása, a fém korrózióját fékezi.

CHATFIELD és SHREIR /1o/ ezt a fékező hatást passziválódásnak nevezi. Ezzel a megnevezéssel nem lehet egyetérteni, mivel ezt a gondolatsort végig vezetve minden a korrózió sebességet csökkentő, sőt a tulfeszültséget növelő hatást is passziválódásnak kellene nevezni.

A fentiekből látható, hogy a Fe-S-H_2O, Co-S-H_2O valamint a Ni-S-H_2O terner rendszerek potenciál - pH egyensulyi diagramjaiból ezen fémek kén-hidrogén jelenlétében beküvetkező korróziójával kapcsolatosan számos értékes megállapitás tehető.

Feltétlenül figyelembe kell azonban venni azt a tényt, hogy ezen egyensulyi diagramok csak a különböző reakciók lejátszódásának és a keletkezett korrózió termékek stabilitásának elvi lehetőségét adják meg. Csak konkrét kisérletekkel bizonyitható a feltételezett elektródreakciók megvalósulása.

Ilyen ellenőrzésre gyakran alkalmazott vizsgálati módszer a periódikus polarizáció /31-35/. Munkánk során, ezzel módszerrel ellenőriztük az Fe-S-H_2O, Co-S-H_2O, Ni-S-H_2O terner rendszerek, potenciál -pH egyensulyi diagramjain feltételezett elektródreakciók lejátszódását. A képződő felületi rétegek a fém korrózióját döntően befolyásolják. Fontos volt tehát a fém-szulfidok stabilitási tartományának és átalakulásának a fenti módszerrel történő vizsgálata.

2. A vas, kobalt és nikkel elektrokémiai korrózójának mechanizmusa

Azt a kisérleti tényt, hogy kénhidrogén jelenlétében a korrózió sebessége megnövekszik a vonatkozó szakirodalom többféleképpen magyarázza.

Egyes szerzők szerint H_2S jelenlétében megváltozik az anódos fémoldódás mechanizmusa /37,38./, más szerzők ezzel ellentétben feltételezik, hogy a kén-hidrogén hatására a katódos részreakció sebessége növekszik meg, illetve mechanizmusa változik meg. /4,39,4o/

A szerzők harmadik csoportja arra a következtetésre jutott, hogy H_2S jelenlétében mindkét részfolyamat mechanizmusa megváltozik /38,41/.

Többféle elképzelés alakult ki arra, vonatkozóan is, hogy a disszociálatlan kén-hidrogén vagy a disszociációs termékei vesznek e részt elsősorban a lejátszódó folyamatokban. /4, 39, 4o, 42, 43/.

A fentiekből is kitünik, hogy a kén-hidrogént tartalmazó vizes oldatokban lejátszódó korróziós folyamatok magyarázatára a vonatkozó szakirodalomban egymástól eltérő elképzelések, elméletek találhatók.

Ennek az az alapvető oka, hogy a rendszer nagyon bonyolult és számos egyidőben ható tényező befolyásolhatja a kisérleti eredményeket.

A vonatkozó szakirodalom részletes tárgyalását a továbbiakban az áttekinthetőség érdekében részfolyamatonként végzem.

2.1 Az anódos fémoldódás mechanizmusa

A kén-hidrogén tartalmú vizes oldatokban lejátszódó korrózió anódos részfolyamatainak mechanizmusát elsősorban JOFA és munkatársai tanulmányozták. /8,37,41,44/.

A vas, kobalt, nikkel fémek elektrokémiai viselkedését elsősorban erősen savas elektrolitokban vizsgálták. Az eredményekből az a következtetés adódott, hogy a kénhidrogén jelenlétében megváltozik az oldódás anódos részfolyamatainak mechanizmusa.

Az általuk elképzelt mechanizmus a vas csoport fémeinek kén-hidrogén mentes vizes oldatokban való anódos oldódására vonatkozó elméletekből indul ki. Ezen elméleteket az alábbiakban lehet összefoglalni.

2.1.1 Az Fe, Co, Ni anódos oldódásának mechanizmusa H_2S távollétében

2.1.11 A vasoldódás mechanizmusa

A vas savakban való korróziójával, illetve anódos oldódásával - a probléma nagy gyakorlati jelentősége miatt - a szakirodalom jelentős része foglalkozik. Az irodalomban közölt főbb eredmények vázlatosan az alábbiakban foglalhatók össze.

A kisérleti tapasztalatok szerint az oldódás sebességét számos tényező befolyásolja, melyeket több szerző is vizsgált. /9/

Az oldódás mechanizmusának vizsgálatakor a korrodeáló oldat /H_3O^+/-jának hatása talán a legjelentősebb kérdés. KABANOV és munkatársai /45/ lúgokban vizsgálták a vas oldódását. Az aktiv állapotú vas oldódási sebessége a pH növekedésével nő. Ezt a megállapitást mások is igazolták, és a jelenség magyarázatára több elmélet alakult ki.

Kezdetben BONHOEFFER és HEUSLER /46/ feltételezte, hogy a hidrogén ion koncentráció növekedésével növekszik a fém felület hidrogénnel való boritottsága, ami az oldódás csökkenését eredményezi.

STERN és ROTH /47/ hasonlóan értelmezte az oldódás csökkenését. Szerintük az elektród felületén lévő "anódos helyek" száma csökken le a hidrogén ion koncentráció növekedtével. Később BONHOEFFER és HEUSLER/48/ is elvetették ezt a magyarázatot és több szerzővel egyetértésben megállapitották, /45, 49-53/ hogy a hidroxil ion a vas aktiv oldódásában minden esetben fontos szerepet játszik és katalizálja a folyamatot.

Mivel savas oldatokban a OH^--ion koncentráció kicsi, ezért feltételezték, hogy az elektród felületén a OH^- specifikus adszorbciója miatt jelentősen nagyobb az OH^--ion koncentrációja, mint az oldat belsejében. A felületi koncentráció függ az oldat pH-jától és az elektród potenciáljától. Ennek megfelelően, az anódos oldódás mechanizmusát leiró egyenletekben az OH^--ion mindig szerepel /49-53/ és a folyamat reakciórendje az OH^- ionra nézve nullánál nagyobb szám.

A hidroxilion részvételét az anódfolyamat elemi lépéseiben a különböző szerzők különféleképpen értelmezik. HEUSLER /49/ valamint BOCKRIS és munkatársai /5o/ savanyú oldatokban a vas aktiv oldódására különböző reakciólépésekből álló reakciómechanizmust tételeznek fel. Mindkét mechanizmus szerint $Fe/OH/_{adsz}$ felületi termék keletkezik a vaselektródon:

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe/H_2O/_{adsz} \qquad 1o.$$

$$Fe/H_2O/_{adsz} \rightleftharpoons Fe/CH/^{-}_{adsz} + H^{+} \qquad 11.$$

$$Fe/OH/^{-}_{adsz} \rightleftharpoons Fe/OH/_{adsz} + e^{-} \qquad 12.$$

A $Fe/OH/_{adsz}$ közti termék HEUSLER /19/ szerint tovább reagál a vasatommal:

$$Fe/OH/_{adsz} + Fe \rightleftharpoons Fe/FeOH/_{adsz} \qquad 13.$$

$$Fe/FeOH/_{adsz} + OH^{-} \rightarrow Fe/OH/^{+} + Fe/OH/ + 2e \qquad 14.$$

$$Fe/OH/^{+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^{-} \qquad 15.$$

/14/ kivételével valamennyi reakció gyorsan lejátszódik. A folyamat sebessége

$$i = k_a/OH/^2 \exp \frac{/1+2\alpha/F\varphi}{RT} \qquad 16.$$

ahol α az ugynevezett átlépési faktor.
25 C^{o}-on ha $\alpha = 0,5$ a TAFEL egyenes hajlásszöge a /7/ egyenlet alapján 29,1 mV és a hidroxilionra vonatkozó reakciórend kettő. A sebességi egyenletből számolt rendeket - stacionárius polarizációs görbék alapján - több szerző igazolta.

HEUSLER /49/ tapasztalatai szerint, ha a vizsgálatokat nem stacionárius módszerrel végezte a felvett polarizációs görbéken a TAFEL egyenes meredeksége 6o mV-nek adódott és a hidroxil ionra vonatkozó reakciórend 1-gyel egyenlő. Ezek a kisérleti eredmények véleménye szerint azzal magyarázhatók, hogy gyors méréseknél a 12 sz. potenciálfüggő egyensúly nem tud kialakulni.

A hidroxil ion szerepét magyarázó másik fő elmélet /43/ szerint a felületen képződött adszorpciós termék tovább oxidálódik:

$$Fe/OH/_{adsz} \longrightarrow Fe/OH/^{+} + e^{-} \qquad 17.$$

$$Fe/OH/^{+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^{-} \qquad 18.$$

A sebességmeghatározó részreakció a 17 és ekkor a folyamat sebessége

$$i = k/OH/^{-} \exp \frac{/1+\alpha/F\varphi}{RT}$$

A 1o. egyenlet alapján ha α = o,5 és 25 C° hőmérsékleten a TAFEL egyenes meredeksége - 4o mV és a OH^{-}-ionra vonatkoztatott reakciórend 1.

BOCKRIS /5o/, KELLY /51/ által kapott kisérleti adatok is a fent leirt mechanizmus alapján magyarázhatók.

LORENZ /54/ a két mechanizmus közötti eltérések okainak vizsgálata során bebizonyitotta, hogy azok az elektródok különböző módon történt előkezeléséből erednek.

HURLON /52/ kisérleti eredményei szerint a TAFEL egyenes meredeksége 29 mV és a OH^{-}- ionra vonatkozó

Szegedi Tudományegyetem Könyvtára SZEGED

reakciórend eggyel volt egyenlő. Az eredmények magyarázatára a következő bruttóreakciót javasolta:

$$2\,Fe + OH^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + OH^- + 4e^- \qquad 2o.$$

HURLEN szerint minden két atom vasra egy vízmolekula, illetve OH^--ion jut. Az OH^- - ion közvetlenül az egyik vasatommal reagált, a szomszédos vasatom ionreakcióját pedig katalizálja:

$$Fe + OH^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^- + 2e^- \qquad 21.$$

$$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$$

a pH hatását $pH < 3$ és $pH > 4$ intervallumban vizsgálva ZITNER és ROTYUJÁN /53/ azt találta, hogy a OH^- - ionra vonatkozó reakciórend a pH növekedésével kettőtől 0-ig változik. A szerzők ezen kísérleti adatok értelmezésére HEUSLER mechanizmusához hasonló mechanizmust fogadtak el.

$$Fe + OH^- \rightleftharpoons Fe/OH/ + e^- \qquad 23.$$

$$Fe + Fe/OH/ + OH^- \rightleftharpoons Fe_2/OH/_2 + e^- \qquad 24.$$

$$Fe_2/OH/_2 \longrightarrow Fe_2/OH/_2^+ + e^- \qquad 25.$$

$$Fe_2/OH/_2^+ \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 2OH^- + e^- \qquad 26.$$

A 25. reakciólépés a sebességmeghatározó. A szerzők a vas oldódási sebességének számításakor figyelembe veszik a köztitermék a $Fe_2/OH/_2$ felületi adszorpcióját.

Határesetben, ha a felület boritottsága /θ/ közelitőleg nulla, akkor

$$i_a = k/OH^-/^2 \quad \exp \frac{/2+\alpha/F\varphi/}{RT} \qquad 27.$$

A sebességi egyenletből az OH^- - ionra vonatkozó reakciórend 2 és a Tafel egyenes hajlásszöge

$$\frac{dE}{d \log i} = tg \alpha \approx 25 \text{ mV}.$$

Ha a boritottság $\Theta \quad Fe_2/OH/_2 = 1$

akkor

$$i_a = K \exp / \frac{\alpha F \varphi}{RT} / \qquad 28.$$

A reakciórendre 0 és tg α = 12o mV adódtak.
Ha a felületen adszorbeálódó OH^- - ion koncentrációja kicsi, a 27. egyenlet, a 3-nál nagyobb pH-jú oldatokban a 28. egyenlet irja le az oldódás sebességét.

A korrodeáló oldat pH-jának hatásán kivül az oldatban lévő anionok minősége és koncentrációja is erősen befolyásolhatja a vas anódos eldódásának sebességét. /5o, 55, 56/

Az anionok hatását általában azzal magyarázzák /5o,56-58/ hogy azok részben kiszoritják a felületen előzőleg adszorbeálódott hidroxilionokat. Amennyiben az újonnan adszorbeálódott ion kevésbé hatékony katalizátor, a folyamat sebessége csökken, ellenkező esetben nő. Az anionok közül a hidroxilionon kivül elsősorban a halogénionok hatását vizsgálták részletesebben. Ezen ionok bizonyos feltételek mellett gyorsithatják /passziv állapotban/, más esetekben pedig lassithatják a vas anódos oldódásának sebességét. /55-58/.

2.1.12. A kobalt anódos oldódása

A kobalt oxigénmentes savanyú elektrolitokban bekövetkező anódos oldódásának mechanizmusát lényegesen kevesebb szerző vizsgálta mint a vasét. Ezen munkában a kísérleti eredményekből azt a következtetést vonják le, hogy a kobalt oldódását az OH^--ion hasonló módon segíti elő, mint a vasnál /59,-62/.

A HEUSLER /61/ által elképzelt mechanizmus gyakorlatilag megegyezik azzal a képpel, mint amit Fe esetén megadnak.

JOFA /62/ a kobalt oldódásának folyamatára a következő mechanizmust írja le:

$$Co + OH^- \rightleftharpoons Co/OH/_{ad} + e^- \qquad 29.$$

$$Co + OH^- + Co/OH/_{ad} \longrightarrow Co/OH/^+ + Co/OH/_{ad} + 2e^- \qquad 3o.$$

$$Co/OH/^+ + H^+ \rightleftharpoons Co^{2+} + H_2O \qquad 31.$$

A Tafel-meredekség 3o mV és a reakció OH^-- ionra vonatkoztatva másodrendű, azaz sebességmeghatározó részfolyamat a 3o. egyenlettel leírható folyamat.

2.1.13 A nikkel anódos oldódása

Hasonlóképpen, mint a kobaltnál, a szerzők nikkel esetben is azt találták, hogy hasonló mechanizmus szerint oldódik, mint a vas.

KRAVCOV és munkatársai /63/ az oldódás mechanizmusát a következőképpen írják le:

$$Ni + H_2O \rightleftharpoons Ni/OH/_{ad} + H^+ + e^- \quad 32.$$

$$Ni/OH/_{ad} \longrightarrow NiOH^+ + e^- \quad 33.$$

$$NiOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Ni^{2+} + H_2O \quad 34.$$

Ennek megfelelően a OH^- ionra vonatkozó reakciórend egynek adódik. Ezzel szemben HEUSLER /61/ az oldódás mechanizmusát az alábbi egyenletekkel magyarázza:

$$Ni + H_2O \rightleftharpoons NiOH_{ad} + H^+ + e \quad 35.$$

$$Ni + Ni^{2+}_{aq} + e \rightleftharpoons Ni/OHNi/_{ad} + H^+ \quad 36.$$

$$Ni\ /OHNi/_{ad} + OH^- \longrightarrow NiOH^+ + /NiOH/_{ad} + 2e \quad 37.$$

$$NiOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Ni^{2+} + H_2O \quad 38.$$

Ez az utóbbi mechanizmus kétségtelenül alaposabb vizsgálati eredményekből indul ki, de KRAVCOV mechanizmusának érvényét sem lehet egyértelmüen elvetni, mint azt SATO és OKAMOTO vizsgálati eredményei is bizonyitják. SATO és OKAMOTO ugyanis stacionárius és nem stacionárius kisérleti eredményekből kiindulva KRAVCOV-val azonos megállapitásokra jutnak, illetve azonos mechanizmust tételeznek fel. /64/

2.1.2 A vas, kobalt és nikkel anódos oldódásának mechanizmusa kén-hidrogén tartalmú vizes oldatokban

A vas, kobalt és nikkel oldódásának mechanizmusát csak JOFA és munkatársai vizsgálták részletesen. Megállapitották, hogy a három fém oldódásának mechanizmusa, kénhidrogén jelenlétében is hasonló /44/. Feltételezésük

szerint a HS^--ionok - ugyanúgy, mint az OH^- - ionok - specifikusan adszorbeálódnak a fém felületén és katalizálják az anódos oldódást.

A vas oldódásának magyarázatára felirt mechanizmus szerint a folyamat első lépése:

$$Fe + H_2S + H_2O \rightleftharpoons /Fe\ HS^-/_{ad} + H_3O^+ \qquad 39.$$

JOFA az $/FeHS^-/_{ad}$ felületi komplexet a folyamat katalizátorának tekinti, melynek koncentrációja:

$$/FeHS^-/_{ad} = K \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]} \qquad 40.$$

Az anódos oldódás sebességét meghatározó részfolyamat,

$$/FeHS^-/_{ad} \longrightarrow FeHS^+ + 2e^- \qquad 41.$$

amelyet a köztitermék hidrolizise követ.

$$FeHS^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2S + H_2O \qquad 42.$$

A 41. átlépési részfolyamat sebessége az elektródpotenciáltól és katalizátor koncentrációjától függ:

$$i_a = K \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]} \exp\left/\frac{2\alpha F\varphi}{RT}\right/ \qquad 43.$$

ahol φ a vizsgált és az összehasonlító elektród közt mérhető potenciálkülönbség.

A /43/ egyenletből a φ értékének a H_2S illetve a H_3O^+ koncentrációtól való függésére a

$$\varphi = K + \frac{RT}{2 \alpha F} \ln i - \frac{RT}{2 \alpha F} \ln [H_2S] +$$

$$+ \frac{RT}{2 \alpha F} \ln [H_3O^+] \qquad 44.$$

egyenletet kapjuk. Az összefüggésből megállapitható, hogy ha $\alpha = 0{,}5$, akkor a Tafel meredekség 60 mV és kénhidrogénre vonatkoztatott reakciórend egyenlő eggyel.

JOFA a Tafel meredekséget 55 mV-nak a reakciórendet 0,8 értéknek találta. Az eltéréseket a kénhidrogén viszonylag lassú adszorpciójával, valamint a fémfelület heterogénitásával magyarázza.

A katalizátor szerkezetére JOFA szerint nem lehet pontos megállapitásokat tenni. Ismeretes azonban, hogy a kénhidrogén jelenlétében a kation tipusú inhibitorok jobban adszorbeálódnak, ezért feltételezi, hogy a katalizátor a fém felületén ionos vagy dipólos karakterü kemiszorbeált réteget képez. A vas és kén atomok közötti kapcsolat a vas atomok közötti kötés gyengülésével jár.

A fenti elképzelések értelmezik a korrózió sebességének növekedését, valamint a kationtipusu inhibitorok H_2S tartalmú oldatokban tapasztalható hatékonyságát. A korrózió sebességének növekedésében azonban más hatások is szerepet játszanak. Kisérleti tény ugyanis és JOFA vizsgálati eredményeiből is kitünik, hogy a H_2S hatására a katódos polarizációs görbék Tafel szakaszai is eltolódnak.

Gyengén savanyú oldatokban ugyanakkor több szerző vizsgálatai szerint / 4, 39/ az anódos részfolyamat kén-hidrogénre vonatkozó rendje nullához közeli érték. JOFA ezért a vas korróziós viselkedésének magyarázatánál figyelembe veszi a kénhidrogén katódos folyamatra gyakorolt hatását is.

A kobalt és nikkel oldódásának mechanizmusára JOFA nem ir fel egyenleteket, de - mint az előzőekben többször is hngsúlyozta - a vas oldódás mechanizmusának leirásánál több helyen megemliti /44, 62/, hogy a Co és Ni oldódásának mechanizmusa kénhidrogén jelenlétében ugyanaz, mint a vasé.

Az irodalomban általában elfogadják JOFA fenti megállapitását. Jellemző erre, hogy KESTEN /66/ pl. a nikkel H_2S tartalmú oldatokban bekövetkező oldódására az alábbi egyenleteket adja:

$$Ni + H_2S + H_2O \rightleftharpoons /NiHS/_{ad} + H_3O^+ + e^- \qquad 45.$$

$$/NiHS/_{ad} \longrightarrow NiHS^+ + e^- \qquad 46.$$

$$NiHS^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons Ni^{2+} + H_2S + H_2O \qquad 47.$$

JOFA -nak a vas oldódás mechanizmusát leiró egyenletei lényegében megegyeznek a fenti egyenletekkel.

2.2 A vascsoport fémeinek passziválódása

A passziv réteg kialakulása

A vas és ötvözeteinek passziválódása régen ismert és igen sokat tanulmányozott folyamat.

Bár a passzíváció gyakorlati szempontból is igen fontos, mégsem tisztázott minden vonatkozásban a mechanizmusa. Az irodalmát többek között RAUSCHER /67/ foglalta össze.

A passziv réteg kialakulására a vizsgálatok során két fő, - egymásnak ellentmondó nézet alakult ki:

- az un. adszorpció-elmélet, amely a fémek passzivitását a felületükön kialakuló kemiszorpciós oxigén film jelenlétével magyarázza;
- a fázisréteg-elmélet a passziv állapot kialakulását egy felületi rétegnek /pl. oxidréteg/ tulajdonitja./67/

A réteg fémoldódást gátló hatása annak tulajdonságaitól /összetétel, vastagság, stb./ függ.

Az irodalomban találhatók olyan munkák is, melyek mindkét elmélet elemeit magukba foglalják. Igy a passziválódás folyamata az oxigén kemiszorpciójával

indul és a felületen kialakult monorétegü oxigénfilm fokozatosan megvastagszik.
NOVAKOVSZKY /67/ szerint az átalakulás során a passziválódás természetében nem következik be változás, mások viszont valószinünek tartják, hogy az adszorbeált rétegen keresztül a megfelelő vegyület képződik. RAUSCHER, HORVÁTH és MÁRTA /67/ eredményei azt mutatják, hogy a kialakuló film jellege a körülményektől függően változik.

Az irodalmat áttanulmányozva kitünt, hogy vas esetében a különböző munkák /9,68/ a kén-hidrogén tartalmi oldatokban kialakuló passzivációs viszonyokra vonatkozóan csak azt állapitják meg, hogy kén-hidrogén jelenlétében a passziválódott fémek, ill. ötvözetek aktiv tartománya kiszélesedik.

Néhány esetben megállapitásra került pitting képződése is elsősorban a passziv-aktiv potenciáltartomány hatásán. Kobaltra és nikkelre vonatkozó irodalmat a /lo/-en kivül nem találtunk.

A dolgozat második felében a célkitüzés kijelölése után saját kisérleti eredményeimet és ezek értelmezését mutatom be.

III. KISÉRLETI RÉSZ

1. Célkitüzések

A vascsoport fémeinek kén-hidrogén tartalmú oldatokban mutatott viselkedésével foglalkozó irodalom alapján szükségesnek tünt, hogy a Fe,Co,Ni korróziós viselkedésével kapcsolatban egyes kérdéseket megvizsgáljunk.

A következőket tüztük ki célul:

1.1 A korróziós csoport által kidolgozott Fe-S-H_2O, Co-S-H_2O és Ni-S-H_2O terner rendszerek potenciál -pH egyensúly diagramjának szerkesztésénél figyelembe vett elektródreakciók megvalósulását periódikus galvanosztatikus polarizációs módszerrel végzett kisérletekkel ellenőrizzük,

1.2 Megvizsgáljuk a korrózióssebesség változását a Fe, Co, Ni tiszta fémekből készült elektródokon a pH és a H_2S koncentráció, hőmérséklet függvényében,

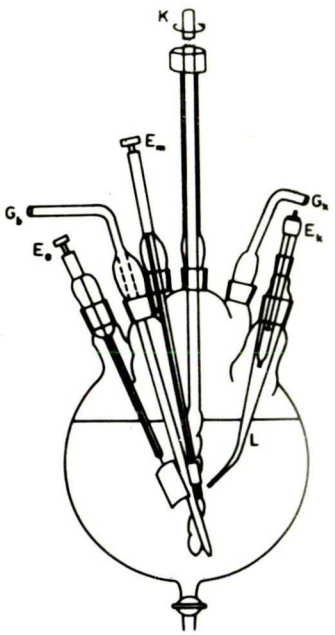
1.3 Potenciodinamikus polarizációval vizsgáljuk az Fe, Co, Ni fémek passziválódási viszonyainak változását H_2S hatására, különböző pH-jú vizes oldatokban,

1.4 Különböző polarizációs módszerekkel méréseket végzünk annak megállapitására, hogy a kén-hidrogén hogyan befolyásolja a korrózió során az anódos részfolyamatokat.

2. Kisérleti körülmények

2.1 A mérések elkészitése és kivitelezése

Az elektrokémiai mérésekhez alkalmazott cella vázlatos rajza a 4. ábrán látható.



4.ábra

A centrikusan elhelyezett munkaelektródhoz az elektrolittal töltött LUGGIN kapillárison keresztül csatlakozott az összehasonlító elektród.

Ellenelektródként /Ee/ nagyfelületü platina elektrodot, összehasonlító elektródnak higany-szulfát elektródot alkalmaztunk.

A cella ezenkivül a gázok be-, illetve kivezetésére, hőmérő csatlakoztatására megfelelő számú csiszolattal volt ellátva.

A cellát, a platina elektródot, a LUGGIN kapillárist, valamint a gázbevezetőt a szokásos tisztitás után H_2O_2 tartalmú kénsavval tisztitottuk, majd a desztillált vizes mosás után 2 órán át erős vizgőzárammal kigőzöltük.

A vizsgált fémek /Fe,Co, Ni/ spektroszkópiai tisztaságúak voltak. /Gyártó cég JOHNSON, MATHEY and Co, London/.

A fémfelület előkészitését egyre finomabb szemcsézetü dörzspapirral való csiszolással, zsirtalanitással, maratással, majd desztillált vizzel való mosással végeztük.

A nedves elektródot azonnal a cellában lévő elektrolitba helyeztük, majd a méréseket a stacionárius állapot beállása után kezdtük. Alapelektrolitkén 3%-os Na_2SO_4 oldatot használtunk, /ionerősség 1,5/ melyet háromszor desztillált vizzel és alt. Na_2SO_4 -ból készitettünk.

Az elektrolitok pH-jának beállitása p.a. minőségü cc H_2SO_4 -vel és NaOH-dal történt. Vizsgálatokat végeztünk még o,1 n.H_2SO_4 oldatban és o,1 n Na_2S-ban is. Az elektrolitok oxigénmentesitését nagytisztaságú nitrogéngáz átbuborékoltatásával végeztük.
Az oldatok kénhidrogén koncentrációját kénhidrogéngázzal telitett /előzetesen kinitrogénezett/ alapoldat adagolásával állitottuk be.
A kénhidrogén koncentráció pontos értékét jodometriás titrálással és polarográfiás mérésekkel határoztuk meg.

3. Az alkalmazott kisérleti módszerek leirása

3.1 A periodikus galvanosztatikus polarizáció módszere.

A módszer elve:

Galvanosztatikus körülmények között polarizáljuk a vizsgálandó elektródot és a potenciált regisztáljuk az idő függvényében. A konstans polarizáló áram bekapcsolása után az áram hatására bekövetkező potenciál változás időbeni lefutását regisztrálva,- a polarizáló áram intenzitásától függően - egy stacionárius potenciálszint vagy egymást követő többé-kevésbé konstans potenciálszintek sorozata

figyelhető meg, melyek egy-egy elektródreakció lefolyását mutatják.

Ismert termodinamikai adatokból számított egyensúlyi potenciálokkal való azonosításuk azonban bizonytalan a különböző viszonylag nehezen ellenőrizhető polarizációs tényezők miatt.

A termodinamikai adatokból számított egyensúlyi potenciálokkal összehasonlítható potenciálszinteket kaphatunk, ha a polarizáló áramot periódikusan megszakitjuk, vagyis ha az un. periodikus galvanosztatikus polarizáció módszerét alkalmazzuk.

A módszer elméleti alapjait /HORVÁTH /3/ valamint /LANGE és GŐHR/31/ ismertette részletesen.

A galvanosztatikus polarizáció során az elektrokémiai kettősréteg kialakulása után az elektród potenciál értéke a gyorsan lejátszódó elektród folyamat áram-feszültség összefüggése, majd a koncentrációs polarizáció határozza meg.

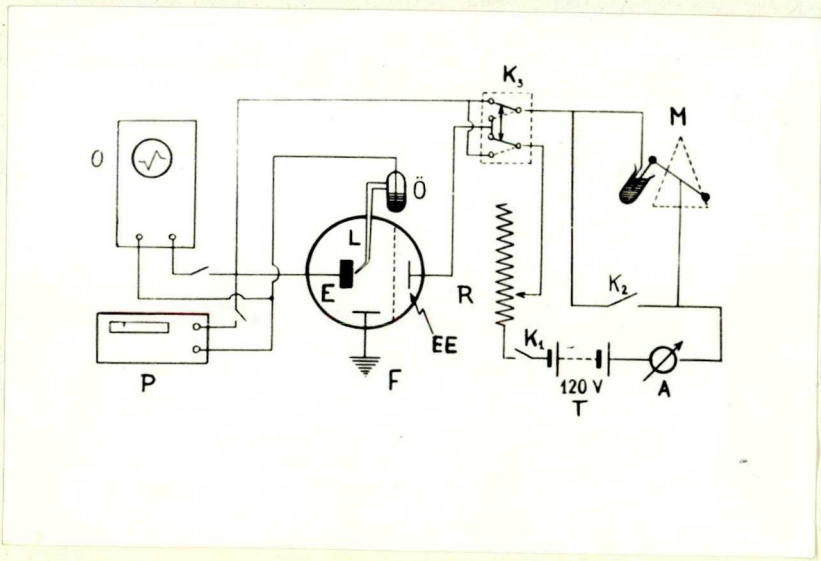
Az áram kikapcsolásakor az ohmikus potenciálesés néhány /usec alatt eliminálódik, az elektrokémiai kettősréteg felbomlik és a potenciál a koncentráció kiegyenlitődése után állandósul.

A polarizáló áramimpulzussal a fém-elektrolit rendszerben külső áram nélkül, stacionárius állapotban lejátszódó elektrokémiai folyamatok egyen-

súlyát változtatjuk meg. Ha a külső áram hatására az elektród felületén nem indul meg egy új, a stacionárius állapotban lejátszódó folyamattól eltérő, potenciálmeghatározó folyamat, akkor az áram kikapcsolása után az elektródpotenciál a stacionárius állapotnak megfelelő értékkel lesz egyenlő.

Ha az áram hatására egy új elektródreakció jötszódik le, akkor az áram kikapcsolása után az elektródpotenciált az új elektródfolyamat egyensúlyi potenciálja határozza meg.

Az árammentes periódusokban kialakuló potenciálszint a kérdéses folyamat egyensúlyi potenciáljának, a bekapcsolási periódusban kapott potenciálszint a polarizáció mértékének felel meg. A két potenciálszint közti sáv szélességéből az elektród polarizálhatóságára következtethetünk.
A kísérletekhez alkalmazott berendezés kapcsolási rajza az 5 sz. ábrán látható



5.sz.ábra

Áramforrásként 12o V-os anódtelepet /T/, a kivánt áramsürüség beállitására 1MΩ -tól 1 Ω -ig terjedő ellenállás sorozatot /R/ használtunk. A periódikus polarizálás megvalósitására a metronomot használtuk, ami beállitási időközönként higannyal töltött edénykébe merült és K_2 kapcsolón keresztül zárta a polarizáló áramkört. A metronomot úgy állitottuk be, hogy a polarizálás ideje o,8 sec, az áram kikapcsolás időtartama 1,1 sec legyen. A potenciál-idő görbék regisztrálására Metrohm E 336 Potentiographot /P/ használtunk. A regisztrálón a papir futási sebességét olyan lassura állitottuk, hogy a polarizáló áram be és kikapcsolásakor bekövetkező potenciálváltozás megközelitően függőleges vonalként jelentkezett.

3.2 A korrózióssebesség meghatározása a polarizációs ellenálláe alapján

Az elektrokémiai szakirodalomban jól ismert, hogy az Rp a korrózióssebességgel arányos, igy a polarizációs ellenállás mérésével a korrózióssebesség meghatározható.

A módszer elvét és gyakorlati megvalósitását ujabban DÉVAI és munkatársai részletesen tárgyalták /69/.

Vizsgálatainkhoz a polarizációs ellenállás folyamatos mérésére csehszlovák gyártmányú /SVUOM/ Polatron készüléket használtunk.
A készülék működésének a lényege, hogy a vizsgálandó elektród polarizációja kis frekvenciájú, váltóáramú, négyszöghullámmal történik.

PRAŽAK a Polatron készülékkel mérhető R_p értékek és a súlyveszteség mérésével meghatározható korrózósebesség között a következő empirikus összefüggést találta:

$$K = \frac{c}{R_p^n}$$

Elméletileg a várható összefüggés

$$K = \frac{c}{R_p} \quad \text{lenne.}$$

Az n kitevő nyilvánvalóan azzal áll összefüggésben, hogy a mérés váltakozó polaritású árammal történik.

PRAŽAK /7o/ a korróziósebesség és az R_p között a következő összefüggést találta:

$$\log K = 2{,}73 - 1{,}07 \log R_p$$

ahol K = a korróziósebesség /gm^{-2} nap^{-1}/

R_p = a műszeren leolvasható polarizációs ellenállás.

Mivel PRAŽAK és munkatársai megjegyzik, hogy az összefüggésben szereplő konstansok értéke a vizsgált rendszerektől függően változhat, ezért szükségesnek tartottuk, külön kísérletekkel ellenőrizni az összefüggés érvényességét a mért R_p, valamint a súlyveszteségből számítható K korróziósebesség között.

Ezen kísérletek alapján

$$\log K = 3 - 1{,}1 \log R_p$$

összefüggést találtuk érvényesnek és ezt használtuk fel a korróziósebességek kiszámításánál.

Tanulmányoztuk a korróziósebesség változását az időben, a H_2S koncentráció és a hőmérséklet függvényében.

3.3 Potenciodinamikus vizsgálatok

A passziválódási sajátságokat potenciodinamikus polarizációval vizsgáltuk.

A vaselektróddal végzett potenciosztatikus méréseknél ugyanis kitünt, hogy H_2S tartalmu oldatokban az áram széles potenciáltartományban oszcillál még pH= 5 esetén is és ezen oszcillációs szakaszban az eredmények nem jól reprodukálhatók. A potenciodinamikus polarizációs görbéken ilyen oszcillációs szakasz csak pH=1 esetén jelentkezik.
A dinamikus módszerrel végzett vizsgálatok eredményei jól reprodukálhatóaknak bizonyultak./ A dinamikus kisérleteket egy adott oldatösszetételnél 3-6-szor megismételtem./

A vas elektródon végzett potenciodinamikus vizsgálatok eredményei 4 V óra^{-1} potenciálváltozási sebesség alkalmazása esetén bizonyultak a legreprodukálhatóbbnak. Ezért ezt a sebességet alkalmaztam. Mivel a vizsgálatok körülményeit mindhárom fémnél a lehetőség szerint azonosan kivántam tartani, hogy a három fém passziválódási sajátságai összehasonlithatóak legyenek, ezért a 4 V óra^{-1} potenciálváltozás-sebességgel /sweep rate/ vettem fel a potenciodinamikus görbéket mindhárom fémnél.

Az ilyen módon mért görbékből természetesen elsősorban a passziválódási sajátságok relativ változásaira vonhatók le következtetések. A mérésekhez potenciosztátként a Tanszéken készült berendezést használtuk.

3.4 Galvanosztatikus polarizációs kísérletek

A galvanosztatikus vizsgálatokhoz szintén a Tanszéken készült galvanosztátot használtuk.
A stacionárius kísérleteknél az elektródot minden esetben a korróziós potenciálról kiindulva kezdtük katódosan, majd anódosan polarizálni. Minden áramértékkel addig polarizáltuk az elektródot, amig a potenciál stacionáriussá nem vált. Akkor tekintettük stacionáriusnak a potenciált, amikor 1 perc alatt 1 mV-nál kisebb értékkel változott.

4. A kísérleti eredmények bemutatása és értékelése

4.1 A potenciál-pH diagramok kísérleti ellenőrzése periodikus galvanosztatikus polarizációval

Amint a módszer elvének leirásánál is ismertettem a periodikus galvanosztatikus polarizáció során egy új elektrodreakció megindulását jelző lépcső akkor alakul ki, ha a fém felületén összefüggő reakciótermék képződik és végeredményben egy $Me/MeX,X^-$ másodfajú elektród alakul ki. A módszer ennek megfelelően az Fe-S-H_2O, a Co-S-H_2O és az

Ni-S-H_2O terner rendszerében a fémszulfidok és oxidok képződésére és átalakulására adhat felvilágositást.

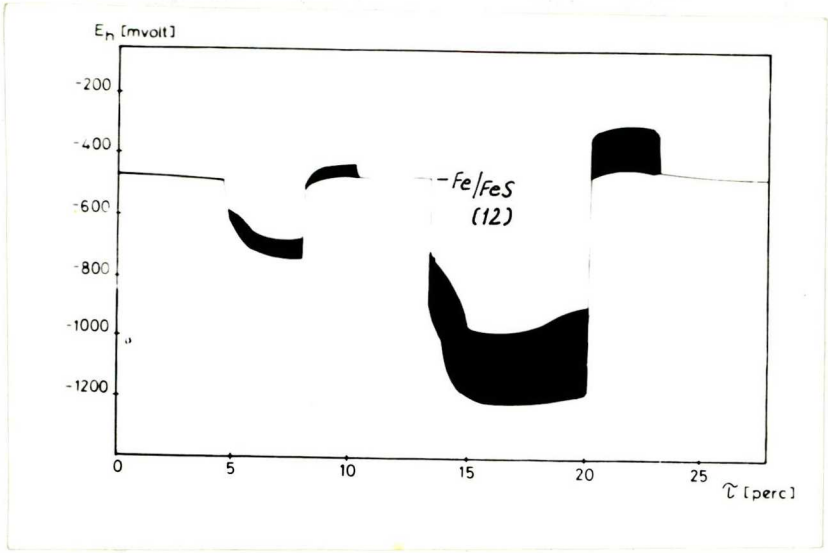
A mérési eredmények alapján következtetések vonhatók le arra vonatkozóan is, hogy korróziós potenciálon vagy anódos polarizáció során a H_2S tartalmi elektrolitban milyen pH-tól kezdődően képződik a fém felületén összefüggő szulfidréteg.

4.1.1 Fe-S-H_2O terner rendszer

Ennél a rendszernél a feltételezett, termodinamikailag lehetséges reakciókat az I. táblázatban /lásd. Irodalom/ foglaltam össze.

Várhatóan azok a reakciók lejátszódása ellenőrizhetők jól a periodikus polarizációval, amelyek másodfaju elektród kialakulásához vezetnek. A vizsgált rendszernél tehát a szulfid rétegek ki, illetve átalakulása.

Ezért nem várható, hogy az 1-4, 11 reakciók lejátszódása potenciállépcső kialakulását eredményezi.
A szulfidréteg kialakulása a 12. reakciónak megfelelően már pH= 3,4-nél egyértelmüen bizonyitható./6.ábra/



6.ábra

Vas elektródon megszaggatott galvanosztatikus polarizációval meghatározott potenciál-idő diagram.

Oldatösszetétel: 3%-os Na_2SO_4

10^{-1} moldm^{-3} H_2S

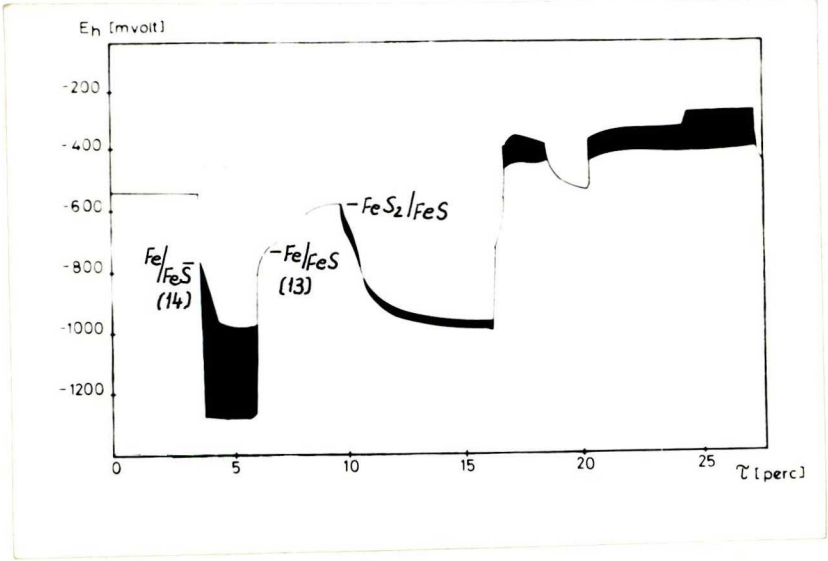
pH = 3,7

Polarizáló áramsűrüség: 100 /uA cm^{-2}

majd 13 -tól 500/uA cm^{-2}

Míg ilyen viszonylag nagy H_3O^+ koncentrációknál a vas-szulfid réteg tulnyomórészt a 12.reakcióban képződik /a HS^- ill. S^{2-} ennél a pH-nál ugyanis csak kis mennyiségben van jelen/ addig neutrális oldatokban a 13., 14. reakciókon keresztül is keletkezik az FeS./lsd.7.ábra/

József Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED

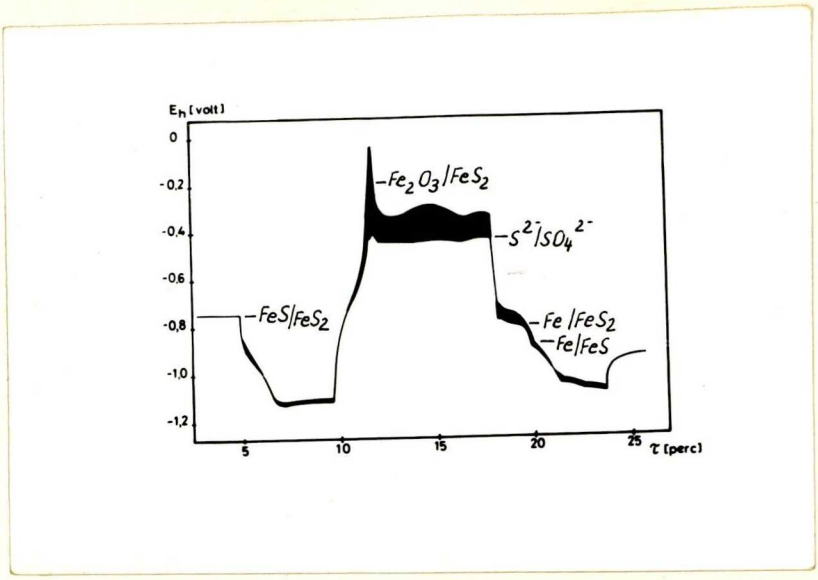


7.ábra

Tiszta vasból készült elektród potenciáljának időbeli változása 7,3-as pH-ju 3%-os Na_2SO_4, kén-hidrogénnel telitett oldatban, a 100 /uA cm^{-2} es polarizáló áram periódikus megszakitásával végzett polarizáció során.

Ezen tulmenően valószinü, hogy a 16., 18. reakciókon keresztül az FeS $\rightleftharpoons$ FeS_2 átalakulás is végbemegy.

Lúgos oldatokban a fenti reakciókon kivül az FeS_2 közvetlenül fémből és szulfid-ionokból képződhet /2o.,21. reakció/ és nagyobb anódos polarizáció során a szulfid réteg oxiddá történő átalakulása is a 24. reakció szerint lejátszódik. /lsd. 8. ábra/



8.ábra
Vas-elektródon o,1 mól dm^{-3} Na_2S oldatban mért elektródpotenciál-idő diagram.
Polarizáló áramsürüség: loo /uA cm^{-2}
majd lo-18 percig 1 mA cm^{-2}

4.1.2 Co-S-H_2O terner rendszer

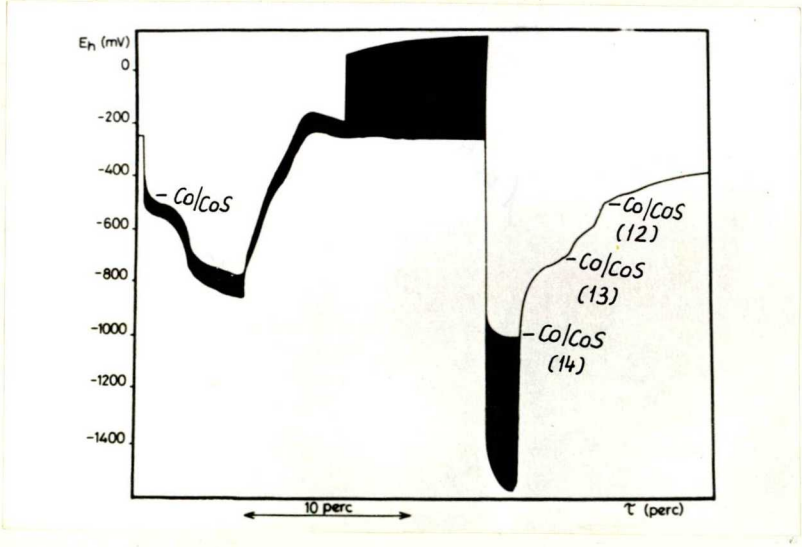
A feltételezett és a potenciál -pH diagram összeállitásánál figyelembe vett reakciókat a II.táblázatban /lsd.Irodalom/ mutattam be. A vashoz hasonlóan nem várható, hogy az 1-4, 11.reakciók lejátszódása potenciállépcső kialakulását okozná. A kobalt szulfid réteg keletkezése, ill. lebomlása mint a 9., lo. ábrán is látható jól definiált potenciállépcsőt eredményez.

A pH = 3,4-nél kapott potenciál-idő diagramon /9.ábra/ az anódos polarizációnál a $H_2S/CoS/Co$ másodfaju elektród egyensulyi potenciáljához közeli értékeknél /-47o mV/ lépcső alakul ki ami azt jelzi, hogy a 12.sz. reakció megvalósul.

Ugyanakkor a katódos polarizáció után az árammentes periódusokban -75o mV körül kialakuló második poten-

ciálszint a $HS^-/CoS/Co$ másodfaju elektród jelenlétére utal, azaz a 13.sz. reakció is lejátszódik.

Bizonyitható ezen két reakció lejátszódása ugy is, ha nagyobb polarizáló áram alkalmazása esetén a katódos polarizáció után az áramot kikapcsoljuk és a potenciál időbeni változását követjük /lsd.9. ábra jobb oldala/ két jól definiált potenciállépcső alakul ki.



9. ábra

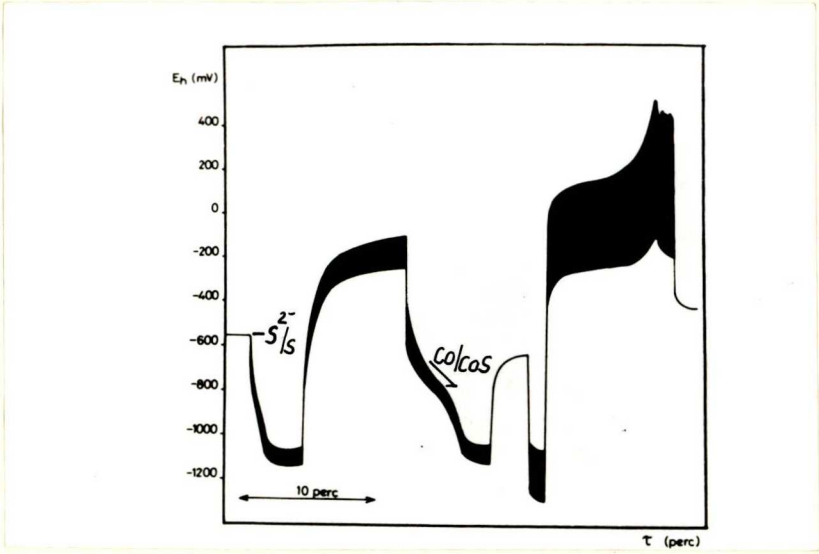
A kobalt elektródon kén-hidrogénnel telitett 3%-os Na_2SO_4 oldatban /pH= 3,7/ mért potenciál-idő diagram.

Polarizáló áramsürüség: 100 /uA cm^{-2}

13 perctől 1 mA cm^{-2}

A 0,1 mol dm^{-3} és Na_2S oldatban mért potenciál-idő diagramon /10. ábra/ a 13. reakció lejátszódásán kivül a Na_2S elemi kénné történő bomlása /10.reakció/ is megfigyelhető.

Az irodalmi adatok /4o/ arra utalnak, hogy ezt a bomlást a kobalt katalizálja.



lo.ábra

Kobalt elektródon o,1 mól dm^{-3}-es Na_2S oldatban mért elektródpotenciál-idő diagram

Polarizáló áramsürüség: loo /uA cm^{-2}

3o perctől 6oo /uA cm^{-2}

4.1.3. Ni-S-H_2O terner rendszer

A 3.ábrán bemutatott potenciál -pH diagram összeállitásánál figyelembe vett reakciók /3.táblázat/ közül nikkel esetében is potenciálépcsőt csak a nikkel-szulfid kialakulása /12.,14.sz. reakciók/ és elbomlása /17.sz. reakció/ okozott. A polarizáció után kialakuló stacionárius potenciál értékéből azonban még további /2.,3.,4 sz./ reakciók lejátszódása is valószinüsithető.

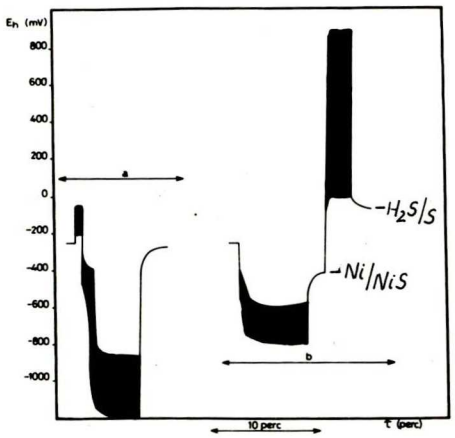
A vashoz és a kobalthoz hasonlóan, erősen savanyu oldatokban /pl. pH= 2.-nél/, ahol a nikkel oldódása történik, nem képződik másodfaju elektród és nagy árammal való polarizálással sem lehet uj potenciálszintet kapni. /11. ábra "a" szakasz/.

Ugyanennél a pH-nál a katódos folyamat sebessége kén-hidrogén jelenlétében jelentősen megnő, /11. ábra "b" szakasz/ ennek eredményeként ha ugyanolyan áramsürüséggel polarizáljuk az elektródot az árammentes állapotban mérhető potenciál sokkal pozitivabb mint kén-hidrogén mentes oldatban.

Ha a katódos polarizáció után hosszabb árammentes szakasz következik a stacionárius potenciál nem

az eredeti értékre áll vissza, hanem a 12.reakciónak megfelelő egyensulyi potenciál értékkel lesz egyenlő, jeléül annak, hogy NiS állandó jelenlétével kell számolni.

Anódos polarizáció után a stacionárius potenciálszint pozitivabb értéknél alakul ki, mint H_2S mentes oldatban. Ez a potenciál eltolódás és az a tény, hogy az elektród árammentes és polarizált állapotában kialakuló potenciál szint között jelentős a különbség, azt mutatja, hogy a felületen egy nemvezető elemi kén réteg alakul ki. Ezt a feltételezést erősiti, hogy az anódos polarizáció után hosszabb idejü árammentes állapotban a potenciál a 2.sz. reakció egyensulyi potenciáljával megegyezik.



11. ábra

Nikkel elektródon kén-hidrogénnel telitett 3%-os Na_2SO_4 oldatban /pH=2/ mért potenciál-idő diagram. Polarizáló áramsürüség

"a" szakasz : 100 /uA cm^{-2}

"b" szakasz: 500 /uA cm^{-2}

A 2.sz. reakció lejátszódása magasabb pH-jú /pH=4,85/ oldatokban is megfigyelhető./12.ábra/ A korróziós potenciál értéke ugyanis a fenti reakció egyensulyi potenciáljának közelében van, ezért feltételezhető,hogy nikkel jelenlétében a kén-hidrogén kénné történő át-

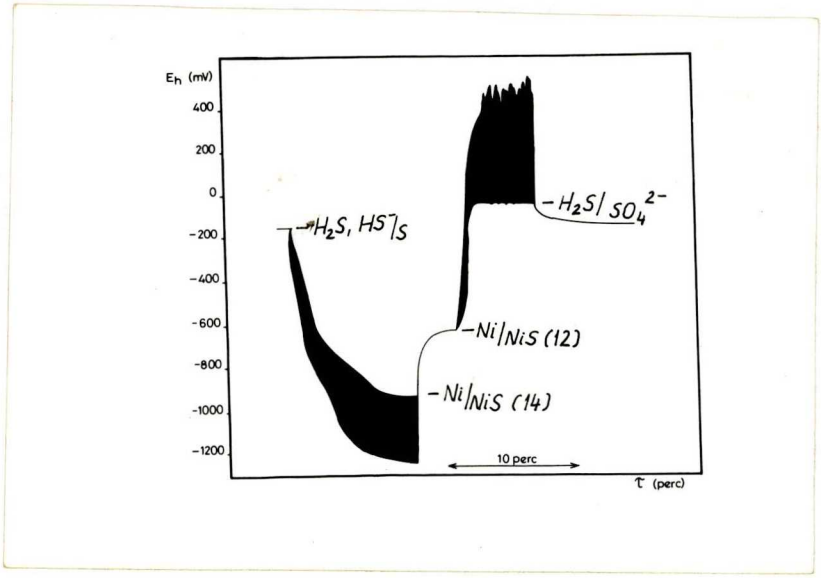
alakulása játszódik le és ez a folyamat határozza meg a korróziós potenciálértéket.
A nikkel, a kobalthoz hasonlóan katalizálja a fenti folyamatot, erre vonatkozóan az irodalomban /4o/ összefoglaló jellegü adatok találhatók.

A katódos polarizáció során külső árammentes időperiódusokban - 9oo mV körül kialakul egy stacionárius potenciálszint, amely valószinüleg a Ni ⟶ NiS átmenetnek /12. reakció/ felel meg. A reakció lejátszódását az is bizonyitja, hogy a polarizáló áramot hosszabb ideig megszakitva /12.ábra közepe/ a kialakuló időben stacionáriussá váló potenciálszint megegyezik a 12. reakció egyensulyi potenciáljával, a vizsgált pH esetén.

Anódos polarizációkor lény egében a stacionárius potenciál szintről nem dönthető el pontosan, hogy a 3. vagy a 4. reakció egyensulyi potenciáljával egyezik meg, mivel mint a 3. ábrán is láthatjuk a

$$H_2S \longrightarrow SO_4 \quad \text{ill.} \quad S \longrightarrow SO_4^{2-}$$

átalakulások egyensulyi potenciáljai egymáshoz közeli értékek.



12.ábra

Nikkel elektród potenciáljának időbeni változása 4,85 pH-ju kén-hidrogénnel telitett 3%-os Na_2SO_4 oldatban 500 /uA cm^{-2}-es polarizáló áram periódikus megszakitásával végzett polarizáció során.

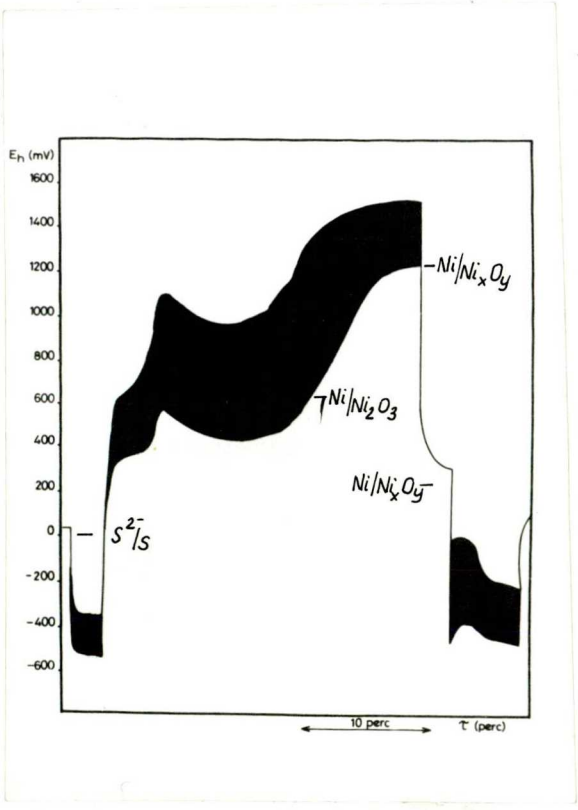
A 0,1 mol dm^{-3} Na_2S oldatban nyert potenciál-idő diagramból /13. ábra/ elsősorban a 10. és a 17. reakció lejátszódására következtethetünk.

A katódos polarizáció során kialakuló stacionárius potenciál ugyanis a 10. reakció egyensulyi potenciáljának megfelelő értékig csökken.

Az anódos polarizáció során a NiS bomlásának /17. reakció/ megfelelő potenciálszintet kapjuk meg, azaz a H_2S mentes oldatban mért potenciálszinthkhez

hasonlóan megkapjuk a különböző összetételü oxidok kialakulásának megfelelő potenciálszinteket.

Mivel-amint ez a 3. ábrán is látható-a NiS ennél a pH-nál már nem stabil, ezért az anódos polarizáció során a szulfid elbomlik és oxidréteg alakul ki a fém felületén.



13.ábra

Nikkel elektródon o,1 mol dm^{-3}-es Na_2S oldatban mért elektródpotenciál-idő diagram.
Polarizáló áramsürüség: 500 /uA cm^{-2}

4.2 A polarizációs ellenállás mérése során kapott eredmények

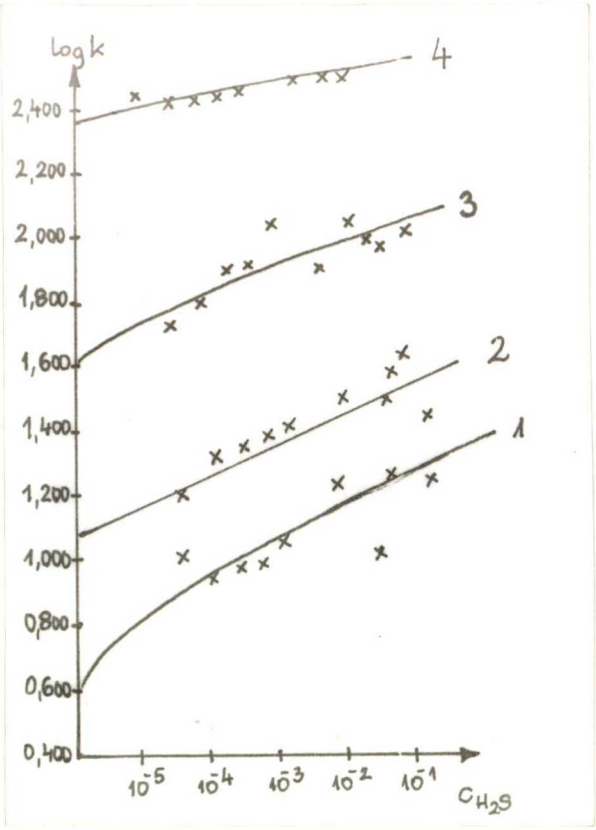
Amint azt a kisérletek leirásánál már röviden közöltem, mindhárom tiszta fémnél 1 n H_2SO_4 és pH= 5 között három különböző H_3O^+ koncentrációnál, különböző hőmérsékleten végeztük el a kisérlet sorozatokat, és az eredmények alapján értékeltük a korróziósebesség változásait a H_2S koncentrációval, illetve a hőmérséklettel.

Ezeket az eredményeket az alábbiakban mutatom be.

4.2.1 A vas korróziósebességének változása az oldatösszetétellel és a hőmérséklettel.

A 14. ábrán az 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4-ben különböző H_2S koncentráció és hőmérséklet mellett kapott kisérleti eredményeket mutatom be.

Látható, hogy a H_2S koncentráció és a hőmérséklet emelésével egyértelmüen megnövekszik a korróziósebessége is.

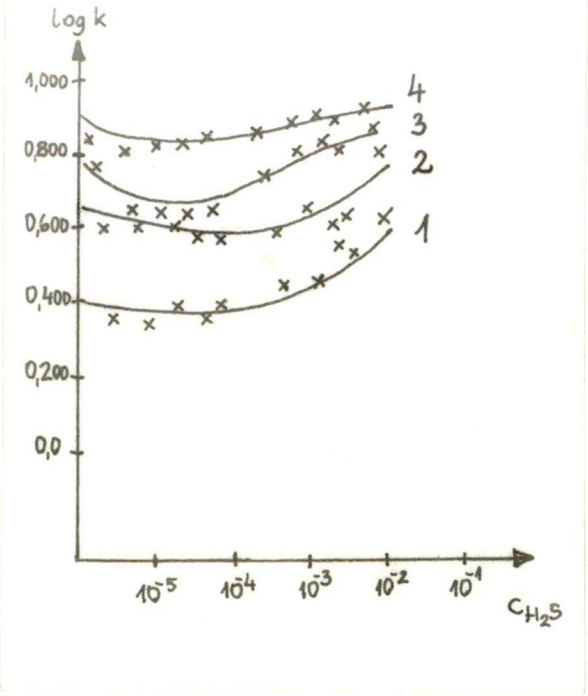


14.ábra

Ahol az 1-jelü görbe a 25 C^o-on,
2-jelü görbe a 35 C^o-on,
3-jelü görbe a 45 C^o-on,
4-jelü görbe a 6o C^o-on mért értékek.

Magasabb pH-nál /pH-3,2/ kapott eredményeink /15. ábra/ alapján megállapitható, hogy a H_2S koncentráció növekedésével a korróziós folyamat sebessége sokkal kevésbé növekszik meg, mint azt az 1 n H_2SO_4-nél láttuk. A log k-c_{H_2S} görbékre inkább az jellemző, hogy közepes H_2S koncentrá-

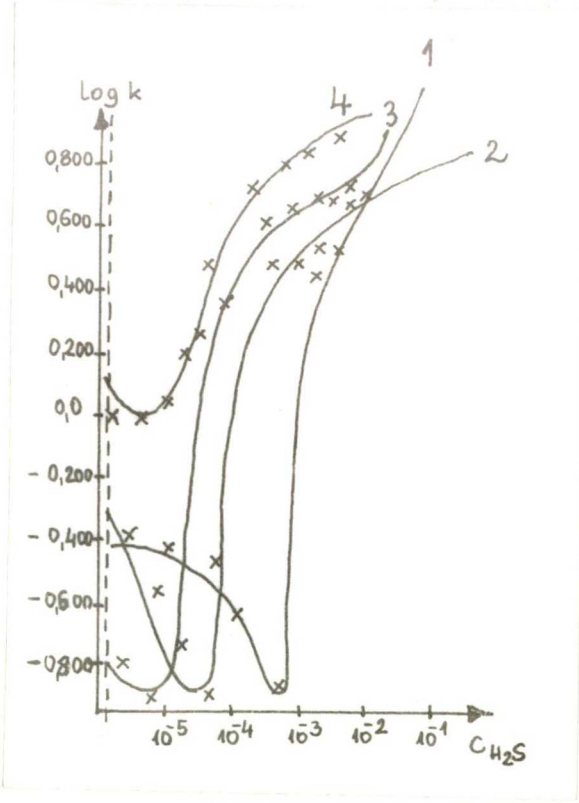
ciókig /kb. 10^{-4}-10^{-3} mól dm^{-3}/ a H_2S koncentráció növekedésével a korrózió sebessége csökken és ezután kissé emelkedik és telitett H_2S esetén éri el vagy haladja meg a H_2S távollétében mért korrózió sebességet.



15.ábra

Ahol az 1-jelü görbe a 25 C°-on,
2-jelü görbe a 35 C°-on,
3-jelü görbe a 35 C°-on,
4-jelü görbe a 60 C°-on mért értékek.

A pH további növekedésével, azaz pH= 5,2-nél /16.ábra/ bár kisebb koncentrációig, de ugyanúgy csökkenő tendenciát mutat a korrózió sebesség a H_2S koncentráció növekedésével.



16.ábra

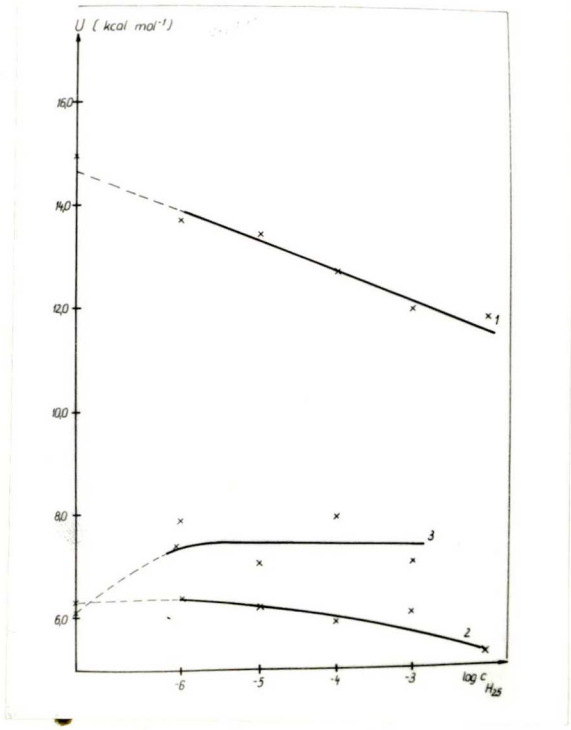
ahol az 1-jelü görbe a 25 C°-on,
2-jelü görbe a 35 C°-on,
3-jelü görbe a 45 C°-on,
4-jelü görbe a 60 C°-on mért értékek.

A pH= 5,2-nél mért korróziósebesség változásokból kitünik, hogy a korróziósebesség nagyobb kén-hidrogén koncentráció tartományban a H_2S hatására jóval nagyobb mértékben növekszik, mint pH = 3,2-nél. Ez a hatás oda vezet, hogy kén-hidrogénnel telitett oldatokban a 3-5 pH tartományban a korróziós folyamat sebessége független a H_3O^+ koncentrációtól.

A pH $\geq$ 3 oldatok esetén kapott eredményeink tehát azt mutatják, hogy a kis mennyiségü kén-hidrogén a korrózió sebességét csökkenti. Ez a csökkenés feltehetően a vas-szulfid képződésével és ennek korróziót fékező hatásával magyarázható.

Nagyobb kén-hidrogén koncentrációk esetén a H_2S korróziósebességet gyorsitó hatása juthat döntő szerephez.

A különböző hőmérsékleten mért korróziósebesség értékekből kiszámitottam a folyamat látszólagos aktiválási energiáját, melynek a H_2S koncentrációval való változását a 17. ábrán mutatom be.



17. ábra

Ahol az 1-jelü görbe a 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4-ban

a 2-jelü görbe a pH= 3,2-nél

a 3-jelü görbe a pH= 5,2-nél meghatározott értékek.

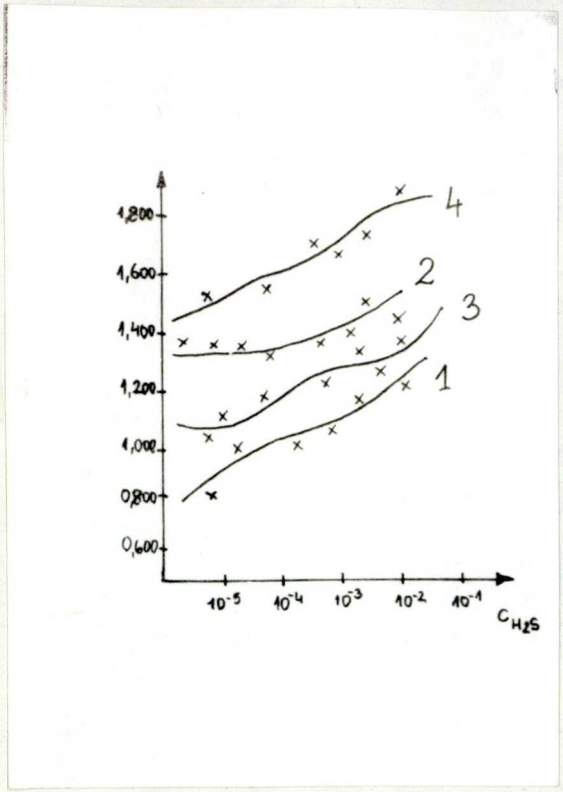
Lényegében - tekintve a mérés kvalitativ jellegét - az ábrából csak arra következtethetünk, hogy a bruttó folyamat látszólagos aktiválási energiája 5-15 kcal $mól^{-1}$, megegyezésben az irodalommal./71/

Megállapitható, hogy o,5 mol dm^{-3} H_2SO_4-ban mért ill. számolt aktiválási energiák adódtak a legnagyobbnak. Az emlitett irodalom alapján valószinü az a feltevés, miszerint pH=3 fölött a kisebb aktivitási energia annak felel meg, hogy ebben a H_3O^+ koncentráció intervallumban a bruttó folyamat sebességét a H_2 képződés sebessége szabja meg, amely diffuziós kontrol alatt áll. Tehát o,5 ml dm^{-3} H_2SO_4-ban még az átlépési részfolyamat aktiválási energiáját mérjük, a pH = 3,2 ill. pH = 5,2-nél ugyanakkor már egy diffuziós folyamat aktiválási energiájával állunk szemben, ami természetszerüleg kisebb, mint az átlépési részfolyamat aktiválási energiája.

4.2.2 A kobalt korróziósebességének változása az oldat összetétellel és a hőmérséklettel

A kobalt fémnél kapott eredményekre jellemző, hogy a kobalt korróziósebessége sokkal kevésbé függ a kén-hidrogén koncentrációtól, mint a vasé, /lsd.18. 19.ábrák/. Ez a megállapitás minden vizsgált H_3O^+ koncentrációnál érvényes.

A o,5 mol dm^{-3} H_2SO_4-ban kapott eredményeket a 18. ábrán mutatom be.

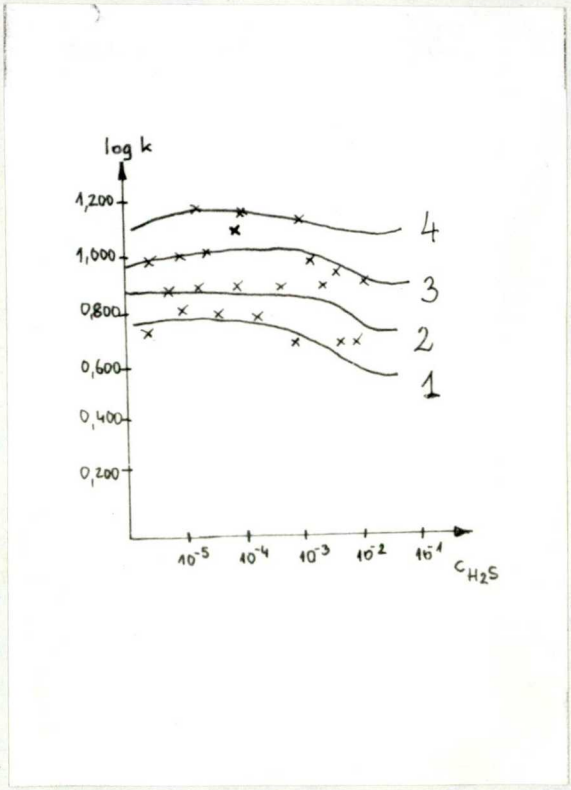


18.ábra

Ahol az 1-jelü görbe a 25 C°-on,
2-jelü görbe a 35 C°-on,
3-jelü görbe a 45 C°-on,
4-jelü görbe a 6o C°-on mért értékek.

Amint a 19 ábrán látható a pH= 4,5-nél feltünő, hogy nagyobb H_2S koncentrációknál határozottan csökken a korrózió sebessége. Ez a - nikkelhez hasonlóan a felületi kobalt-szulfid réteg hatásával magyarázható. A kobalt-szulfidok pH= 4,5-nél már biztosan stabiloknak tekinthetők, ezért a H_2S koncentráció növekedésével egy kompakt kobalt

szulfid réteg kialakulására van lehetőség. Az irodalmi adatok arra utalnak, hogy ez a szulfid réteg kobalt esetén tömörebb mint vasnál, ezért a korrózósebesség növekedését képes hatékonyan lefékezni.



19.ábra

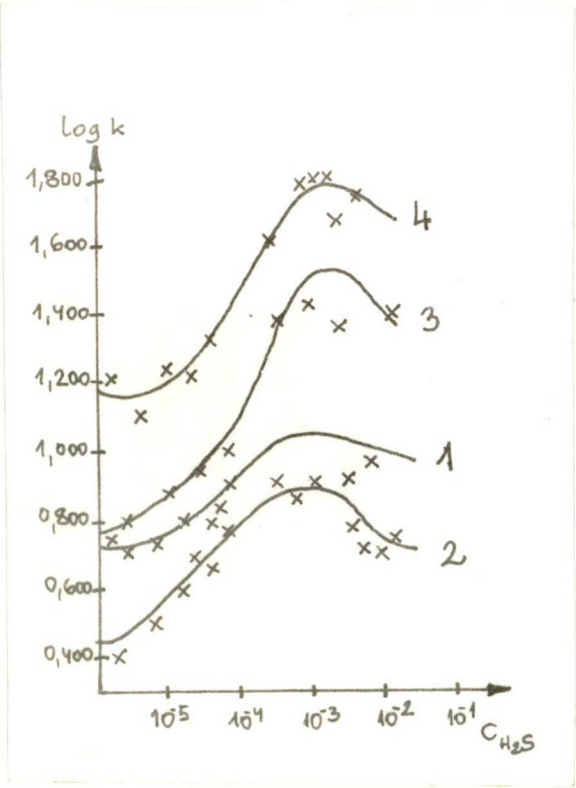
Ahol az 1-jelü görbe a 25 C°-on,
2-jelü görbe a 35 C°-on,
3-jelü görbe a 45 C°-on,
4-jelü görbe a 60 C°-on mért értékek.

Az eredményekből tehát megállapitható, hogy a felületen keletkező összefüggő szulfid-réteg ténylegesen gátjává válhat a kén-hidrogén stimuláló hatásának, ahogy a o,5 mol dm^{-3} H_2SO_4-ban a Fe, Co és Ni-re vonatkozóan, JOFA /44/ megállapitotta, sőt a H_2S koncentráció növekedésével ez a szulfid-réteg olyan tömörré válhat, hogy ellenkező irányu változást okoz, azaz a korróziósebesség csökken.

4.2.3. A nikkel korróziósebességének változása az oldatösszetétellel és a hőmérséklettel

Nikkel esetében megállapitható, hogy a H_2S a korróziósebességet a vashoz és a kobalthoz hasonlóan növeli, /lsd. 2o. ábra kezdeti szakasza/ nagyobb H_2S koncentrációnál azonban ugy tünik az NiS réteg már befolyással lehet a korrózió sebességére.

A o,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 -ban mért eredmények a 2o. ábrán látható.



2o.ábra

Ahol az 1-jelü görbe a 25 C^o-on,
2-jelü görbe a 35 C^o-on,
3-jelü görbe a 45 C^o-on,
4-jelü görbe a 6o C^o-on mért értékek.

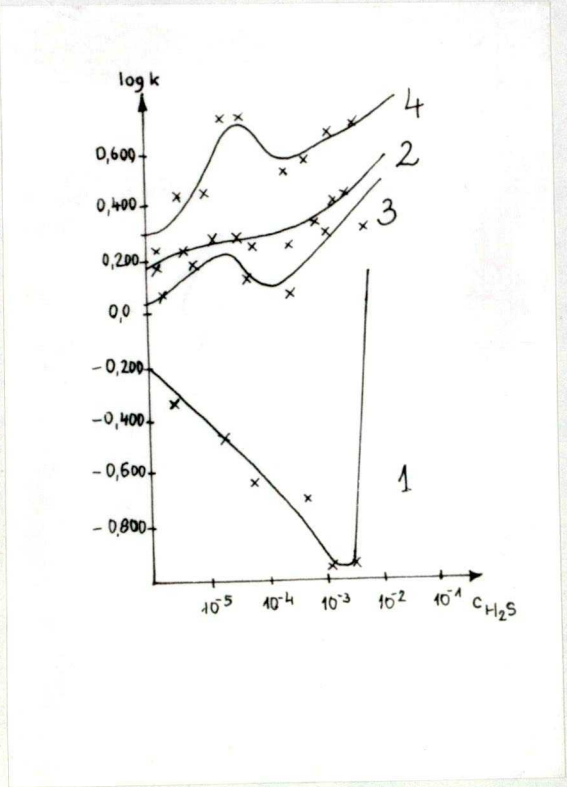
Az irodalomból is ismert, hogy a nikkel-szulfid a kis H_3O^+ koncentrációnál is stabil, és összefüggő, jó védőképességü filmet tud alkotni a fém felületén. Ha ezt figyelembe vesszük, akkor érthetővé válik, hogy már o,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 -ban is nagyobb H_2S koncentrációknál a korrózió sebesség növekedését lefékezi a felületi nikkel-szulfid képződés. A pH növekedésével kisebb H_2S koncentráció esetében is

Attila József Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

már lehetőség van összefüggő NiS /ill. különböző összetételű nikkel-szulfidok/ képződésére, mivel az NiS oldékonysága kicsi.

A nikkel-szulfid réteg hatásának tulajdonitható az is, hogy pH= 2 felett 25 C^{o}-on a korrózió sebessége a H_2S koncentráció növelésével csökken. /lsd. 2o. ábra/.
Magasabb hőmérsékleten ugyanakkor ez a réteg még nem fejt ki maradandó fékező hatást. Ennek megfelelően látható, hogy a magasabb hőmérsékleten történő méréseknél az eredmények szórnak.

A pH= 4,8-nál mért eredményeket a 21. ábrán mutatom be.



21. ábra

Ahol az 1-jelü görbe a 25 C^o-on
2-jelü görbe a 35 C^o-on
3-jelü görbe a 45 C^o-on
4-jelü görbe a 6o C^o-on mért értékek.

A korróziósebesség hőmérséklet függéséből a kobaltnál és a nikkelnél /a vashoz hasonlóan/ is kiszámitottam az egyes H_3O^+ koncentrációknál a látszólagos aktivitási energiákat és hasonló jellegü változásokat tapasztaltunk mint amit vas esetében már bemutattam.

4.3 Kobalt ill. nikkel elektródon végzett anódos polarizációs vizsgálatok

A vas aktiv oldódásával kapcsolatban a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai-kémia Tanszékén folyó kutatások korábbi eredményei azt bizonyitották, hogy a kén-hidrogénnek az anódos folyamatra gyakorolt hatása a pH növekedésével csökken.

Ez a viselkedés nem magyarázható JOFA mechanizmusával /44/, melyből ugyanis az következik, hogy az anódos folyamat sebességének növekedése a H_2S hatására a pH-tól független.

A vas fémen kapott eredmények értelmezésére HACKL /65/ feltételezte, hogy az anódos folyamat sebességének növekedése a H_2S koncentrációval, azért függ a H_3O^+ koncentrációtól, mivel H_2S jelenlétében két párhuzamos reakció játszódik le. A vas oldódása ugyanis az $Fe/OH/_{adsz}$ és az $Fe/SH/_{adsz}$ közti termékeken keresztül történik.

Kis H_3O^+ koncentrációknál az $Fe/OH/_{adsz}$ jelenléte dominál és még kén-hidrogénnel telitett oldatban sem jelentős az $Fe/SH/_{adsz}$ szerepe. Ezért nem növek-

szik meg kén-hidrogén hatására az anódos folyamat sebessége sem.

Nagyobb H_3O^+ /azaz kis $/OH/^-$/ koncentráció esetén ugyanakkor a H_2S koncentráció növekedésével egyre jelentősebbé válik az $Fe/SH/_{adsz}$-on keresztül történő fémoldódás, melynek mechanizmusát HACKL az alábbiak szerint képzelte el./65./

$$Fe + H_2S \rightleftharpoons Fe/SH/_{adsz} + H_3O^+ + e$$

$$Fe/SH/_{adsz} \longrightarrow FeSH^+ + e$$

$$FeSH^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2S + H_2O$$

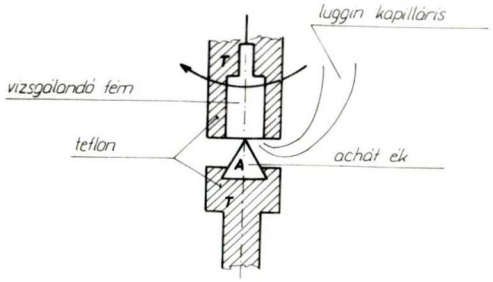
A fenti értelmezés jól magyarázza a vassal végzett polarizációs mérések eredményeit. JOFA /44/ és mások munkájából ugyanakkor tudjuk, hogy a Co és a Ni a vashoz hasonlóan viselkedik.
Az irodalom bemutatásánál láttuk, hogy KRSTEM/66/ valójában a HACKL által javasolt mechanizmushoz hasonlóan képzeli el az oldódás folyamatát H_2S jelenlétében nikkel esetén sem ad választ azonban arra, hogy miért függ a H_2S stimuláló hatása az oldat H_3O^+ koncentrációjától is.

A fentiekből kiindulóan felmerült az igénye annak, hogy megvizsgáljuk a HACKL által javasolt magyarázattal értelmezhető-e a H_2S hatása a kobalt és nikkel esetén is.

Lényegében azt a kérdést kellett megvizsgálni, hogy az anódos folyamat H_2S koncentrációra vonatkozó rendje hasonlóan függ-e a H_3O^+ koncentrációtól, mint a vasnál.

Az előző fejezetben láttuk, hogy a szulfidok fékező szerepe az anódos fémoldódásban a vizsgált H_3O^+ koncentráció tartományban számottevő lehet a kobalt és nikkel esetén.

Azért, hogy a szulfidok esetleges hatását kiküszöböljük a galvanosztatikus kísérleteknél az elektródot a mérés közben forgattuk /500 ford $perc^{-1}$/ és a fém felületét egy teflonba ágyazott achát éknek az elektród felületéhez való hozzányomásával folyamatosan kapartuk, csak ilyen módon kaptunk ugyanis reprodukálható eredményeket. Az elrendezés a 22. ábrán látható.

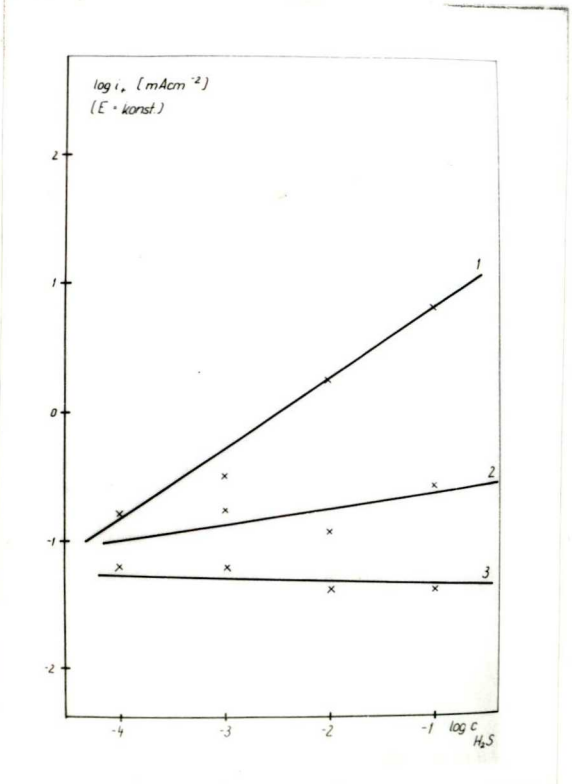


22. ábra

Az eredményekből az alábbi megállapodások tehetők;

a kobalt és nikkel esetén mért stacionárius polarizációs görbék TAFEL meredekség egyaránt 4o mV./Néhány tranziens polarizációs diagramot is felvettünk, amelyből nagy valószinüséggel megállapitható volt, hogy ezen diagramok meredeksége 6o mV/.

Az anódos TAFEL szakaszokat konstans potenciálnál értékelve a sebesség változása a H_2S koncentrációval az oldat különböző H_3O^+ koncentrációja esetén a kobalt fémnél a 23. ábrán a nikkelnél a 24.ábrán mutatom be.

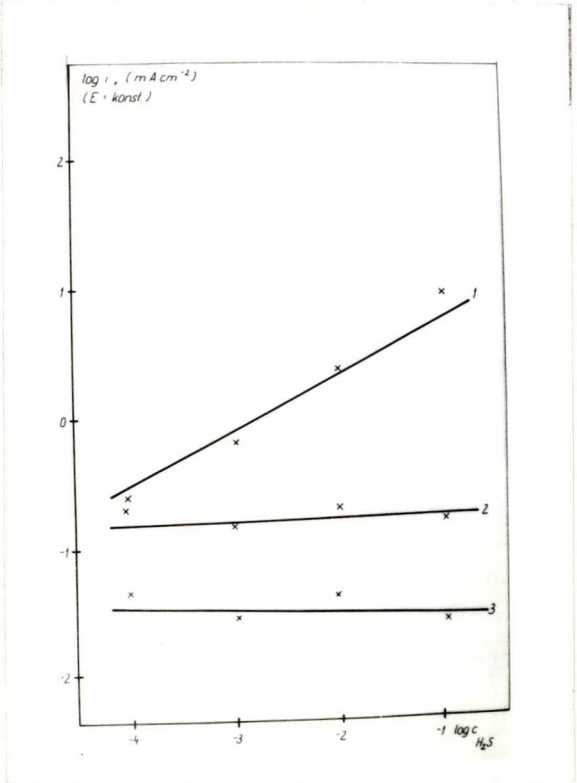


23.ábra

Ahol az 1-jelü görbe 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4-ban

2-jelü görbe pH = 2,2-nél

3-jelü görbe pH = 5,7-nél nyert eredmények.



24.ábra

Ahol az 1-jelü görbe o,5 mol dm^{-3} H_2SO_4-ben
2-jelü görbe pH = 2,2-nél
3-jelü görbe pH = 5,7-nél nyert eredmények.

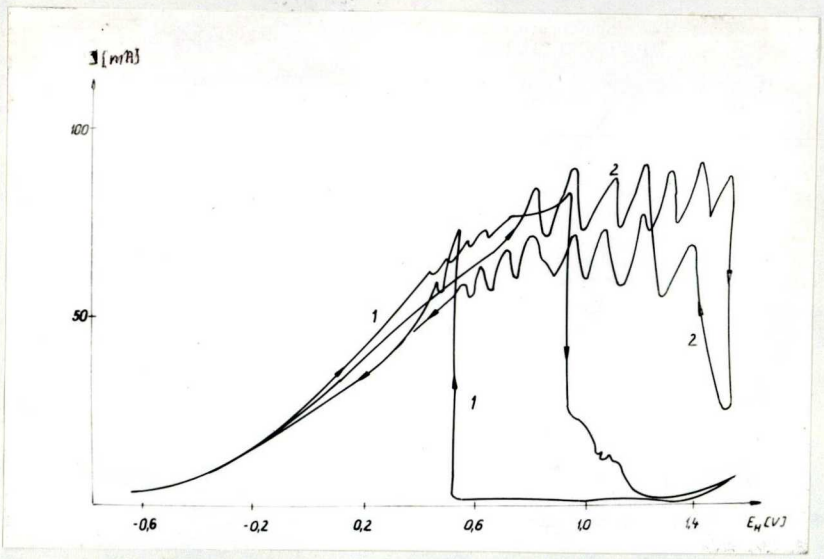
Ezekből az eredményekből egyértelmüen megállapitható, hogy a kobaltnál és a nikkelnél is az anódos folyamat sebességének változása a H_2S koncentrációval függ a H_3O^+ koncentrációtól, hasonlóan mint a vasnál.

Bebizonyosodott tehát, hogy kobaltnál és nikkelnél érvényes HACKL magyarázata a H_2S katalitikus hatásáról. Ez az elképzelés tehát a vas csoportra általánosnak tekinthető. KESTEN a nikkelre vonatkozó elképzeléseit ki kell egészíteni a HACKL által javasolt magyarázattal.

4.4 A vas, kobalt és nikkel tiszta fémek passziválási sajátságainak változása H_2S hatására

4.4.1. A vas passziválódási sajátságainak változása kén-hidrogén hatására

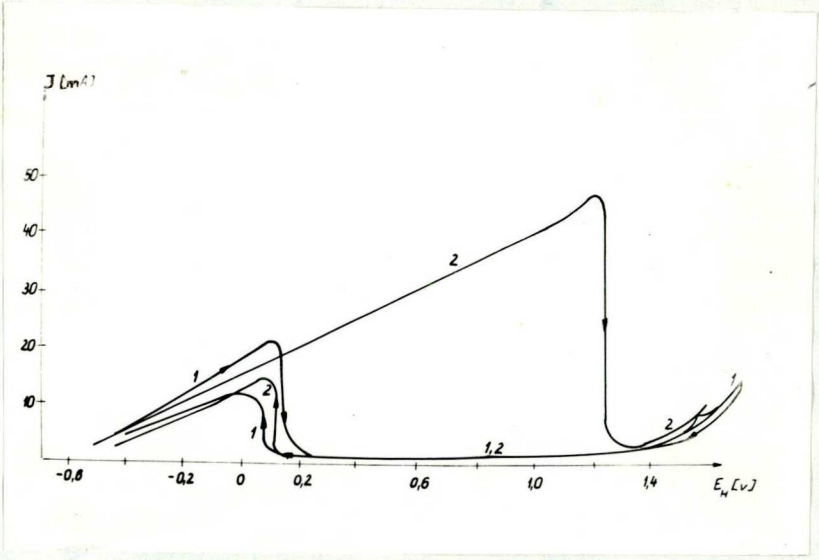
A pH = 1,3,5 esetén kén-hidrogén mentes, illetve H_2S-el telitett oldatokban mért potenciódinamikus görbéket az 25., 26., 27. ábrák mutatják.



25.ábra

Vas elektródon pH=1-es elektrolitban mért potenciodinamikus polarizációs görbék.

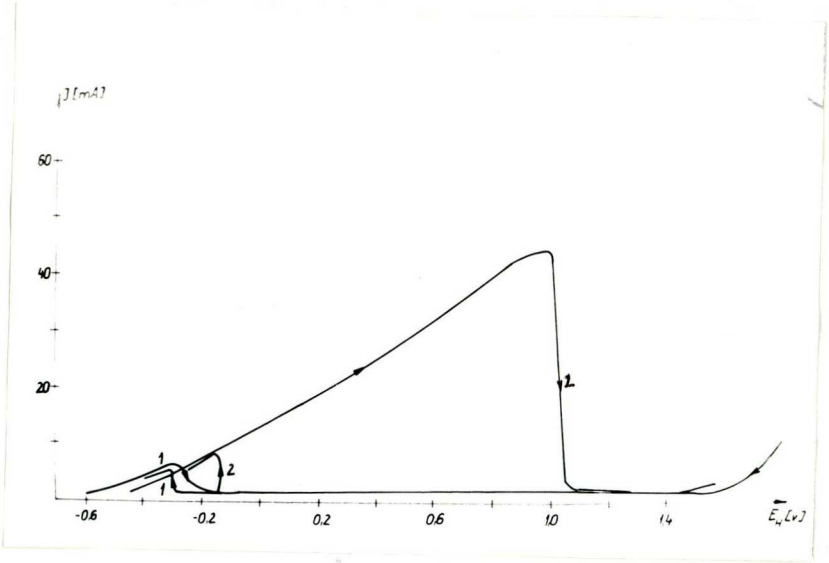
1-jelü görbe alapoldatban
2-jelü görbe 10^{-1} mol dm^{-3} koncentrációnál



26.ábra

Vas elektródon pH=3-nál mért potenciodinamikus polarizációs görbék.

1-jelü görbe alapoldatban
2-jelü görbe 10^{-1} mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál



27.ábra

Vas elektródon pH=5-nél mért potenciódinamikus polarizációs görbék

1-jelü görbe alapoldatban
2-jelü görbe 10^{-1} mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál

Ezekből a diagramokból látható, hogy:

- a pH-növekedésével az aktiv szakasz potenciáltartománya és az aktiv szakaszban mért áramerősség H_2S mentes oldatok esetén, jelentősen csökken és a passziválódási potenciál negativ irányba tolódik el.

- kén-hidrogénnel telitett oldatokban ugyanakkor a polarizációs görbék jellemzői /az aktiv szakasz tartománya, a konstans potenciáloknál mért áramsürüség értékek, a passziválódási potenciál értéke/ nem változik a pH-val.
Ez azt jelentheti, hogy a passziválódási saját-

Attila Tudományegyetem Szegedi Könyvtára SZEGED 1954

ságokat kén-hidrogénnel telitett oldatokban már lényegében csak a H_2S határozza meg és az OH^--nak erre nincs lényeges befolyása.

- A nagy anódos potenciálok tartományából a negatívabb potenciálok felé haladva felvett diagramokon az ujra aktiválódási potenciál gyakorlatilag független attól, hogy az oldat tartalmaz-e kén-hidrogént, vagy sem. a pH=1-nél mért diagramoknál ez a megállapitás csak tendencia jelleggel érvényesül. Az előkisérletek során elvégzett néhány potenciosztatikus kisérlet azonban szintúgy azt mutatta, hogy ebben az esetben, ha H_2S -el telitett oldatoknál a potenciált olyan nagy pozitiv értéken tartjuk /kb. az oxigénfejlődés potenciál tartományában/ amelynél a felület passzivvá válik, akkor a potenciál csökkenésével a fémfelület passziv marad körülbelül addig a potenciálig, mint H_2S távollétében.

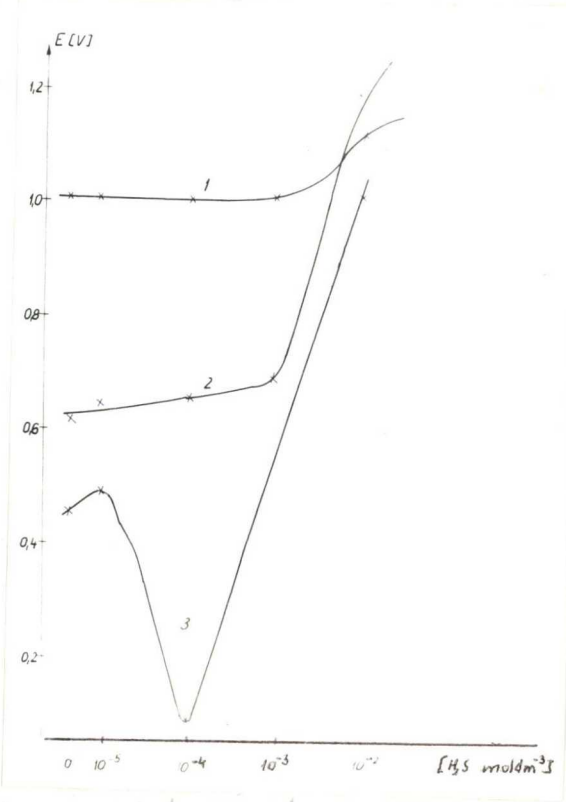
Ez a viselkedés azt mutatja, hogy a fém felületén képződő passziv réteget a kén-hidrogén nem tudja áttörni. Valószinü tehát, hogy az anódos védelem H_2S jelenlétében is hatásos lehet.

Ezen eredmények magyarázatára a következő meggondolások tehetők:

- Az $Fe-S-H_2O$ terner rendszer potenciál-pH egyensulyi diagramjából kitünik, hogy az oxigénfejlő-

désnek megfelelő potenciáltartományban a H_2S nem stabil; szulfáttá oxidálódik. A fém tehát H_2S jelenlétében is passziválható. A potenciál csökkenésével a kialakult passziv rétegen valószinüleg csak a H_2S elemi kénné történő oxidációja megy végbe. A passziváló réteg depassziválódása, /vas-szulfid képződése/ tehát nem megy végbe a passziv állapotu fém felületén.

A passziválódási sajátosságnak a kén-hidrogén koncentrációval való változásait a 28. és 29. ábrák szemléltetik. A 28. ábrán a passziválódási potenciálnak,a 29. ábrán a fém felületén a passziválódásig átment töltésnek a H_2S koncentrációval való változását mutatom be.

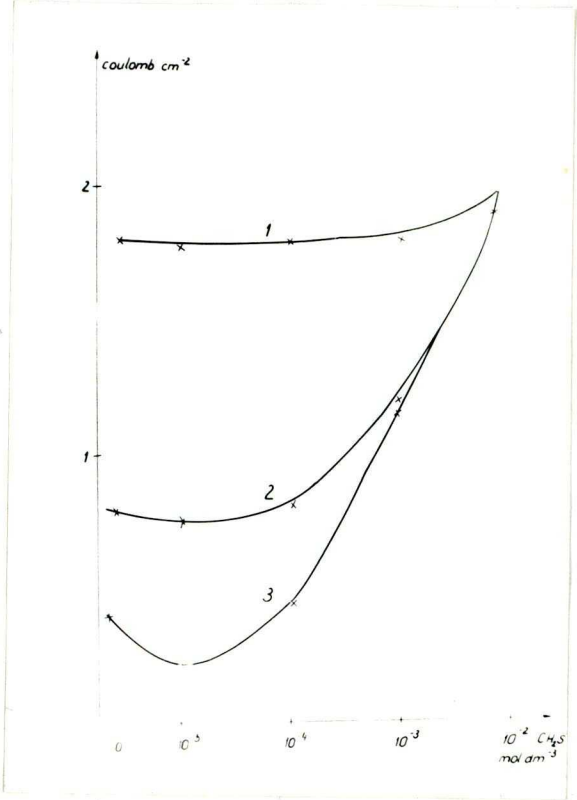


28. ábra

Ahol az 1-jelü görbe pH=1-nél

a 2-jelü görbe pH=3-nál

a 3-jelü görbe pH=5-nél meghatározott értékek.



20.ábra

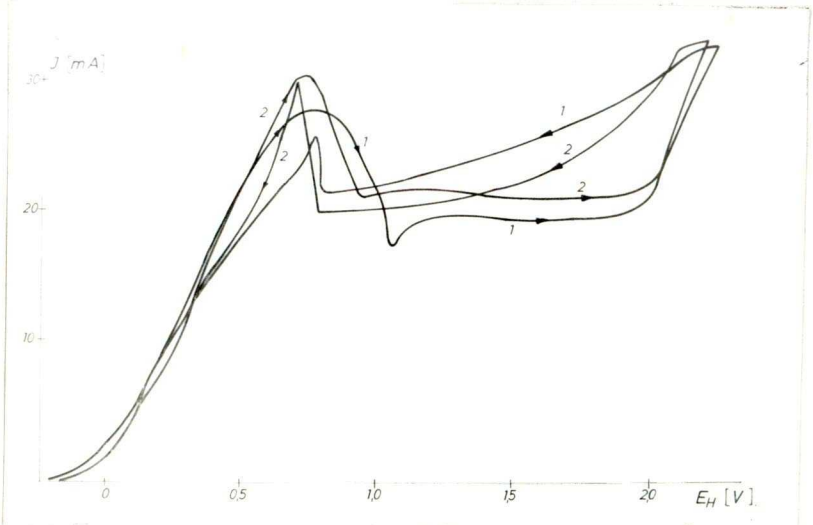
Ahol az 1-jelü görbe pH=~~1~~-nél
a 2-jelü görbe pH=3-nál
a 3-jelü görbe pH=5-nél meghatározott értékek.

Ezekből a diagrammokból megállapitható, hogy kénhidrogén távollétében mind a passziválódási potenciál, mind pedig a potenciálnak az aktiv szakaszon való áthaladása során a fém felületén átment töltés a pH növekedésével csökken.

A H_2S koncentráció növekedésével a fenti jellemzők egyre kevésbé változnak a pH-val. A passziválódási sajátosságokat tehát egyre inkább a H_2S határozza meg.

4.4.2 A kobalt passziválódási sajátosságainak változása kén-hidrogén hatására.

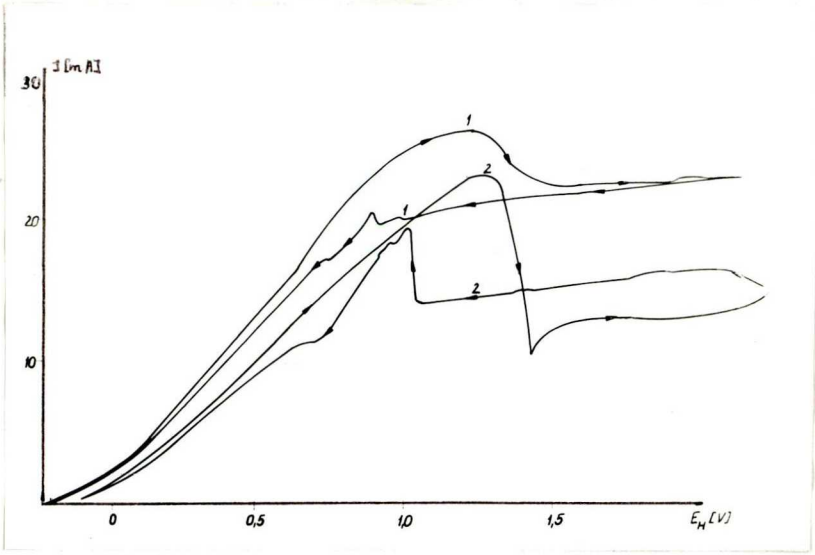
A pH=1,3,5,1o esetén kén-hidrogén mentes,illetve kén-hidrogénnel telitett oldatokban mért potenciodinamikus görbéket a 3o-33. ábrákon mutatom be.



3o.ábra.

Kobalt elektródon pH=1-nél mért potenciodinamikus polarizációs görbék.

1-jelü görbe alapoldatban
2-jelü görbe $1o^{-1}$ mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál.

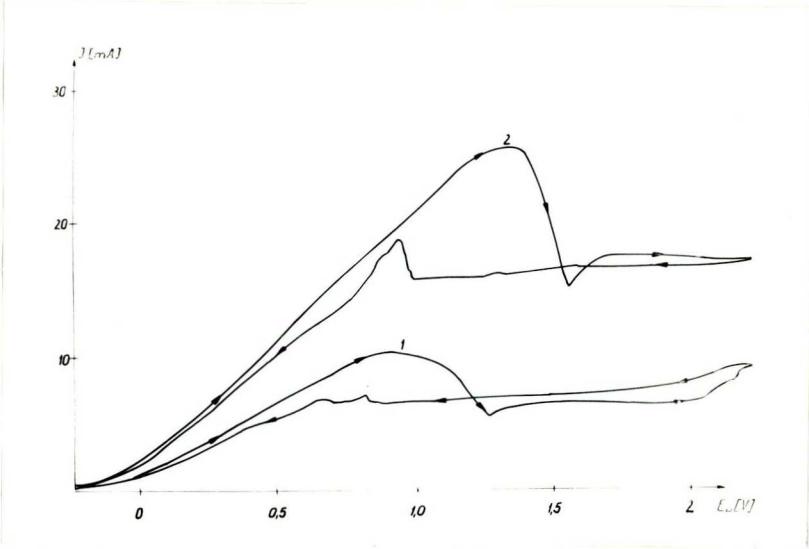


31.ábra

Kobalt elektródon pH=3-nál mért potenciodinamikus polarizációs görbék

1-jelü görbe alapoldatban

2-jelü görbe 10^{-1} mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál.

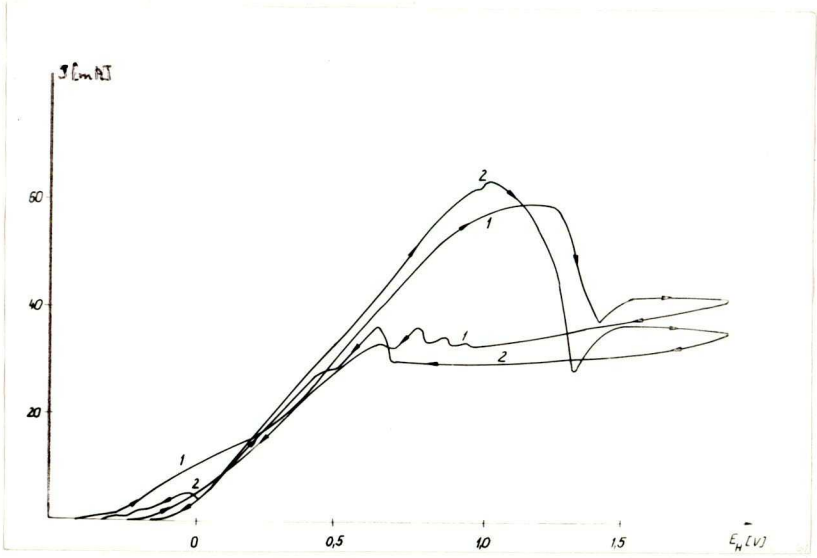


32.ábra

Kobalt elektródon pH=5-nél mért potenciodinamikus polarizációs görbék

1-jelü görbe alapoldatban

2-jelü görbe 10^{-1} mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál



33.ábra

Kobalt elektródon pH=1o-nél mért potenciodinamikus polarizációs görbék

1-jelü görbe alapoldatban
2-jelü görbe $1o^{-1}$ mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál.

Az irodalomból ismeretes, hogy a vizsgált rendszerünkben a kobalt aktiv oldódásának potenciáltartománya szélesebb és a passziválódási potenciálja is negativabb mint a vasé. A fenti jelenségek arra vezethetők vissza, hogy a kobalt-oxid nem alkot olyan tömör fedőréteget az elektródon, mint a vas-oxid.

A H_2S mentes oldatokban végzett saját vizsgálataim eredményeiből is hasonló következtetések vonhatók le. /lásd 3o-33. ábrák 1-jelü görbéi./

Várható, hogy a passziválódási potenciál minden vizsgált pH esetén lényegesen pozitivabb, illetve a passziv állapotban mérhető áram lényegesen magasabb, mint a vasnál.

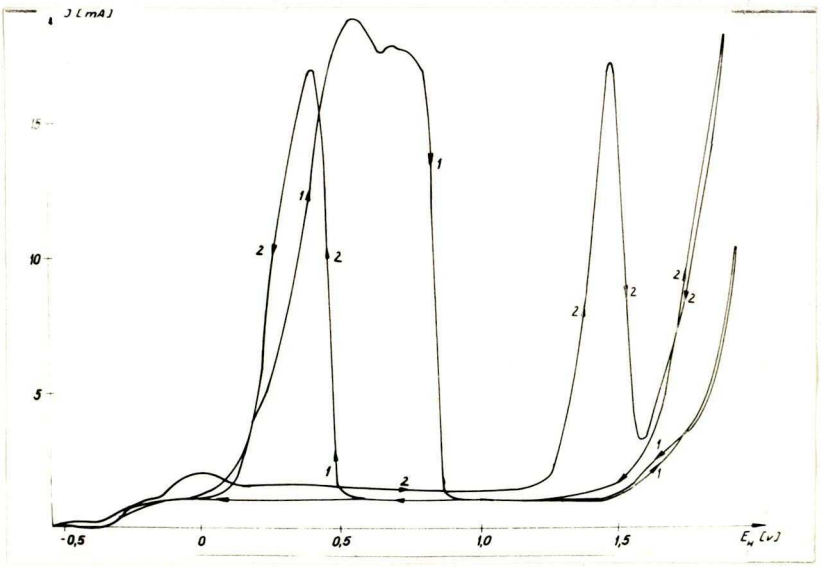
A kén-hidrogén hatására vonatkozóan megállapitható, hogy ez nem befolyásolja lényegesen a kobalt passziválódási viszonyait. A passziválódási potenciál loo-2oo mV-al pozitivabb, mint H_2S mentes oldatban. A passziv állapot potenciáltartományában az áramerősség csak kismértékben változik.

Valószinüsithető tehát, hogy a kobalt-szulfid hasonló tulajdonságu lehet, a korrózió csökkentése szempontjából, mint a kobalt oxidja.

Kobalt esetén megvizsgáltuk a passziválódási sajátosságok változását pH=lo esetén is. A kapott eredmények /ld. 33. ábra/ alátámasztják a fentiekben leirt megállapitásunkat. A pH=lo-nél már biztosan kobalt-szulfid alakul ki a fém felületén H_2S jelenlétében. Látható, hogy ez nem változtatja meg lényegesen a passziválódási sajátosságokat.

4.4.3 A nikkel passziválódási sajátságainak változása H_2S hatására.

A nikkel elektród H_2S mentes, illetve kénhidrogénnel telitett oldatokban mért potenciodinamikus polarizációs diagramjait a 34-36 ábrákon mutatom be.

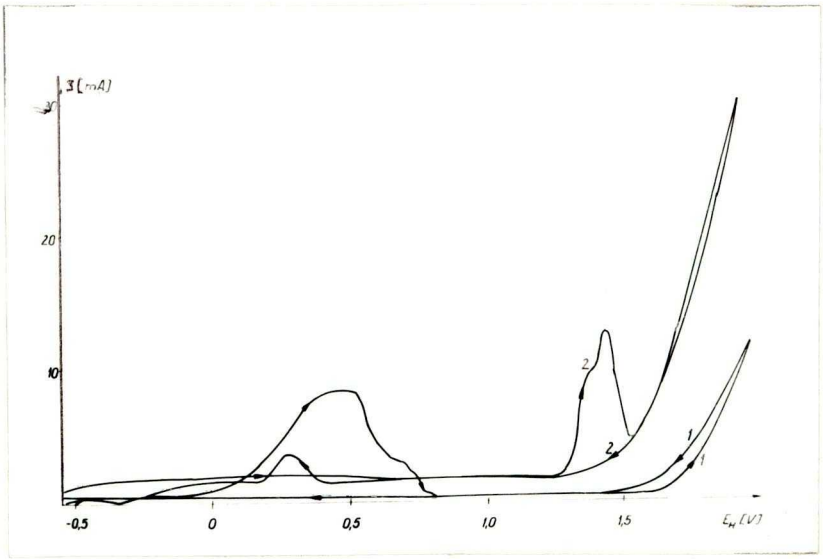


34.ábra

Nikkel elektródon pH=1-nél mért potenciodinamikus polarizációs görbék

1-jelü alapoldatban

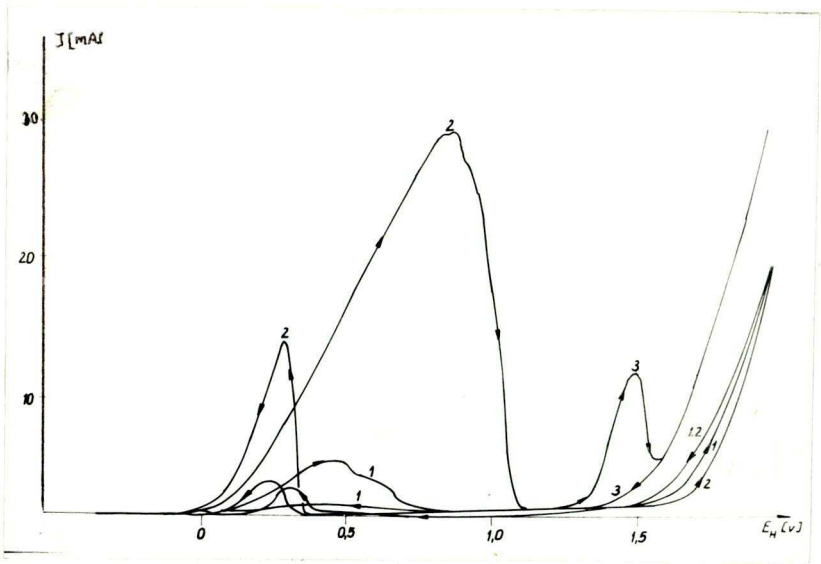
2-jelü 10^{-1} mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál.



35.ábra

Nikkel elektródon pH= 3-nál mért potenciodinamikus polarizációs görbék.

1-jelü alapoldatban
2-jelü 10^{-1} mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál.



36. ábra

Nikkel elektródon pH=5-nél mért potenciodinamikus polarizációs görbék

1-jelü alapoldatban
2-jelü 10^{-4} mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál
3-jelü 10^{-1} mol dm^{-3} H_2S koncentrációnál

Eredményeinkből a nikkel passziválódási sajátosságainak a H_2S hatására bekövetkező változásaira vonatkozóan a következők állapithatók meg:

- Alapoldatokban a nikkel passziválódási sajátságai /ill. ezek jellemzői/ körülbelül ugyanolyan mértékben változnak a pH-val, mint a vasnál. /lsd. 34-36 ábrák, 1-jelü görbéi/

- A H_2S az aktiv oldódás potenciáltartományát már pH=1-nél leszükiti. Ugyanakkor pozitivabb potenciáloknál egy áramcsúcs jelenik meg, ami valószinüleg a H_2S elemi kénné való oxidációjából ered.

- A pH=3-nál ill. pH=5-nél lényegében ugyanilyen hatást tapasztaltunk.

Ezek a megállapitások akkor érvényesek, ha a kén-hidrogén mentes, illetve a kén-hidrogénnel telitett oldatokat hasonlitjuk össze. Ugyanakkor az eredményekből megállapitható, hogy pH=5-nél a H_2S koncentráció növekedésével a passziválódási potenciál először pozitiv irányba tolódik el, az aktiv oldódás potenciáltartománya tehát megnövekszik.

Egészen addig mig az oldat H_2S koncentrációja, el nem éri a 10^{-4} mol dm^{-3} értéket /lsd.36.ábra 2-jelü görbe/, ennél nagyobb H_2S koncentráció esetén az aktiv oldódás potenciáltartománya csökken.

A H_2S koncentráció függvényében végzett vizsgálatok pH=5-nél tehát ellenkező tendenciáju változásokat mutatnak mint a vasnál.

SZEGED

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

A vas csoport fémeinek kén-hidrogén tartalmu elektrolitokban mutatott viselkedésével foglalkozó irodalomból kitünik, hogy az adatok számos kérdésben egymásnak ellentmondanak, illetve Ni és Co esetén hiányosak.

Mivel a vasból, illetve a vasötvözetekből készült szerkezeti anyagok kén-hidrogén jelenlétében bekövetkező korróziója fontos ipari probléma, ezért kivánatos, hogy az Fe, Ni, Co tiszta fémek H_2S jelenlétében mutatott korróziós viselkedését megfelelő részletességgel ismerjük, hogy a korrózióval szemben hatékony módszereket tudjunk kidolgozni.
Vizsgáltuk:

1. A termodinamikai adatokból kiindulóan számitott

   Me-S-H_2O /Me = Fe, Co, Ni/

   potenciál-pH egyensulyi diagramok szerkezeténél figyelembe vett elektródreakciók megvalósulását.

2. Elektrokémiai polarizációs módszerekkel az

   Fe, Co, Ni fémek

   H_2S tartalmu oldatokban lejátszódó korróziójának sebességét és mechanizmusát.

3. Az Fe, Co, Ni passziválódási sajátságainak változását a H_2S hatására.

A kisérleti eredményekből a következő lényegesebb megállapitásokat tettük:

1. Az Me-S-H_2O terner rendszerek összeállitásánál feltételezett elektródreakciók közül az alábbiak lejátszódását sikerült kisérletileg bizonyitani.

$$FeS + 2H^+ + 2e^- = Fe + H_2S$$

$$FeS + H^+ + 2e^- = Fe + HS^-$$

$$FeS + 2e^- = Fe + S^{2-}$$

$$FeS_2 + 2H^+ + 2e^- = FeS + H_2S$$

$$FeS_2 + 2e^- = FeS + S^{2-}$$

$$FeS_2 + 4H^+ + 4e^- = Fe + 2\,H_2S$$

$$FeS_2 + 2H^+ + 4e^- = Fe + 2HS^-$$

$$Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 38H^+ + 30e^- = 2FeS_2 + 19\,H_2O$$

$$S + 2e^- = S^{2-}$$

$$CoS + 2H^+ + 2e^- = Co + H_2S$$

$$CoS + H^+ + 2e^- = Co + HS^-$$

$$CoS + 2e = Co + S^{2-}$$

$$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$$

$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^- = S + 4H_2O$$

$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$$

$$S + 2e^- = S^{2-}$$

$$NiS + 2H^+ + 2e = Ni + H_2S$$

$$NiS + 2e^- = Ni + S^{2-}$$

$$NiO + S + 2H^+ + 2e^- = NiS + H_2O$$

2. Mindhárom vizsgált fémnél a polarizációs ellenállás mérésével meghatároztuk a korróziósebesség változásait a H_2S koncentráció függvényében. Az eredményekből megállapitható volt:

- a vas korróziós sebessége 2-nél alacsonyabb pH esetén a H_2S koncentrációval növekszik, a 2-3 pH intervallumban gyakorlatilag nem változik, mig pH = 4 felett a korróziósebesség csökken, majd nagyobb kén-hidrogén koncentrációnál növekszik.

- a kobalt korróziósebességét a H_2S nem változtatja meg lényegesen a vizsgált pH intervallumban.

- a nikkel korrózió sebessége pH = 2 alatt növekszik a H_2S koncentráció növelésével, pH= 2 felett - valószinüleg a NiS korróziót gátló hatása miatt - pedig csökken

3. A galvanosztatikus polarizációs kisérletek eredményeiből megállapitható, hogy mindhárom fém aktiv oldódása kén-hidrogén jelenlétében azonos mechanizmussal megy végbe és feltehetően a következő részfolyamatokból áll:

$$Me + H_2S \rightleftharpoons Me/SH/_{adsz} + H_3O^+ + e^-$$

$$Me/SH/_{adsz} \longrightarrow MeSH^+ + e^-$$

$$MeSH^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons Me^{2+} + H_2S + H_2O$$

/ Me = Fe, Co, Ni /

4. A vascsoport fémeinek passziválódási sajátságai a fém minőségétől függően változnak a H_2S koncentrációval.

Vas esetén a H_2S a vizsgált pH intervallumban depassziváló hatásu, de pH = 5-nél kis /$\sim 10^{-4}$ mol dm^{-3}/ H_2S koncentrációnál a kén-hidrogén elősegiti a fém passziválódását.

Kén-hidrogénnel telitett oldatokban a vas passziválódási sajátságai a pH-tól független.

A kobalt passziválódási sajátságait a kén-hidrogén nem befolyásolja lényegesen.

A nikkel esetében a H_2S az aktiv oldódás tartományát leszükiti.
Megállapitottuk ugyanakkor, hogy pH=3 felett kis mennyiségü kén-hidrogén / $[H_2S] = 10^{-4}$ mol dm^{-3}/ a nikkel passziválódását gátolja. Ez éppen ellenkező hatásra utal mint amit hasonló kisérleti feltételek mellett a vasnál tapasztaltunk.

Az észlelt változások a Fe, Co, Ni szulfidjainak tulajdonságaival állhatnak összefüggésben.

IRODALOMJEGYZÉK

1. HIDGINS, Ch.M.:
The Petroleum Eng. 13, 33. /197o/

2. HORVÁTH J.:
1 st. International Congress on Metallic Corrosion
Butterwaths, LONDON, 1961.

3. HORVÁTH JÓZSEF
Kandidátusi Értekezés, Szeged /1967/

4. NAUMANN, F.K., W.CARIUS:
Archiv für das Eisenhüttenw. 3o, 283 /1959/

5. GREENWELL, H.E., R.LONCARIC,H.G.BYARS:
Corrosion 11, 491 t /1955/

6. HERSLEB, G.,W.SCHWENK:
Werkstoffe und Korr. 17 474 /1966/

7. JOFA,Z.A., G.N.TOMASOVA:
Corrosion 19 12 t /1963/

8. JOFA,Z.A.:
Dokl.Akad.Nauk. 119 871 /1958/

9. KAESCHE,H.:
Die Korrosion der Metalle
Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York /1966/

1o. CHATFIELD, C.J., L.L. SHREIR:
Elektrochem. Acta 14, 1o15 /1969/

11. HORVÁTH,J.M.Novák:
Acta.Chim.Hung. 34, 455 /1962/

12. HORVÁTH, J., M.NOVÁK:
Magyar Kém. Folyóirat 68, 6o /1962/

13. HORVÁTH,J., M.NOVÁK:
Acta.Chim.Hung. 33, 221. /1962/

14. HORVÁTH,J., M. NOVÁK:
Corros.Sci. 4, 159 /1964/

15. POURBAIX M.:
Atlas D'equilibres electrochimiques
GAUTHIER-VILLARS CEDITEUR, Paris /1963/

16. BOVET,J., J.P. BRENET:
Corros. Sci. 3, 51 /1963/

17. HORVÁTH,J., G;BENCZE,F.MÁRTA:
23 th. International Symposium of Electrochemistry,
Stockholm /1972/

18. RAUSCHER, Á., L.Hackl, J., HORVÁTH, F.MÁRTA:
Acta Phys et Chem, Szeged 14, 89 /1968/

19. RAUSCHER,Á., L. HACKL,J. HORVÁTH,F.MÁRTA:
Acta Phys. et Chem, Szeged, 15, 43 /1969/

2o. RAUSCHER,Á., L.Hackl, J.HORVÁTH,F.MÁRTA:
Acta Phys. et. Chem, Szeged, 15, 133 /1969/

21. HORVÁTH,J., Á.RAUSCHER, L.HACKL, F.MÁRTA:
Compt. Rend. 3 th. Europe Symposium on Corrosion
Inhibitors. Annali dell'Universita di Ferrara.
N.S. Sec V. 851o. /1971/

22. HORVÁTH,J. HACKL, l.:
Corr. Sci. 5 525 /1965/

23. EWING,S.P.:
Corrosion 11 497 /1955/

24. REISER,K.:
Coupt.Rend. 2 nd. Europeau Symposium on Corrosion Inhibitors. Annali dell'Univ. di Ferrara N.S. Sez V. 459 o. /1965/

25. MAYER,P.H., O.L. RIGGS, R.L. Mc GLASSON, J.D. SUOBURY:
Corrosion 14 1o9 /1958/

26. TUBANDT,C., H.REINHOLDT,W.JOST:
Z.Anorg.Chem. 177 253 /1929/

27. GÖHR,H:
Electrochim. Acta 11 827 /1966/

28. APPELT,K., L.BALEWSKI:
Electrochim. Acta 11, 65 /1966/

29. BODOR,E.:
Szervetlen kémia Tankönyvkiadó, Budapest, 1968

3o. DETTNER,H.W., J.ELZE
Handbuch der Galvanotechnik Carl Hauser Verlag, München /1966/

31. LANGE E., H. GÖHR
Thermodynamische Electrochemie Hüthig Verlag G.M.B.H. Heidelberg /1962/

32. NAGEL,K., R.OHSE, E. LANGE:
Z.Electrochem 61, 795 /1957/

33. LANGE, E., R.OHSE:
Naturwiss. 45, 437 /1958/

34. OHSE, R.:
Z.Electrochem. 63 1o63 /1959/

35. OHSE,R.,
Z.Electrochem. 64, 1171. /196o/

36. FARRER T.W., F. WORMWELL:
Chem. and Ind. /Rev./ 1o6 /1953/

37. GONIK, A.A.:
Szerovodorodnaja Korroziója i merü jijo Preduprezs-
gyenija NEDRA, Moszkva /1966/

38. JOFA, Z.A., V.V. BATRAKOV, CHO-NGOC-BA:
Electrochim. Acta 9, 1945 /1964/

39. BOLMER, P.W.:
Corrosion 21 69. /1965/

4o. KAESCHE,H.:
Werkstoffe und Korr. 21 184 /197o/

41. JOFA Z.A.:
Zascsita Metallov 6 491 /197o/

42. LE BOUCHER,B.:
Extended Abstract from 4 th.International Congress
on Metallic Corr. Amsterdam 1969. 145.o.

43. LE BOUCHER, B.:
Rev. Inst.Franc.Petrole 18, 5o /1963/

44. JOFA, Z.A.:
Naucsno-technicseszkaja Konf. "Razrabotka nev zascsitü metalov et korrozii". Moszkva 1971.C.138.

45. KABANOV, B.N., R.H. BURSTEJN, A.N.FRUMKIN
Dis Faraday Soc. 1 259 /1947/

46. BONHOEFFER, K.F., K.E. HEUSLER:
Z.Phys.Chem. 8 39o /1956/

47. STERN M., R.M. ROTH:
J.Electrochem Soc. 1o4 39o /1957/

48. BONHOEFFER, K.F., K.E.HEUSLER
Z. Electrochem 61 122 /1957/

49. HEUSLER K.E.:
Z.Electrochem 62 582 /1958/

5o. BOCKRIS J.OM, D.Drazic, A.R.DESPIC:
Electrochim Acta 4 325 /1961/

51. KELLY E.J.:
J.Electrochem Soc. 112 124 /1962/

52. HURLEN T.:
Acta. Chem. Scend. 14 1533 /196o/

53. ZITNER Ja, D., A.L.ROTINJAN:
Elektrohimija 2 1371 /1966/

54. LORENZ, W.J., G.[illegible]EICHKORN
Ber. Bunsenges 7o 99 /1966/

55. JOFA, Z.A., G.B. ROZSDESZTVENSZKAJA
Dokl.A.N. Sz.Sz.Sz.R. 91 1159 /1953/

56. HEUSLER K.E., G.H. CARTLEDGE
J.Electrochem. Soc. 1o8 732 /1961/

57. LORENZ W.J., H. YAMAOKA, H.FISCHER
Ber.Bunsenges 67 932 /1963/

58. FLORIANOVICS G.M., L.A. SZOKOLOVA, Ja.M. KOLOTÜRKIN
Elektrohimija 3 1o27 /1967/

59. KRAVCOV V.I., N.H.PIKOV
Vesztnyik 16 7o /1961/ Leningr.Univ.

6o. KRAVCOV V.I., O.G. LOKSTANOVA
Zs.Fiz. Khim. 36 2362 /1962/

61. HEURSLER K.E., L.GAISER:
Electrochim. Acta 13, 59 /1968/

62. JOFA Z.A., VEJBAO MIN:
Zs.Fiz.Khim. 36 2558 /1962/

63. KRAVCOV, V.I. JÁN PIEN-CSZSAO
Vesztnyik Leningr. Univ.
Szeko.Fiz. i.Khem. 1o 1o7 /1962/

64. SATO, N., G.OKAMOTO:
J.Elektrochem Soc. 111 897 /1964/

65. HACKL L:
Személyes közlés /1977/

66. KESTEN,M.
Corrosion 32 94 /1976/

67. RAUSCHER ÁDÁM:
Kandidátusi Értekezés, Szeged /1974/

68. JOFA Z.A., G.N. TOMASOVA:
Zsur.Fiz.Khim. SSSR 34 1o36 /196o/

69. DÉVAI J., MÉSZÁROS L., LENGYEL B., GARAI T.:
Korrózió Figyelő 16 125 /1976/

7o. PRAŽÁK M.:
Wekstoffe und Korr. 25 1o4 /1974/

71. FRENZEL F.:
Werkstoffe und Korr. 26 443. /1975/

Ezuton mondok köszönetet mindazoknak, akik jelen dolgozat elkészitését lehetővé tették számomra.

Igy megköszönöm Dr.Márta Ferenc akadémikusnak az Általános és Fizikai Kémiai Tanszék volt vezetőjének, Dr.Császár József tanszékvezető egyetemi tanárnak, dr.Horváth József docensnek és a Korróziós Csoport kollektivájának, valamint az Általános Géptervező Iroda vezetőségének támogatását.

A tanitvány hálájával mondok köszönetet dr.Hackl Lajos adjunktusnak a téma vezetéséért és az eredmények értékelésénél nyujtott önzetlen segitségéért.

Végül köszönöm feleségem, Bánhegyi Katalin türelmét és segitségét, mellyel munkámat segitette.

Jozsef Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED