

A STERN-SCHWERDTFEGER-FÉLE KORRÓZIÓSEBESSÉG

MEGHATÁROZÓ MÓDSZER VIZSGÁLATA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Irta

és a József Attila Tudományegyetem

Természettudományi Karához

benyújtja

Novák Mihály

Szeged, 1963.



Diss. B 416



BEVEZETÉS

A legutóbbi időkben felmerülő korróziós problémák (passzíválás, inhibíció) egyre inkább szükségessé teszik a vizsgálati módszerek finomítását, tökéletesítését.

A súlycsökkenés, oldatba ment fémmennyiség, fejlődő gáz térfogatának kimérése, stb. ma már klasszikusnak tekinthető módszereknek több olyan hibája van, amely korlátozza alkalmazhatóságukat. Elsősorban azt a sajátságot említem meg, hogy felhasználásuk a korrózió folyamatának megszakításával jár (fejlődő gáz térfogatának mérésénél nem), aminek az a következménye, hogy ezek a módszerek rendkívül anyag- és időigényesek, valamint a korróziósebességet egy időintervallumra vonatkozó átlagértékként szolgáltatják. Az újabb korróziósebesség meghatározó módszerekkel szemben egyre inkább érvényesülő követelményeket az alábbiakban lehet megadni:

- a/ Lehető legtöbb esetben alkalmazható legyen
- b/ Érzékeny legyen
- c/ A mérés a lehető legrövidebb idő alatt történjék meg és
- d/ Ne szakítsa meg a korrózió folyamatát.

Ezeket a szempontokat kielégítő módszer kidolgozására a közönséges körülmények között igen gyakran előforduló elektrokémiai korróziónál van leginkább lehetőség, ahol az elektrokémiai polarizáció vizsgálata adott több ilyen módszert eddig is kezünkbe. Ezek a módszerek - bár első megközelítésben egy-

mástól függetleneknek látszanak - közös rendszerbe foglalhatóak, és együttesen igen értékes felvilágosítást adnak mind a polarizáció jelenségének elméleti vonatkozásairól, mind a laboratóriumi és a gyakorlati munkához szükséges egyenletek alkalmazhatóságáról és teljesítőképeségéről.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A korróziós áram meghatározására a polarizációs görbék különböző jellemzőit használták fel. Az első módszer abból a megfigyelésből született, hogy a polarizációs görbéken igen sokszor töréspontok figyelhetők meg. Egy korróziódeálódozó elektródon ugyanis egyensúlyi helyzetben a lokáltevékenységből eredően anódos és katódos helyeket találunk. Ezek közös eredő potenciálja a korróziós potenciál. Ha az elektródot külső árammal polarizáljuk, az áram irányának megfelelően vagy az anódos vagy a katódos folyamat kerül túlsúlyba, és az eltolódás az áram növekedésével mindaddig fokozódik, míg az egész felület anódossá illetve katódossá nem válik. Amíg az elektródon mindkét folyamat lefut, a polarizáló áram-tulfe-szültség összefüggést, azaz a polarizációs görbe menetét mindkét folyamat együttesen határozza meg. Ez a közös hatás csak akkor szűnik meg, mikor az elektródon már csak az egyik vagy csak a másik folyamat játszódik le. Ekkor a katódos görbe menetét csak a katódos, az anódos görbe menetét csak az anódos folyamat tulajdonságai szabják meg. Tehát a polarizációs görbén az egyes reakciók megszűnésekor lefutásbeli változást kell

tapasztalni. Ez a változás jelentkezhethet áthajlás vagy töréspont alakjában. Bár a kísérletek kezdetben azt mutatták, hogy mindkét eset előfordulhat, a töréspontok létezését nem bizonyították egyértelműen. LOGAN /1/ szerint, aki az elektródok teljesen katódossá illetve anódossá tételéhez szükséges áram- és potenciálértékek, valamint a polarizációs görbe töréspontjai közötti összefüggéseket vizsgálta, azt tapasztalta, hogy a töréspontok attól függően is jelentkezhetnek vagy maradhatnak el, hogy az ábrázolás logaritmikus, illetve lineáris koordinata rendszerben történik.

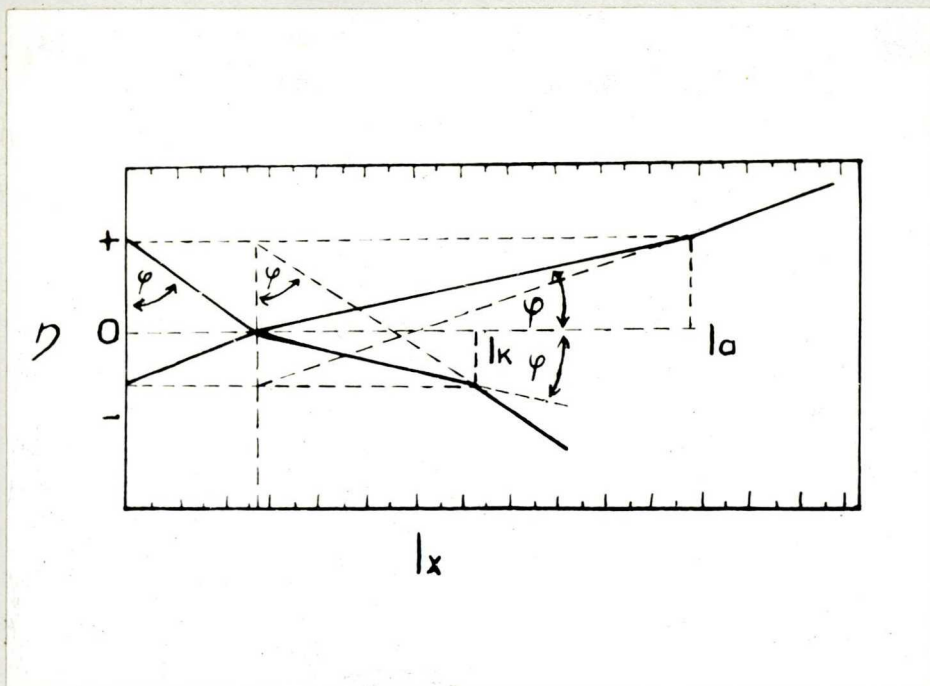
A lokáltevékenység megszűnésének problémája nemcsak a polarizációs görbék vizsgálatánál, hanem a katódos védelemnél is felvetődik. A katódos védelemnél a katódon átfolyó áramot olyan értékre kell beállítani, hogy az elektródon anódos oldódás ne következzen be, tehát a lokáltevékenység megszűnjön. Az ehhez szükséges áram- és potenciálértéke, valamint az elektródokon felvett polarizációs görbék töréspontjainak áram- és potenciálértékei azonban nem bizonyultak azonosnak (SCHASCHL és MARSH /2/). Más kutató (PHELPS /3/) viszont azt találta, hogy a polarizációs görbén jelentkező töréspontnál megszűnt a lokáltevékenység. Az irodalmi adatok tehát nem adnak egyértelmű választ sem a töréspontok létezésére, sem jelentésére vonatkozóan.

A töréspontok felhasználását a korróziós áram meghatározására SCHWERDTFEGGER és McDORMAN /4/ kísérlete meg azon feltevés alapján, hogy itt valóban bekövetkezik a lokáltevékenység megszűnése. Lineáris koordinaterendszerben, trigonometri-

kus összefüggések segítségével egyenletet vezettek le a korróziós áram értéke és a töréspontok áramkoordinatai közötti összefüggésre. Eszerint

$$i_{\text{korr}} = \frac{i_a \cdot i_k}{i_a + i_k} \quad \dots \dots \quad 1.$$

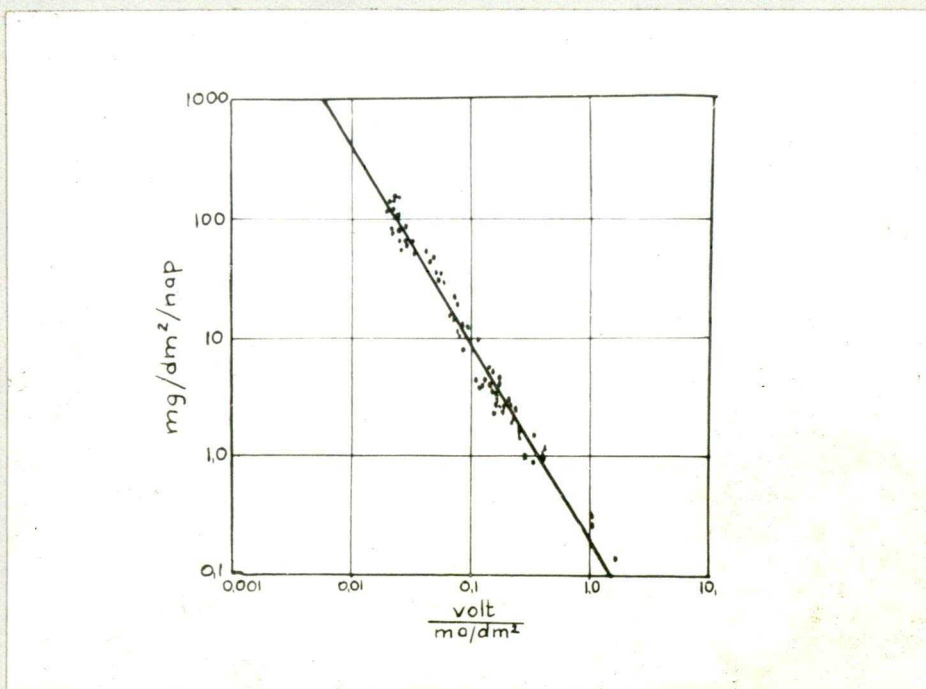
ahol i_{korr} korróziós áram; i_a anódos polarizációs görbe töréspontjának áramértéke; i_k katódos polarizációs görbe töréspontjának áramértéke (1. ábra). Formulájuk helyességét kísérlettel is alátámasztották.



1. ábra

A további mérések azonban, amelyek a polarizáció területén ilyen szempontból történtek azt mutatták /5, 6/, hogy a polarizációs görbéken nem lehet töréspontokat találni, csupán hajlások jelennek meg és a töréspontok eddigi feltételezése annak köszönhető, hogy a polarizációs görbék kimérésénél nem elég nagyszámú mérési pontot vettek fel.

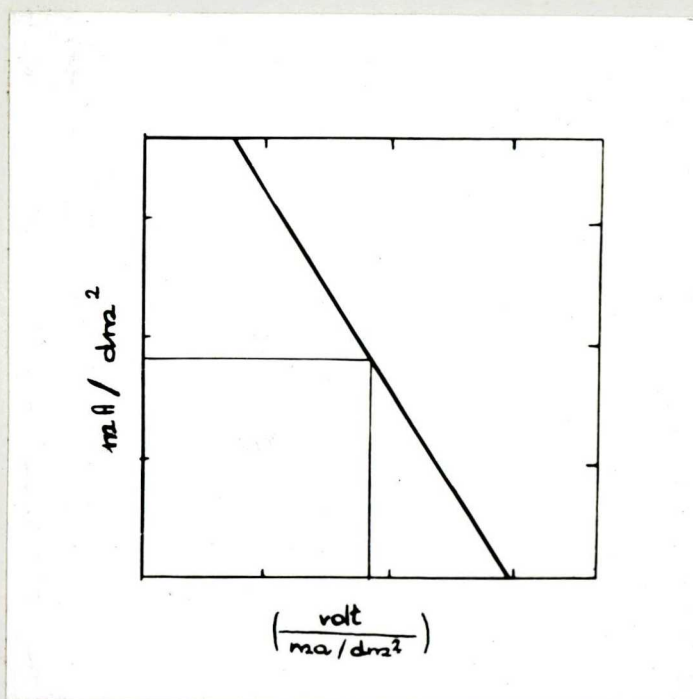
A reverzibilis elektród túlfeszültsége és az alkalmazott polarizáló áram közötti összefüggést vizsgálva BUTLER és ARMSTRONG /7/ azt találta, hogy ezek között lineáris a kapcsolat mindaddig, míg a potenciál nem nagyon tér el az egyensúlyi értéktől. Egy egyszerű módszert, amellyel aránylag a legkisebb mértékben avatkozunk be a korróziós egyensúlyba, ennek az összefüggésnek a vizsgálata adott, mikor SKOLD és LARSON-nak /8/ sikerült megállapítani, hogy a korróziós áram és a kezdeti lineáris szakasz meredeksége között fordított az arány. A kezdeti lineáris szakasz meredekségét $\frac{\Delta \eta}{\Delta i}$ alakban adják meg és polarizációs ellenállásnak nevezik (η túlfeszültség, i polarizációs áram). A polarizációs ellenállás logaritmusával szemben ábrázolt korróziós áram logaritmusa negatív iránytangensű egyenest ad (2. ábra) /9/, amely



2. ábra

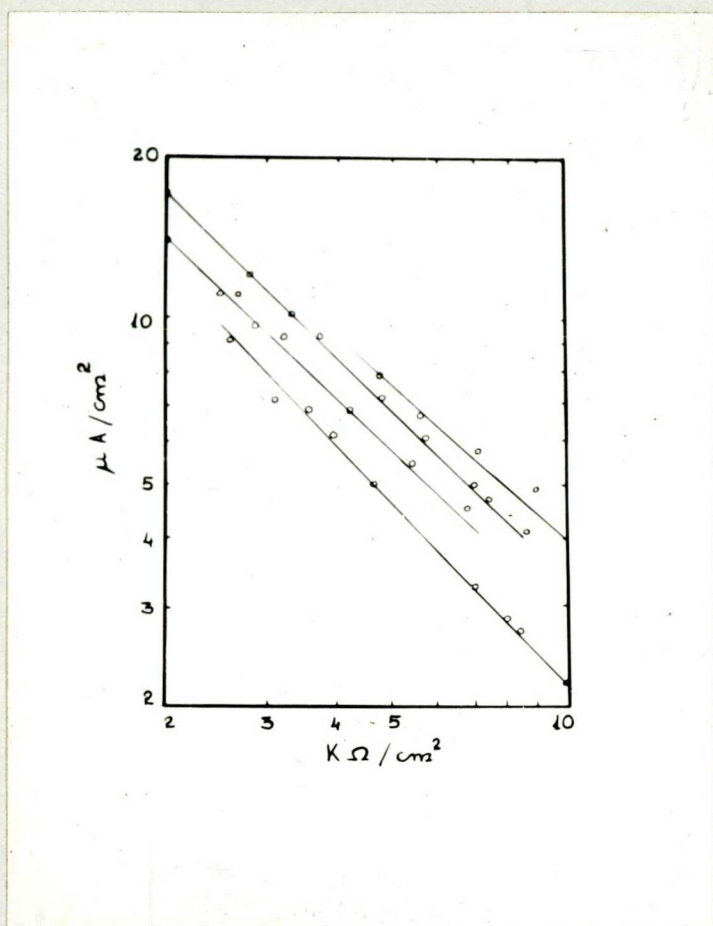
$$\log i = a - b \log \frac{\Delta \eta}{\Delta i} \quad \dots \quad 2.$$

egyenlettel írható le. Az egyenes ismeretében könnyen megállapíthatjuk a korrózió sebességét úgy, hogy a polarizációs görbéből meghatározzuk a vizsgált elektród polarizációs ellenállását, ennek az értéknek az abszcisszán lévő pontjához tartozó ordinata értéke adja a korróziós áramot (3. ábra).



3. ábra

A módszer alkalmazásának gátat szab az, hogy az egyenes helyzetét megadó a és b konstansok értéke nem ugyanakkora minden rendszerre, hanem a körülményektől függően elég nagymértékben változik (4. ábra) /10, 11/, és egy adott rendszernél nem tudjuk előre megmondani, hogy mely értéket kell használni. Arra vonatkozóan, hogy az a és b konstansok értékét milyen tényezők befolyásolják, még nem végeztek vizsgálatokat, de feltehetően az elektrodfelület állapotának, a közeg



4. ábra

összetételének, vezetőképességének, stb. hatásával kell számolnunk. A probléma nemcsak elméleti, hanem gyakorlati szempontból is fontos, mivel ennél a módszernél a polarizáció kezdeti szakaszát használjuk fel. Itt a polarizáló áram még kicsi, tehát viszonylag a legkisebb mértékben bontjuk meg a korróziós rendszerben beálló állapotot.

A polarizáció jelenségének egy teljesebb, átfogóbb matematikai leírását, amely kapcsolatot teremt a korródeálódo elektród korróziós áramának értéke és a polarizációs görbe különböző jellemző adatai között STERN /12/ végezte el.

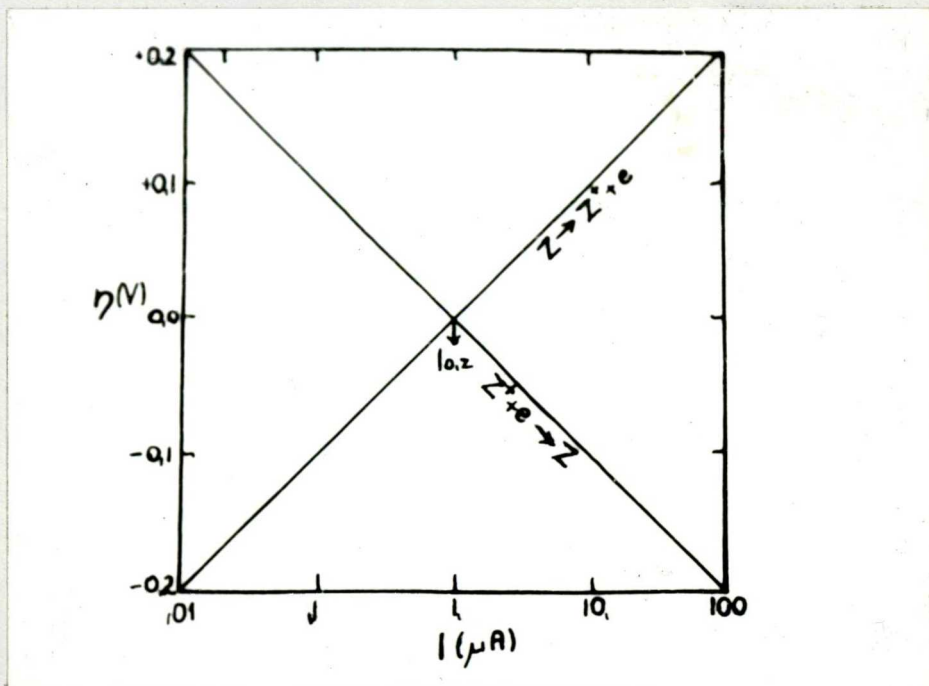
Egy redoxfolyamatnál (5. ábra), pl. egy Z elektródnál, amely Z^+ ionokat tartalmazó oldattal érintkezik és amelynél



reakciók futnak le, egyensúlynál az oxidációs és redukciós folyamat sebessége egyenlő. Ez azt jelenti, hogy a töltésátvitel sebessége, azaz a két folyamat részáram egymással egyenlő. Tehát

$$\vec{i}_z = \overleftarrow{i}_z = i_{0,z} \quad \dots \quad 4.$$

ahol \vec{i}_z a redukciós áram, \overleftarrow{i}_z az oxidációs áram, $i_{0,z}$ a cse-reáram.



5. ábra

A redukciós és oxidációs áramok külön-külön egy bizonyos potenciált eredményeznek az elektródon, egyensúlyánál a potenciálértékek egymással egyenlők. Amennyiben az oxidációs és redukciós folyamat sebessége eltér az egyensúlyi sebességtől, a hozzájuk tartozó potenciálértékek is különböznek az egyensúlyi potenciáltól egy bizonyos η túlfeszültség értékkel. A megváltozott áram és a túlfeszültség értéke között a következő összefüggések érvényesek:

$$\vec{i}_z = i_{0,z} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_z}\right) \quad \dots \quad 5.$$

$$\overleftarrow{i}_z = i_{0,z} \exp \left(+ \frac{\eta}{\beta_z''} \right) \dots 6.$$

ahol η a túlfeszültség, és konstansok (Tafel-konstans). A konstansok értékét az elektród felületén lévő kettősrétegek energetikai szerkezete szabja meg, általában

$$\beta_z' = \beta_z'' = \beta_z$$

Az elektródot külső árammal polarizálva a rendszert elmozdítjuk egyensúlyi helyzetéből. A polarizáló áram irányától függően ekkor vagy az oxidációs, vagy a redukciós áramot növeljük, tehát ezek nem lesznek egymással egyenlők, hanem

$$\overrightarrow{i}_z - \overleftarrow{i}_z = i_x \dots 7.$$

értékkel különbözni fognak. Ez a különbség nem más, mint a külső polarizáló áram. Ha a polarizáló áram a katódos folyamatot erősíti, úgy a különbség

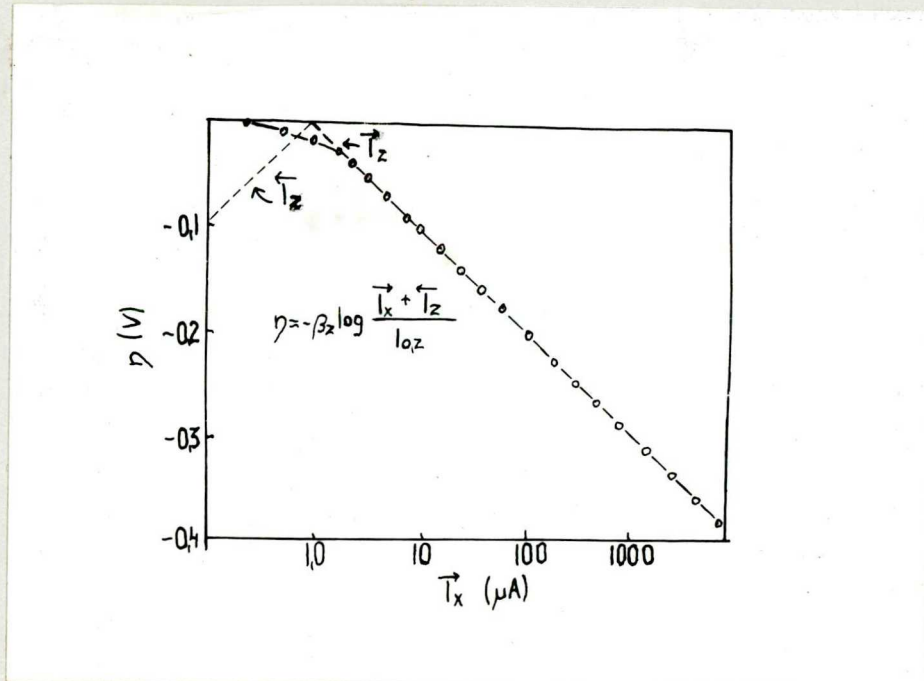
$$\overrightarrow{i}_z - \overleftarrow{i}_z = \overrightarrow{i}_x \dots 8.$$

lesz.

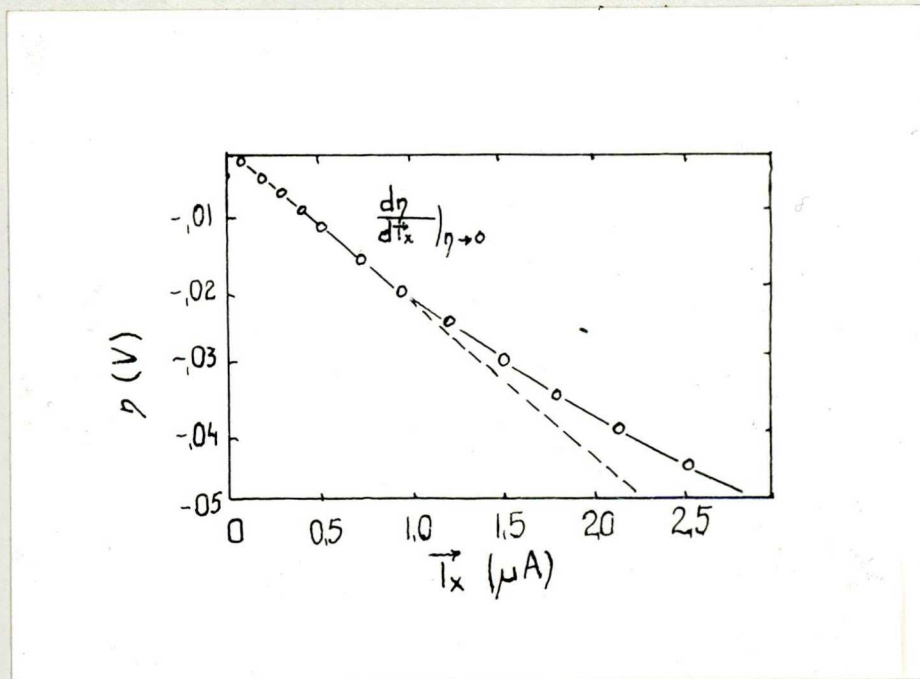
Ebből az i_z -t kifejezve és az 5. egyenletbe behelyettesítve és átrendezve kapjuk az

$$\eta = -\beta_z \log \frac{\overrightarrow{i}_x + \overleftarrow{i}_z}{i_{0,z}} \dots 9.$$

egyenletet, amely a túlfeszültség - áram összefüggést írja le katódos polarizáció esetén (6. és 6 a. ábra). Analóg módon juthatunk el az anódpolarizációt leíró egyenlethez is.

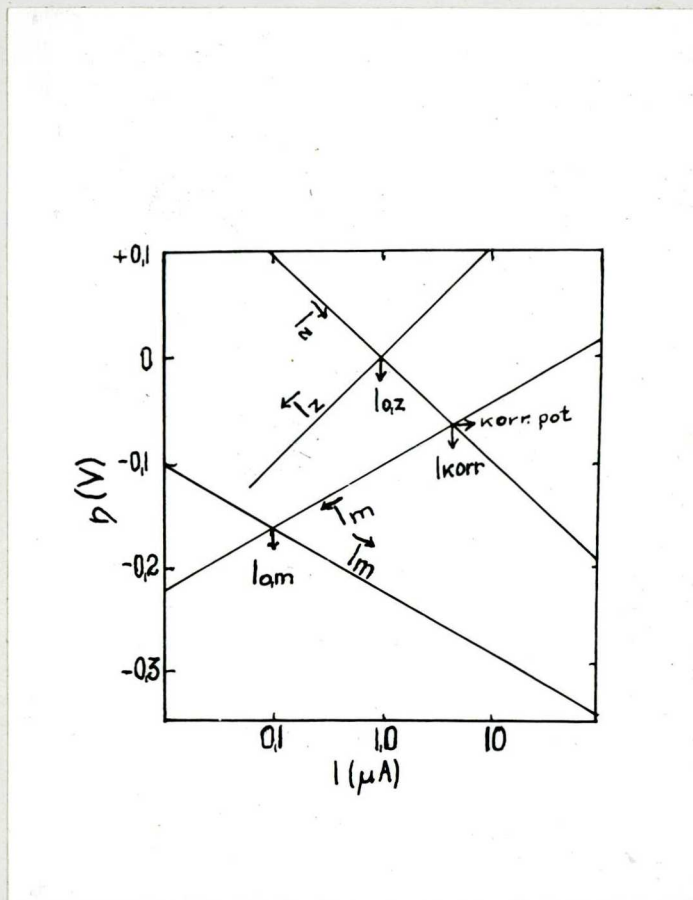


6. ábra



6 a. ábra

A korródeálódó elektródnál legalább a következő két redox-egyensúly egymásra hatásával kell számolnunk (7. ábra).



7. ábra



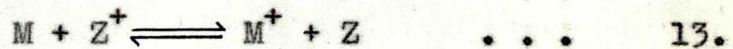
ahol **M** a fém; **Z** katódreakciót szolgáltató anyag, pl. a vas savas oldódásánál hidrogén.

Egyensúlynál érvényes, hogy az összoxidáció sebessége megegyezik az összredukció sebességével, tehát

$$\vec{i}_z + \vec{i}_m = \overleftarrow{i}_z + \overleftarrow{i}_m \quad \dots \dots \quad 12.$$

(\vec{i}_m a fémredukció árama, \overleftarrow{i}_m a fém oxidáció árama).

Ez a négy folyamat, tehát a fénoxidáció és redukció, valamint a Z anyag redukciója és oxidációja ugyanazon a fémfelületen történik meg, azaz a 10, 11. egyensúly, illetve ezek egymásra hatásából adódó



korróziós egyensúly ugyanazon M fémfelületen áll be. A kialakuló közös potenciál a korróziós potenciál. Mivel a korróziósebességet $\overleftarrow{i}_m - \overrightarrow{i}_m$ különbség adja definíciószerűen, a 12. egyenletből következik, hogy ezt az $\overrightarrow{i}_z - \overleftarrow{i}_z$ különbség is szolgáltatja, ha polarizációval nem mozdítottuk el a rendszert az egyensúly állapotából, vagyis a potenciált a korróziós potenciál értékéről. Ha ugyanis a fémelektrodot η túlfeszültséggel polarizáljuk, akkor az η előjelétől függően vagy a fénoxidáció, vagy a Z anyag redukciójának sebességét növeljük meg, míg a másikat csökkentjük. Ekkor $\overleftarrow{i}_m - \overrightarrow{i}_m$ különbség már nem lesz egyenlő az $\overrightarrow{i}_z - \overleftarrow{i}_z$ különbséggel. Ha a vizsgált korródeálódo elektrodot katódosan polarizáljuk, a katódpolarizációs áram egyenlő lesz az elektródfelületén lejátszódó redukciós folyamatok összeségének és oxidációs folyamatok összeségének különbségével, tehát

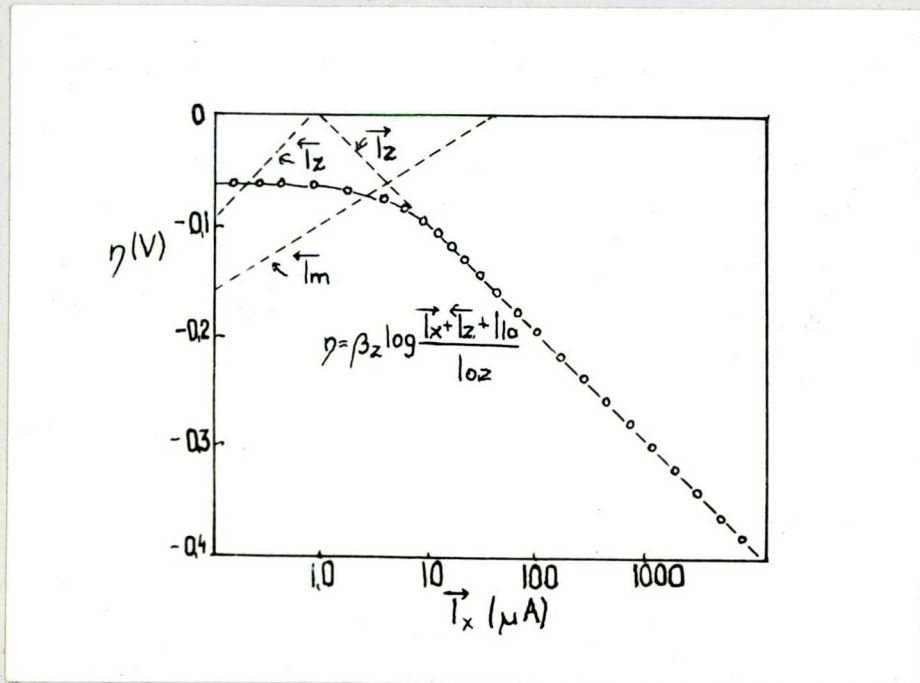
$$\overrightarrow{i}_x = (\overrightarrow{i}_z + \overrightarrow{i}_m) - (\overleftarrow{i}_z + \overleftarrow{i}_m) \quad \dots \quad 14.$$

Az eddigiek alapján az 5. és 14 egyenletekből levezethetjük, hogy a katódos polarizáló áram és a túlfeszültség között következő kapcsolat van (8. ábra)

$$\eta = -\beta_z \log \frac{\overleftarrow{i}_x + \overrightarrow{i}_z + i_{1a}}{i_{0,z}} \quad \dots \quad 15.$$

ahol $i_{la} = \vec{i}_m - \vec{i}_m$. Az anódos folyamatra analóg módon

$$\eta = +\beta_m \log \frac{\vec{i}_x + \vec{i}_m + i_{la}}{i_{o,m}} \dots 16.$$



8. ábra

Ezekből megadható, hogy a korródeálódó elektródnál

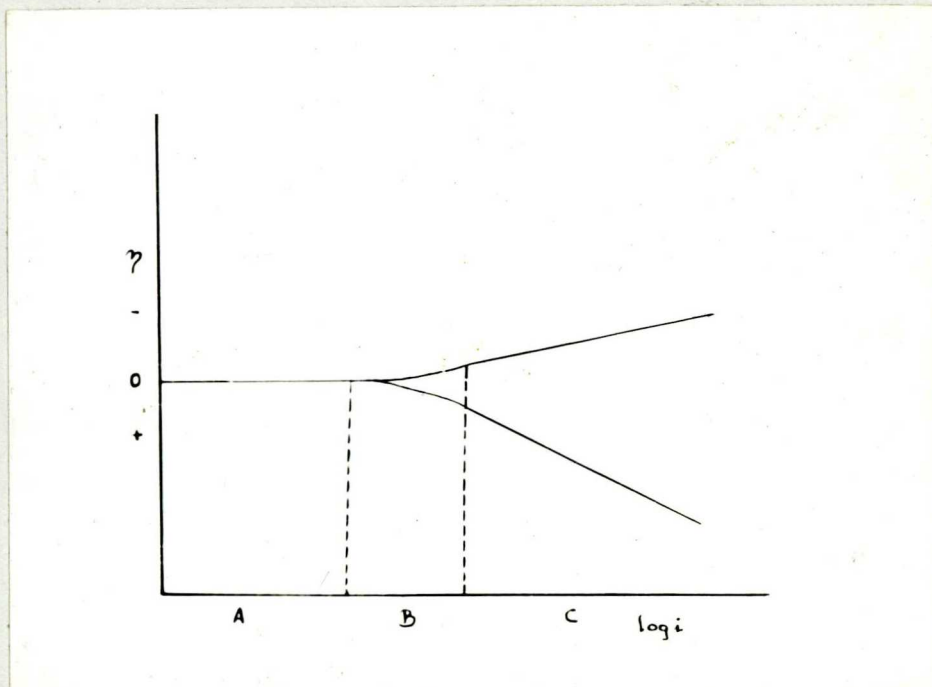
$$\vec{i}_x = 2,3 \cdot i_{korr} \eta \left(\frac{\beta_z + \beta_m}{\beta_z \beta_m} \right) \dots 17.$$

azaz

$$\left(\frac{d\eta}{di_x} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{\beta_z \beta_m}{2,3 \cdot i_{korr} \cdot (z + m)} \dots 18.$$

A 15., 16., 18. egyenletek szerint a polarizációs görbék több szakaszra oszthatók (9. ábra). Az első szakaszban (A) a polarizáló áram intenzitása sokkal kisebb, mint a korróziós áramé, ezért nem is tudja megváltoztatni a korródeálódó elektródon kialakult állapotot, azaz nem képes polari-

zálni az elektródot. Az elektródpotenciál ebben a szakaszban változatlan és a korróziós potenciál értékével egyenlő.



9. ábra

Az áramintenzitás növekedésével eljutunk a következő (B) szakaszba, amelynél a polarizáló áram intenzitása összemérhető a korróziós áraméval. Ekkor a külső áram már képes megindítani a polarizációt, és a potenciál lineáris függvénye lesz a polarizáló áramnak. Ezt a tartományt $\frac{\Delta \varphi}{\Delta i}$ meredekséggel jellemezzük. BUTLER, ARMSTRONG /7/ és mások /8, 9/ kísérleti úton ugyanezt találták. A polarizáció további növekedése a (C) szakaszba vezet (Tafel-szakasz). Míg egyensúly esetén a vizsgált elektród felületén az anódos és katódos folyamat azonos sebességű volt, addig ebben a tartományban a polarizáló áram az egyiket olymértékben visszaszorítja és a másikat olymértékben megerősíti, hogy az egyik a másik mellett elhanyagolhatóvá válik. Ebben a szakaszban a túlfeszültség

logaritmikus függvénye a polarizáló áramnak. Ezt a szakaszt β -val, a polarizáló áram egy nagyságrendi változására bekövetkező túlfeszültségváltozással jellemezzük.

Tehát nem arról van szó, hogy a polarizáló áram és a túlfeszültség között egy bizonyos rendszerben lineáris, más rendszerben logaritmikus kapcsolat van, hanem arról, hogy a polarizáció kezdeti szakaszán lineáris, a további szakaszban logaritmikus az összefüggés. Természetesen egy ismeretlen rendszer polarizációja során azt nem tudjuk előre megmondani, hogy a polarizáló áram milyen értékénél jutunk a lineáris illetve a logaritmikus szakaszba, mert ez a korróziós áram értékétől függ, amelyet éppen meghatározni szeretnénk.

A 17. és 18. egyenletekből kitűnik, hogy az egyes szakaszok jellemzői nem függetlenek egymástól, hanem köztük szoros kapcsolat van. A $\frac{\Delta \eta}{\Delta i}$, β_k , β_a ismeretében a korróziós áram meghatározására a 18. egyenletet használhatjuk fel.

(β_k katódos, β_a anódos görbe meredeksége.)

STERN a 18. egyenlet megadásával tulajdonképpen SKOLD és LARSON megállapítását fejlesztette tovább. A 18. egyenlet egzakt alakban adja meg a korróziósebesség és a polarizációs ellenállás közötti fordított arányt, amelyet SKOLD és LARSON empirikusan állapított meg.

Ezen legegyszerűbb korróziós eseten túlmenően STERN /13/ vizsgálat alá vetette a koncentrációs polarizáció, valamint több egyidejűleg lefutó katódos és anódos folyamat hatását a polarizációs görbék menetére. Ezeknek az elméleti vizsgálatoknak eredményeként - több más fontos következtetés mellett - megállapította, hogy

a/ a polarizációs görbéken töréseket nem lehet találni,
b/ a polarizációs görbék Tafel szakaszának viselkedése csak akkor zavartalan, ha egyetlen katódos illetve anódos elektródfolyamat játszódik le, és a koncentrációs polarizáció csak megfelelően nagy áramértékeknél lép fel.

A nem korródeáló elektródra vonatkozó összefüggések bizonyításához STERN Fe^{+++} és Fe^{++} ionokat tartalmazó oldatban végezte el a méréseket, elektródként Ti-fémet használt. A korródeálódó elektródokra vonatkozó méréseit rozsdamentes acélból készített elektródokon hajtotta végre, amelyeket gyengén korródeáló közegbe merített. Ezzel a megválasztással STERN kiküszöbölte a koncentrációs polarizáció és a szimultán elektródfolyamatok zavaró hatását. Ez az összeállítás azonban éppen a zavarmentes, idealizált jellegéből következően nem árul el semmit a módszer gyakorlati alkalmazhatóságáról, teljesítőkéességéről. Az irodalomban a módszer kvantitatív alkalmazásáról alig találunk közleményt /10/, a közzétett munkák csaknem mindegyike kvalitatív /14, 15, 16/ megállapításokat tesz. A gyakorlatban igen sokszor előforduló felületi rétegeképződés zavaró hatásával kapcsolatosan az irodalomban utalást nem találtam. Mivel kutatási területemen a kén okozta korrózió nál rétegeképződés lép fel, szükséges annak megvizsgálása, hogy milyen, a rétegeképződéssel járó jelenség zavarhatja a módszer alkalmazását.

STERN megbízható fizikai-kémiai alapból kiindulva, tulajdonképpen a SKOLD és LARSON megfigyelését fejlesztette ki egy igen gyümölcsöző rendszerré. Azt azonban nem vizsgálta

meg, hogy ehhez a rendszerhez hogyan kapcsolódhat SCHWERDTFÉGER és McDORMAN egyenlete. Bár STERN elméletileg kimutatta, hogy a polarizációs görbéken töréspontok nem léteznek, amelyeket pedig SCHWERDTFÉGER alappontként használt módszerénél, mégis jogos a probléma felvetése. Jogos elsősorban azért, mert SCHWERDTFÉGER módszerrel végrehajtott korróziósebesség meghatározások eredményei jó egyezésben állnak az analitikailag talált értékkel /17/, de jogos azért is, mert az nem sokat változtat levezetésük érdemi részén, hogy a polarizációs görbe hajlását törésként kezelve, a hajlás egy bizonyos pontját használták fel egyenletük levezetéséhez.

Munkám során azt a célt tűztem ki, hogy

a/ megvizsgálom, hogy a felületi réteggépződésnél milyen körülmények között alkalmazható a SCHWERDTFÉGER és STERN-féle módszer korróziósebesség meghatározására,

b/ megvizsgálom, hogy milyen kapcsolat van a SCHWERDTFÉGER és STERN-féle módszer között.

A mérésekhez szulfátredukáló baktériumok és a kén okozta korrózió gyakorisága és fontossága miatt a következő modelleket választottam.

1/ Szulfátredukáló baktériumokkal beoltott illetve steril táptalajba merített vörösrézelektrod,

2/ 5 p_H-jú 3%-os Na₂SO₄ oldatba illetve 5 p_H-jú 3%-os Na₂SO₄ tartalmú 50%-os kénszuszpenzióba merített Zn elektrod.

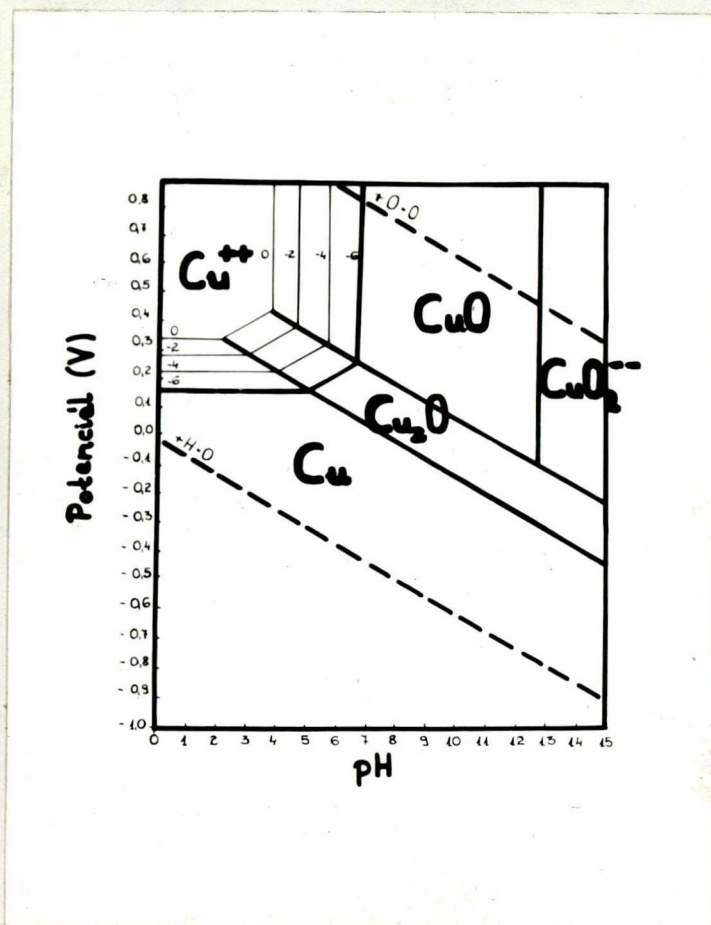
A steril és kén nélküli oldatban történő mérés az alapoldat hatásának meghatározására szolgált.

II. TERMODINAMIKAI ALAPVIZSGÁLAT

Ahhoz, hogy a kiválasztott modelleknél várható tulajdonságokról átfogó képet kapjunk, célszerű vizsgálat alá vetni ezek termodinamikai adataiból megszerkeszthető p_H -potenciál egyensúlyi diagramját.

Cu-H₂O rendszer

Az irodalomban található /18/ Cu-H₂O rendszerre vonatkozó diagram (10. ábra) teljes áttekintést nyújt a Cu és



10. ábra

H₂O között beálló egyensúlyokról. A diagramban a különböző egyenesek egy-egy reakciónak felelnek meg. Azok a folyamatok, amelyekben elektronátadás nem szerepel, a potenciáltengellyel párhuzamos egyeneseként, amelyekben proton nem szerepel, a p_H tengellyel pár-

huzamos egyenesként jelennek meg. Azokat az átalakulásokat, amelyekben mind proton, mind elektron szerepet játszik, különböző meredekségű ferde egyenesek ábrázolják, meredekségük a reakcióban szereplő protonok és elektronok számától függ. Az egyenesek által körülhatárolt területek egy-egy ion, vagy vízben nem oldódó anyag stabilitási tartományai.

A Cu-H₂O rendszer diagramjából kitűnik, hogy a fémrész 5 p_H alatt Cu⁺⁺ ionná, 5 p_H fölött Cu₂O csapadékké oxidálódik fel. A Cu₂O csapadékban további oxidatív behatásra Cu⁺ → Cu⁺⁺ átalakulás játszódik le, amely 7 p_H alatt oldódással jár együtt. 7 - 13 p_H között a Cu⁺⁺ ionok CuO csapadék alakjában, 13 p_H fölött CuO₂⁻ komplexion alakjában van jelen az oldatban.

A fémrész csak a stabilitási területnek megfelelő körülmények között marad meg változatlanul, ez a réz immunitási területe. Ha a fémrész 7-nél kisebb p_H-jú közegbe kerül, ahol az elektródpotenciálja a Cu⁺⁺ ion stabilitási területének felel meg, Cu⁺⁺ ionok képződése közben oldódik. Ez a réz korróziós területe. 7 és 13 p_H között megfelelő potenciálértékeknél a fémrész felületén Cu₂O illetve CuO képződik. A fémfelületen létrejött csapadék, ha megfelelően kompakt, lezárhatja a további átalakulást, passziválhatja a fémet. Ez a réz passziválási területe. A CuO₂⁻ stabilitási területe a réz szempontjából ismét egy korróziós tartományt képvisel.

Egy fém korróziójánál nemcsak az anódfolyamat M⁺/M elektródpotenciálértéke fontos, hanem a katódfolyamat révén kialakuló H⁺/H₂ potenciál is. Ez utóbbi a p_H mellett a H₂ gáz parciális nyomásától is függ a

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}} \dots 19.$$

egyenletnek megfelelően. Ezt az egyenletet átalakítva és $-\ln p = r_H$ helyettesítést elvégezve

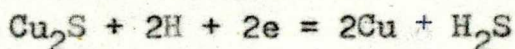
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} + \frac{RT}{2F} r_H \dots 20.$$

alakhoz jutunk. Ebből egy bizonyos p_H -hoz tartozó potenciálokat már közvetlenül a nyomás logaritmusának függvényében számolhatjuk ki. A p_H -potenciál diagramban a különböző p_H -hoz és azonos r_H értékhez tartozó vonalak az r_H vonalak. Hasonló úton juthatunk el az oxigénre vonatkozó r_0 vonalakhoz. Az $r_H = 0$ illetve $r_0 = 0$ vonalnál a gázok parciális nyomása 1 atm. $r_H = 1$, illetve $r_0 = 1$ vonalnál 0,1 atm. Az $r_H = 0$ és $r_0 = 0$ egyenesek egyúttal a víz stabilitási határai is. Ha egy fém elektródpotenciálja egy adott közegben az $r_H = 0$ vonalnál pozitívabb, akkor a korrózió nem H_2 fejlődéses típusú, hanem - amennyiben az oxigénellátás biztosított - O_2 redukció típusú. Mivel a réz elektródpotenciálja a $Cu-H_2O$ rendszerben az $r_H = 0$ vonalnál pozitívabb, a réz korróziója itt csak oxigénredukciós katód folyamat révén történhet.

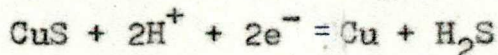
Cu-H₂O-S rendszer

A Cu-H₂O-S rendszerben a rézszulfidok kialakulása megváltoztatja a fémréz korróziós sajátságait a biner rendszerben mutatott sajátságokhoz képest. Ezeknek a vízben nem oldódó vegyületeknek a stabilitási területeit a következő egyenletekkel határoztam meg. (A szükséges G° értékeket LATIMER/19/

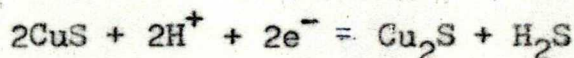
adatai szolgáltatották. A koncentrációkat 1 mol/lit-nek, a H_2S nyomását 1 atm-nak választva.)



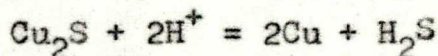
$$E = -0,27 = 0,059 p_H$$



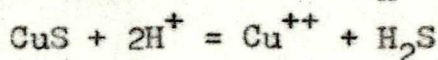
$$E = -0,074 = 0,059 p_H$$



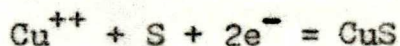
$$E = +0,109 - 0,059 p_H$$



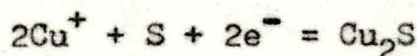
$$\log(Cu^+) = -13,6 - p_H$$



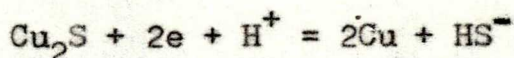
$$\log(Cu^{++}) = -14,25 - 2p_H$$



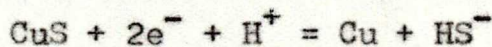
$$E = +0,6$$



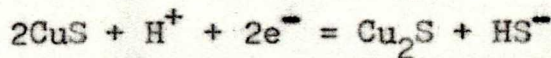
$$E = +0,66$$



$$E = -0,5 - 0,0295 p_H$$



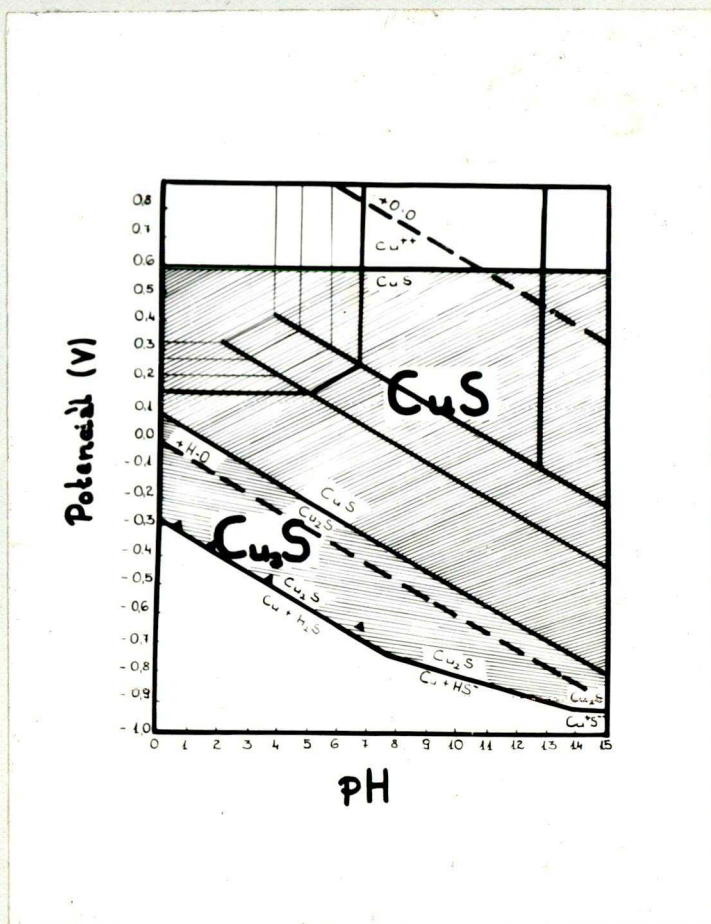
$$E = -0,32 - 0,0295 p_H$$



$$E = 0,12 - 0,0295 p_H$$

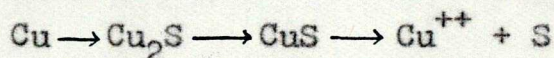
Az egyenletek alapján felrajzolt diagramból (11. ábra) mindenekelőtt azt olvashatjuk le, hogy a szulfid ionok megjelenése a réz immunitási területét az $r_H = 0$ vonalnál negatívabb potenciálértékhez szorítja le, és ez azt vonja maga után, hogy a Cu most már nemcsak oxigénredukció ré-

vén oldódik, hanem H^+ redukció útján is.



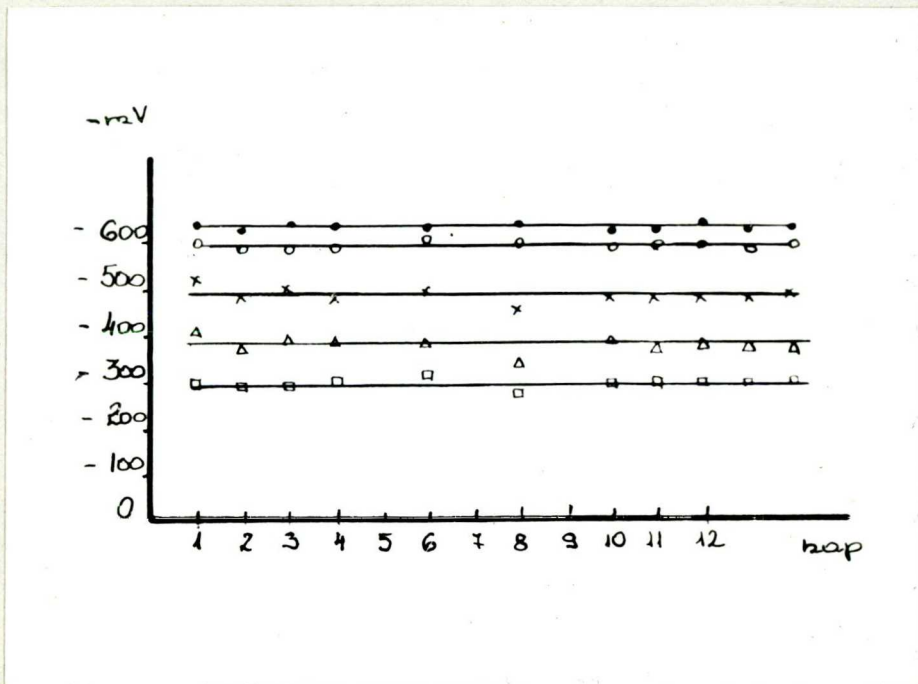
11. ábra

A diagramból látható, hogy a réz fokozódó oxidatív behatásra a következő változásokon megy keresztül:

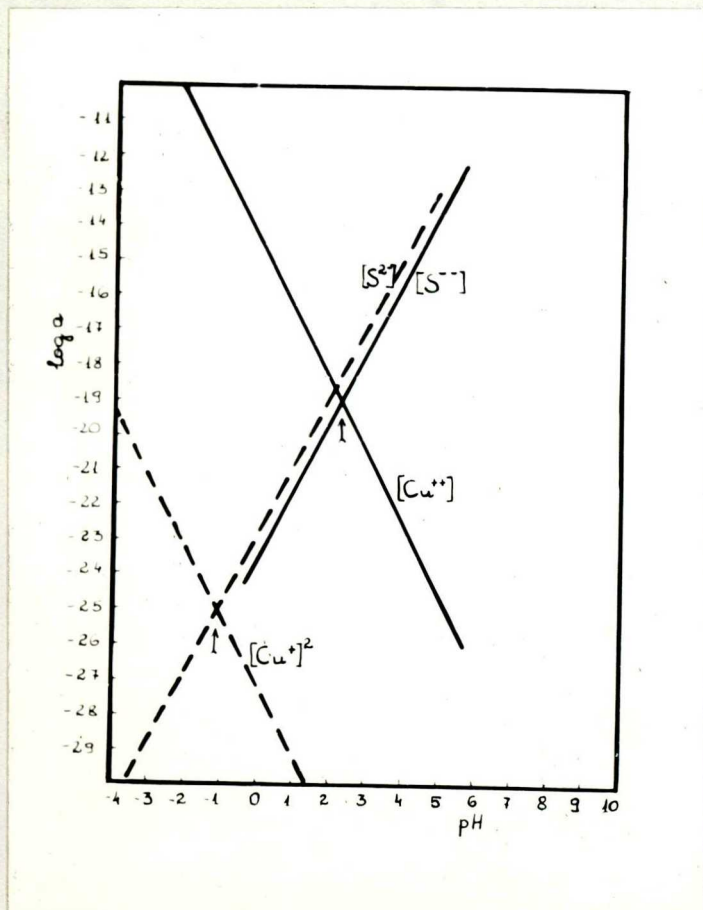


A különböző p_H -jú kénhidrogénes közegben végzett kísérletek azt mutatták (12. ábra), hogy a réz elektródpotenciálja időben állandó, ha a p_H is változatlan.

A potenciálok p_H szerinti változása ugyanakkor igazolja, hogy valóban a $Cu_2S + 2H^+ + 2e^- = Cu + H_2S$ egyenletet kell feltételezni az oldódás reakciójaként. A diagramba helyezve (\blacktriangle) ugyanis ezt az egyenletet követik a magasabb



12. ábra



13. ábra

pH értékek felé történő kis pozitív irányú eltolódással. Az eltolódás oka az, hogy a Cu_2S csapadék disszociációjából származó Cu^+ és S^{--} ionok relatív mennyisége pH függvényében változik.

$$A \quad \log (\text{Cu}^+) = -13,6 - p_{\text{H}} \quad \dots \quad 21.$$

és

$$(\text{Cu}^+)^2 (\text{S}^{--}) = 2,5 \cdot 10^{-50} \quad \dots \quad 22.$$

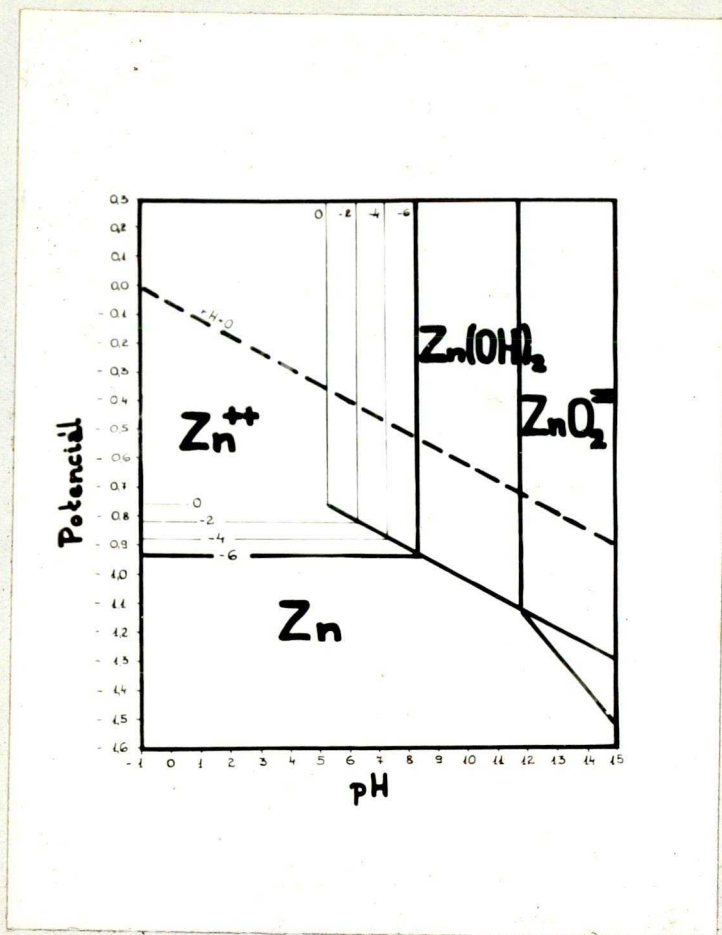
egyenletekből következően $-1 p_{\text{H}}$ -nál vannak ekvivalens mennyiségben az oldatban (13. ábra), $-1 p_{\text{H}}$ -nál alacsonyabb értékeknél a Cu^{++} ion, magasabb p_{H} értékeknél a S^{--} ion kerül többségbe. A S^{--} ionok számának növekedése a Cu^+ ionok számához képest a csapadék képződési zónának a fém leoldódási hely felé történő eltolódását, a réteg tömörülését jelenti. Ez pedig az anódos polarizáció növekedésével, a korróziós potenciál katódosabbá válásával jár. Ott, ahol a CuS stabilitási területe a Cu_2O illetve CuO stabilitási területére esik, várható, hogy amennyiben a szükséges időtartam biztosított, felléphet a szulfid-oxid szilárdfázisú átalakulás is, mivel a képződéshők ezt lehetővé teszik.

(CuS: -11720 cal, Cu_2O : -20230 cal, CuO: -19470 cal,).

Zn-H₂O-S rendszer

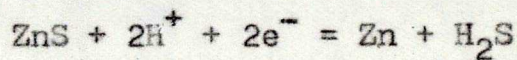
Mivel a Zn - H₂O rendszer diagramjában /20/ (14. ábra) a Zn stabilitási területének határvonala az $r_{\text{H}} = 0$ vonalánál negatívabb potenciálértékeken halad keresztül, a korrózió katódos folyamata proton redukció lesz savas közegekben. Közepes p_{H} értékeknél passzivitási területet találunk, amely a lúgos tartományban ismét korrózió területére megy át.

A Zn - H₂O - S rendszerben a ZnS megjelenésével fel-

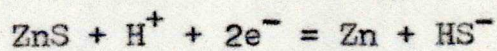


14. ábra

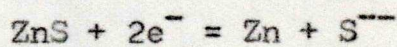
lépő új stabilitási terület meghatározását a következő egyenletekkel végezhetjük el (15. ábra):



$$E = -0,77 - 0,059 \text{ p}_\text{H}$$



$$E = -1 - 0,0295 \text{ p}_\text{H}$$



$$E = +1,41$$



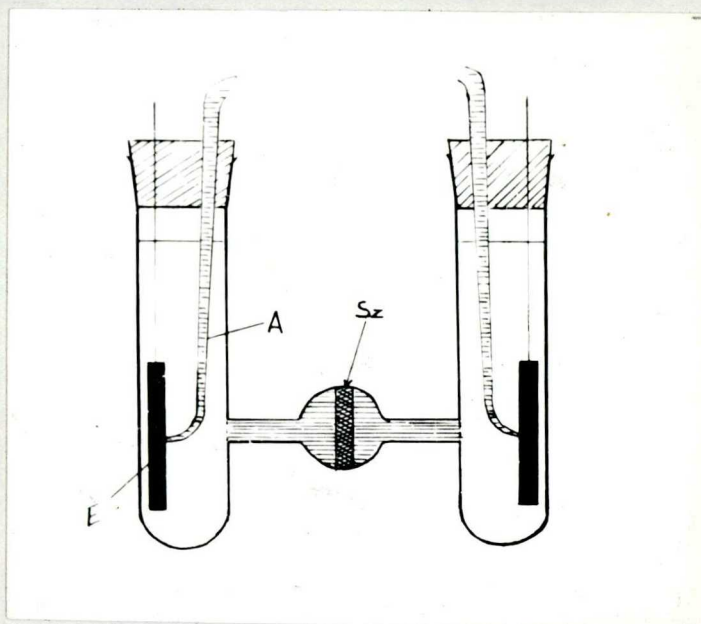
$$E = + 0,174$$

jár azon p_H tartományon belül, ahol a ZnS nem oldódik.

III. KISÉRLETI RÉSZ

A/ Kisérleti berendezés

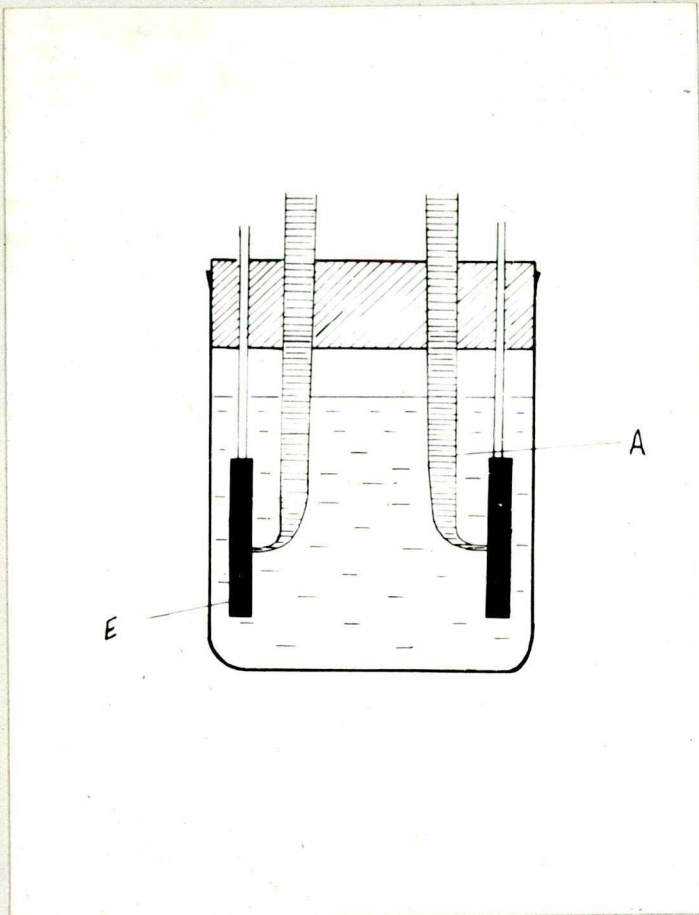
A polarizációs méréseket a 16. és 17. ábrán látható cellákban hajtottam végre. A Zn elektródok felülete 14×40 mm. A Cu elektródoké 15×28 mm.



16. ábra

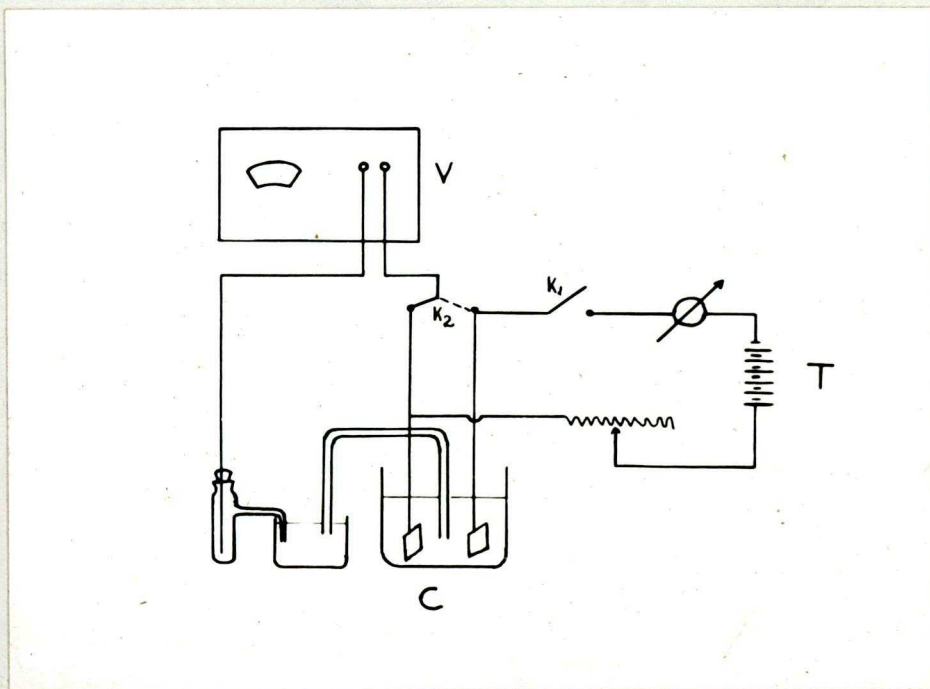
Hogy az elektródsarkok, élek fokozott oldódását kiküszöböljem, az elektródok egyik oldalát és éleit Pantarol fémvédő lakkal vontam be, és csak a másik oldal fenti nagyságú felületét használtam. A Pantarol igen jól tapadt a fémhez és jól fedő, pórusmentes réteget adott az általam használt p_H értékeknél. Az elektródok előkészítését a következő módon végeztem:

Csiszoltam, 10%-os HNO_3 -al, majd 10%-os H_2SO_4 -el marattam 30-30 mp-ig, ezt követően desztillált vízzel mostam.



17. ábra

A cellákban az agar-agar hidak az ellenállási polarizáció elkerülése céljából Luggin-kapilláris-ként a fémelektrodoktól maximum 0,5 mm távolságban végződtek. A polarizáló berendezés kapcsolási rajza a 18. ábrán látható. A célján átfolyó áramot kis értékekről (0,1 uA) indulva fokoza-



18. ábra

tosan növeltem a koncentrációs polarizáció eléréséig. Az áramot egy-egy potenciálérték mérése alatt konstansnak tartottam. Az alacsonyabb áramértékekről a magasabb áramértékre való áttérés után egy bizonyos idő múlva az elektródpotenciál is új, állandó értéket vett fel. A polarizációs görbéken a polarizáló értékkel szemben ébrázolt elektródpotenciálértékek vannak feltüntetve. Referens elektródnak telített kalomel elektród szolgált. Az itt közölt potenciálértékek hidrogénelektrodra vannak átszámítva, míg az áramértékek a megadott felületekre vonatkoznak.

B/ Réz elektród polarizációja

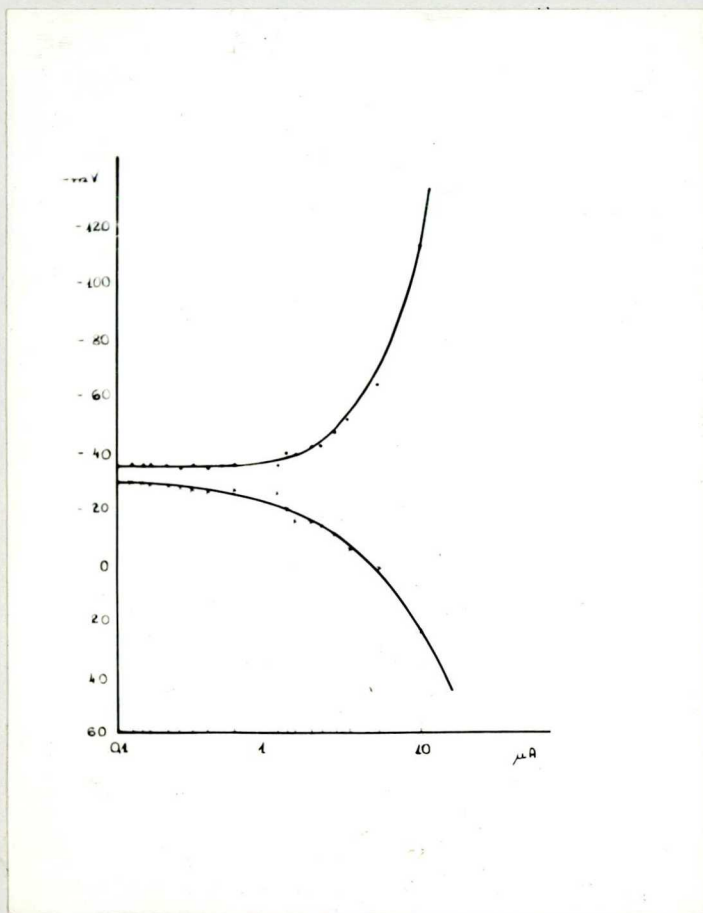
Az elektródként használt réz 99,2% tisztaságú kereskedelmi lemezből készült.

Mérésnél közegként szulfátredukáló baktériumok tenyésztésére alkalmas Starkey-féle folyékony táptalajt használtam steril és beoltott állapotban, amelynek összetétele a következő:

0,5 g KH_2PO_4
1,0 g Na_2SO_4
1,0 g NH_4Cl
2,0 g MgSO_4
0,1 g CaCl_2
5,0 g Na-laktát
 Na_2SO_3 és
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

nyomnyi mennyiségben egy liter vízben feloldva. A táptalaj pH -ja 7,5.

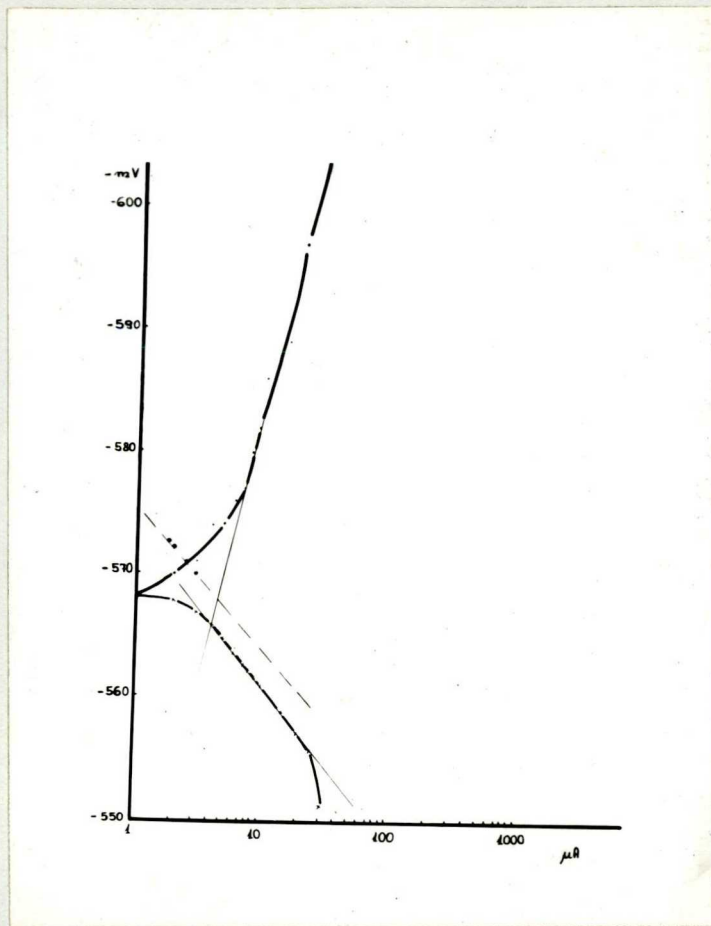
A kísérleteket úgy végeztem, hogy először steril állapotban tartottam a táptalajt, az elektródokon polarizációs



19. ábra

mérést végeztem, majd szulfátredukáló baktériumokkal oltottam be és ezek elszaporodása illetve a felületi szulfidréteg megjelenése után polarizáltam újra. A steril táptalajban felvett polarizációs görbe a 19. ábrán, a beoltott táptalajban kapott a 20. ábrán, ennek kezdeti lineáris szakasza a 20/a ábrán és a hozzátartozó

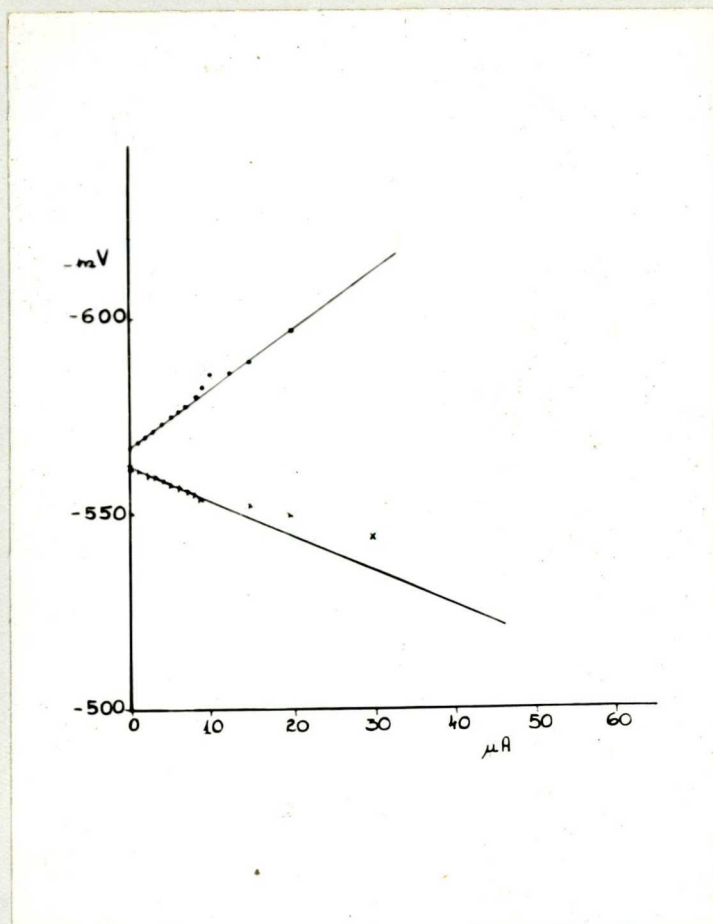
adatok az I. táblázatban láthatók. A polarizációból számolt korróziós áramértékeket a kioldott fémmennyiségekből számolt korróziós áramokkal ellenőriztem, amelyeket Faraday törvénye segítségével határoztam meg. A kioldódott réz mérésénél az elektród felületéről a szulfidréteget leoldottam KCN oldattal, majd a komplexet elroncsoltam H_2SO_4 -el való befüstöléssel és a Cu^{++} ionokat határoztam meg jodometrián.



20. ábra

I. Táblázat

$\frac{\Delta \eta}{\Delta i}$	β_a	β_k	i_{korr} Stern	i_{korr} Schw	i_k	i_a	i_{korr} analizis
$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,0129	0,036	3,07	1,71	4,5	2,76	3,02

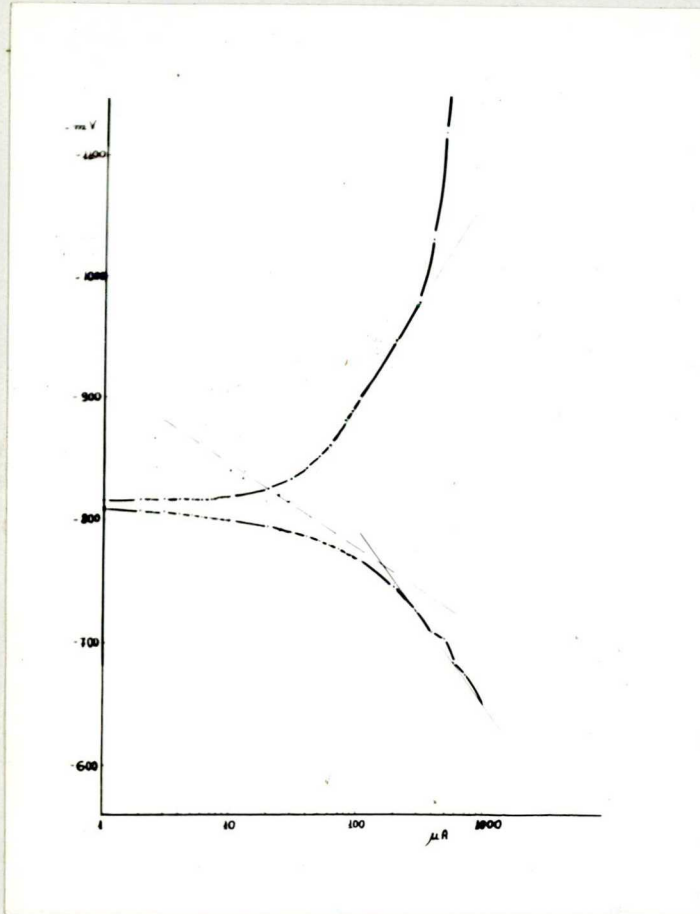


20/a ábra

C/ Zn elektród polarizációja

Az elektród 98% tisztaságú kereskedelmi lemezből készült, amelyben Pb és Cd volt szennyezésként.

1/ Ezzel az elektróddal méréseket végeztem 3%-os Na_2SO_4 oldatban 5 p_{H} -nál. Ez a p_{H} érték biztosította, hogy a fémen ne képződjön felületi réteg, viszont kénszuszpenzióban itt már megvan a lehetőség a ZnS kialakulására. A méréseknél ügyeltem arra, hogy a reakció során bekövetkező p_{H} változás legfeljebb 0,5 legyen. A leoldódott Zn mennyiséget komplexometriásan, ammóniás pufferben Eriokrómfekete T indikátor mellett mértem meg. Elválasztott anód- és ka-



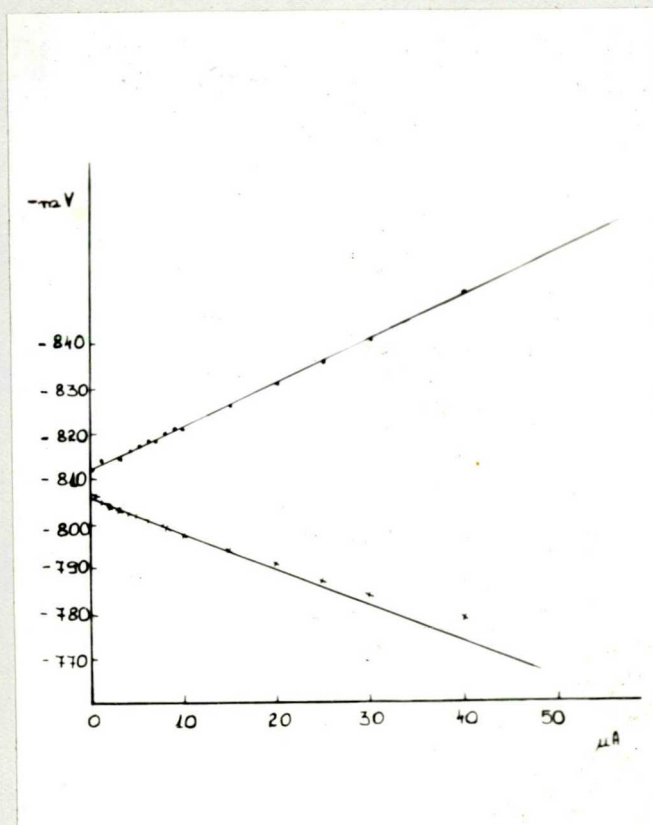
21. ábra

tódtér mellett kapott polarizációs görbe a 21. és 21/a ábrán, míg a görbe adatai, a STERN, valamint a SCHWERDT-FEGER módszerrel és az analitikai úton meghatározott áramok a II. táblázatban láthatók. Szét nem választott anód- és katódtér mellett felvett polarizációs görbét a 22. és 22/a

ábra mutatja, és a méréssorozathoz tartozó adatokat a III. táblázat tartalmazza.

II. Táblázat

$\frac{\Delta \eta}{\Delta i}$	β_a	β_k	i_{korr} Stern	i_{korr} Schw	i_k	i_a	i_{korr} anal.
$0,7 \cdot 10^{-3}$	0,066	0,172	27,4	15,4	33	28,8	34



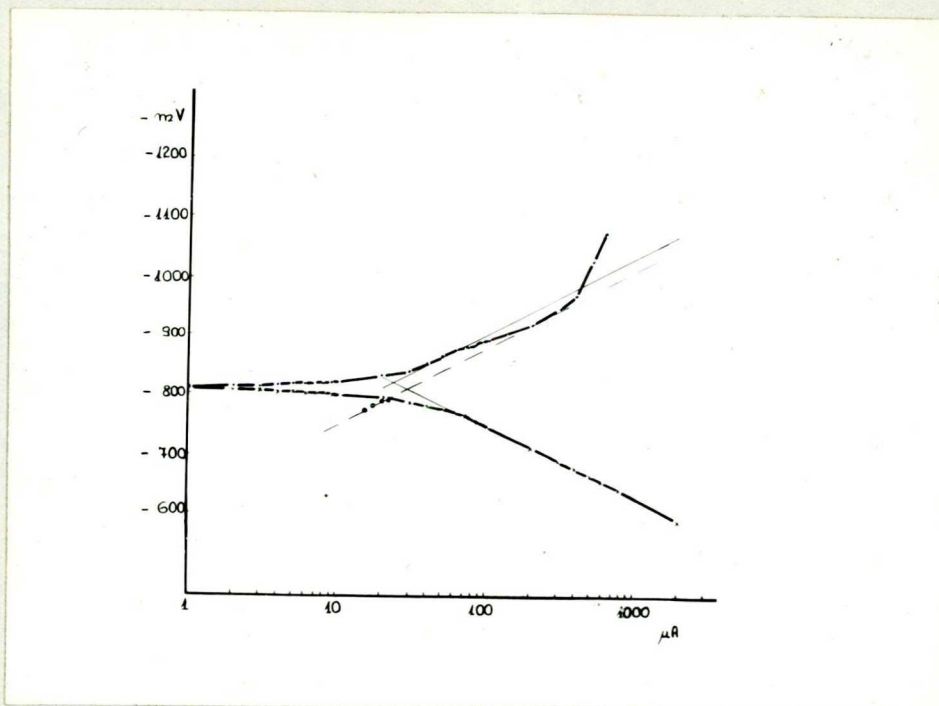
21./a ábra

III. Táblázat

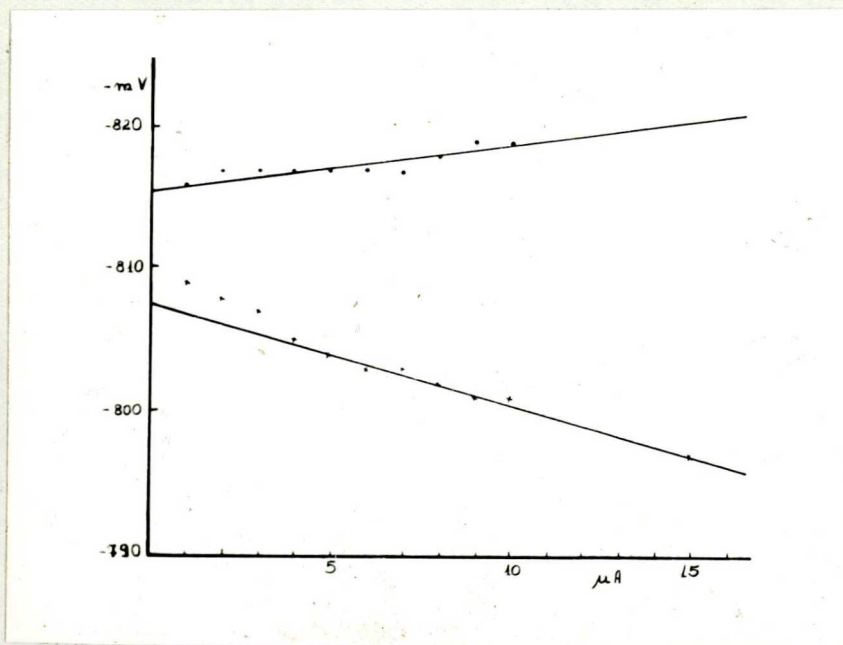
$\frac{\Delta \eta}{\Delta i}$	β_a	β_k	i_{korr} Stern	i_{korr} Schw	i_k	i_a	i_{korr} anal.
$0,9 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,14	30	14,1	29	29	65

2/ 50%-os kénszuspenzióban elválasztott anód és katódtér mellett történtek a mérések, hogy az alapoldat mérési körülményeivel egyező feltételek legyenek biztosítva.

A felületen lévő ZnS-nak CuSO_4 tartalma HCl-ban való feloldásával, amelyet zárt térben hajtottam végre, a szulfid réteget CuS alakba vittem át. Ezt leszűrve, majd felold-

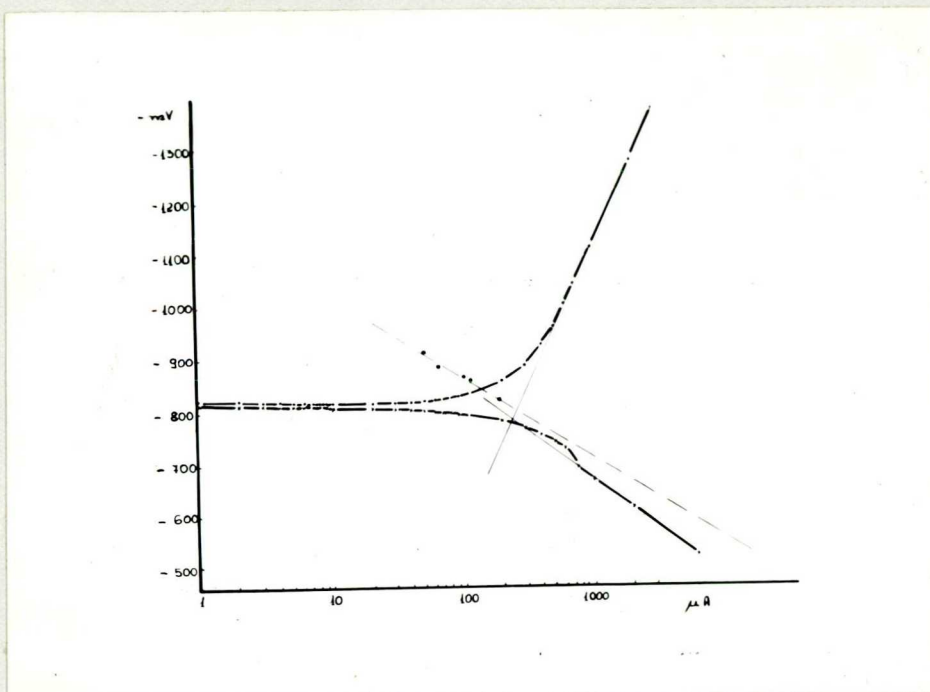


22. ábra

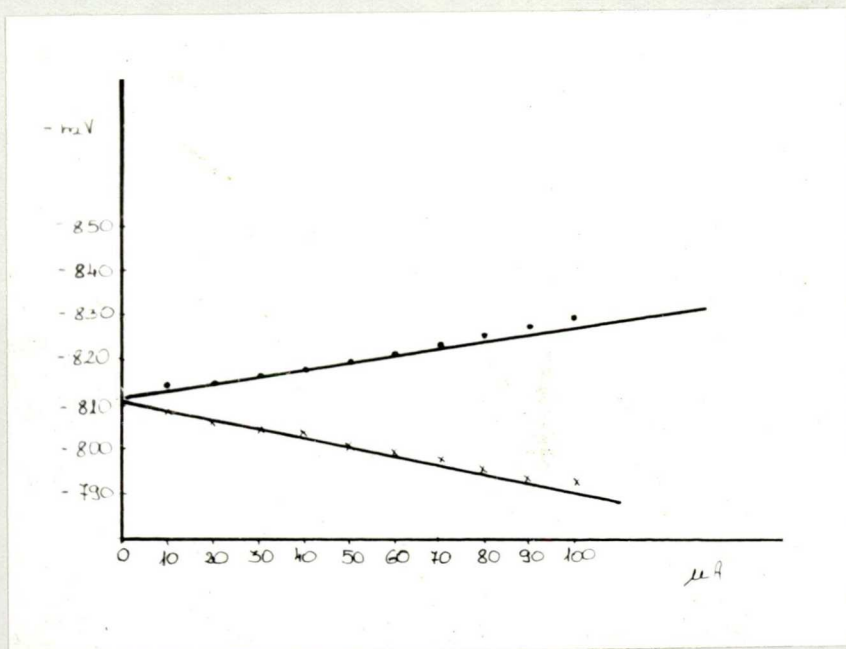


22/a ábra

va, a CuS^{++} ionokat mértem meg és számoltam át Zn-re. A kiértékelt polarizációs görbe a 23, 23/a ábrákon, jellemzői és az áramok a IV. táblázatban láthatók.



23. ábra



23/a ábra

IV. Táblázat

$\frac{\Delta \eta}{\Delta i}$	β_a	β_k	i_{korr} Stern	i_{korr} Schw	i_k	i_a	i_{korr} anal.
$0,185 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,55	284	123	276	224	290

IV. KIÉRTÉKELÉS

1/ Mechanizmus

a/ Mivel a Cu normál elektródpotenciálja pozitív, olyan közegben, amely nem tartalmaz oxigént, vagy a réz ionokkal komplexet illetve csapadékot adó anyagot, a réz nem mutat korróziót. Elvileg elképzelhető, hogy ilyenkor is van kezdetben bizonyos oldódás, ha nagyon kis mértékű is. Ugyanis ha pl. egy H_2 és Cu^+ mentes oldatba fémrezt merítünk /21/, azonnal megindul a Cu^+ ionok oldatba menetele és a H_2 katódos fejlődése, és tart mindaddig, míg a Cu^+/Cu potenciál ki nem egyenlítődik a H^+/H_2 potenciáljával. Mivel ez már igen kis Cu^+ ion-koncentrációnál bekövetkezik, a Cu korróziója is leáll.

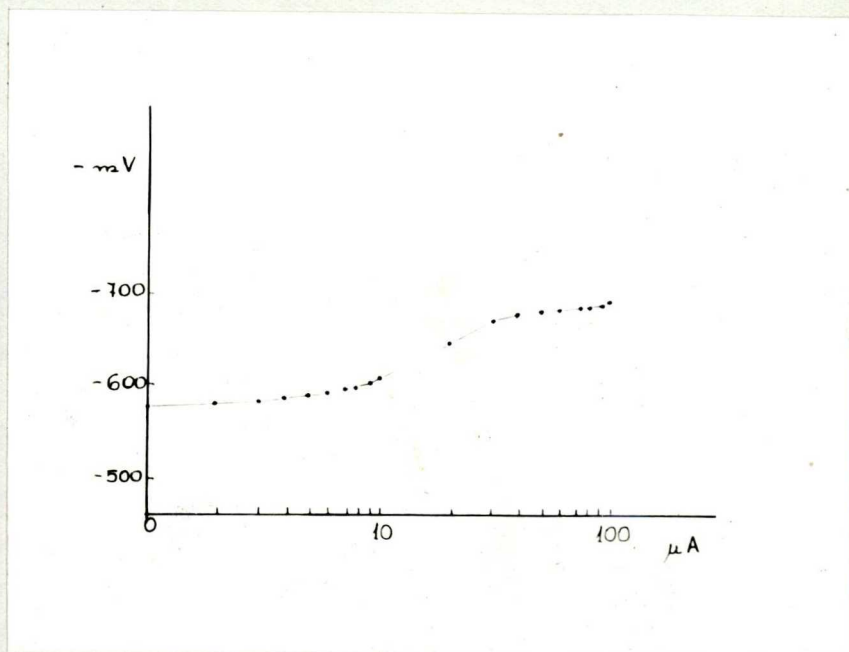
Természetesen az a kép, amely szerint az oldott fém - ionok mennyisége szabja meg a fém elektródpotenciálját, csak bizonyos határon belül érvényes. Bizonyos koncentráció alatt ugyanis nehezen képzelhető el, hogy az egynehány oldott ion az elektródpotenciál értékére döntő befolyást gyakorolna.

Az eddigiek alapján várható, hogy a redukтив, oxigénmentes steril Starkey-táptalajban, amelynek a p_H -ja 7,5, és amelyben a Cu elektródpotenciálja - 10 mV, réz korrózió nem lép fel. A kapott polarizációs görbék is ezt mutatják (19. ábra). A korróziós áram olyan kicsi, hogy az ehhez tartozó polarizációs görbe csak közvetett módon mérhető ki, a kezdeti igen kis kiterjedésű lineáris szakasz pon-

tos meghatározását a rendelkezésre álló mérőeszközök nem tették lehetővé.

A beoltást követően, a baktérium szaporodással párhuzamosan megjelenik az oldatban a S^{--} és HS^{--} ion, ugyanakkor a Cu elektród felületén CuS jön létre. A szulfidréteg kialakulása az elektródpotenciált megváltoztatja a steril közegben mért -10 mV-ról -560 -570 mV-ra. Ugyanakkor a közeg p_H -ja is eltolódik a 8-as érték felé. Ez a pont a p_H -potenciál diagramon alatta van az $rH=0$ vonalnak, tehát itt már H^+ redukcióval kell számolnunk az oldódás katódfolyamataként.

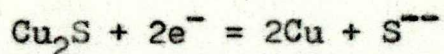
A polarizációs görbén 690 - 700 mV-nál jelentkező lépcső szerint (24. ábra) a katódpolarizációnál nem egyetlen



24. ábra

elektrodfolyamat játszódik le, hanem a kezdeti proton redukciót egy másik folyamat is követi, amely véleményem szer

rint a



egyenlettel megadható átalakulás. Ez a reakció csak egy fokozottabb katód polarizációs behatásra erősödik meg oly mértékben, hogy túlhaladja a H^+ redukció sebességét.

b/ A kénszuszpenzióban történő cinkoldódáshoz hasonló reakció val foglalkozott WAGNER /22/, mikor ezüstnek kénnel történő reakcióját tanulmányozta és kimutatta, hogy az Ag_2S rétegnövekedés a szulfid-kén határon következik be, az elektron és Ag^+ ion transzportot az Ag_2S rács végzi. A Vizsgált cinkoldódás és az előző eset közötti eltérés egy része - más fém és alacsonyabb hőmérséklet - nem jelenti gátját annak, hogy az előző mechanizmust fogadjuk el itt is. Az eltérés másik része, - a cinknél jelenlévő vizes fázis - szerintem már jelentős különbséget eredményez egyrészt azzal, hogy a jelenlévő H^+ ionok is szerephez juthatnak a fém oldódásnál, másrészt azzal, hogy a keletkező fémionoknak a szulfid-kén határra történő transzportja már nem feltétlenül a kristályrácson keresztül, hanem a vizes oldatban diffúzió révén is megtörténhet, reakciósebesség-növekedést okozva a vízmentes állapothoz képest.

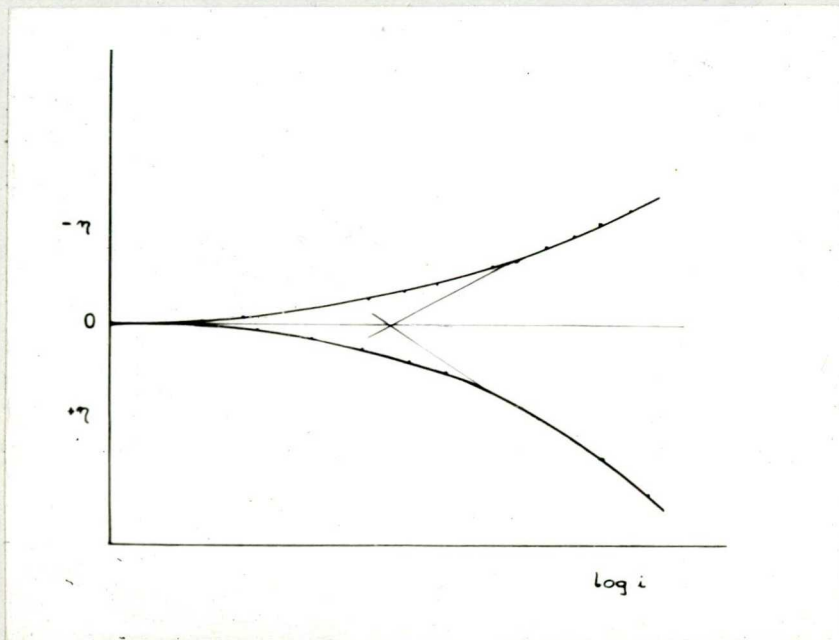
A H. A H^+ ionok részvétele a reakció kezdeti szakaszában várható, mikor a fém érintkezik mind az elemi kénnel, mind a vizes fázissal. Az anódos oldódással egyidejűleg ekkor megtörténik mind a kén, mind a proton redukciója, a keletkező H atomok pedig további S atomokat redukálnak. Az anódos és katódos folyamatok térben alig vannak elválasztva.

A kiépülő felületi szulfidréteg bizonyos idő múlva elzárja a fémfelületet a kénből és mivel nehezen gondolható el, hogy a H atomok ebben a rendszerben ekkor is eljutnak az elemi kénhez, a H redukció is leáll, a reakció egyedüli katódfolyamata a S redukció marad. Az elektronszállítást a szulfid-rács vágzi. Azt, hogy a katódos folyamatnál főleg közvetlen kénredukcióval kell számolnunk, bizonyítja a mért Zn elektródpotenciál is. Általában érvényes, hogy a korrózióznál a fém elektródpotenciálját mind a katódos, mind az anódos folyamat befolyásolja és az eredő potenciál a kettő közötti érték lesz. Ennek megfelelően míg a réznél azt láttuk, hogy a potenciálértékek igen közel helyezkednek el a Cu/CuS átalakulás vonalához, addig a Zn-nél azt találjuk, hogy a potenciálértékek sokkal távolabb vannak a Zn/ZnS egyenestől (15. ábra). annak megfelelően, hogy a katódos folyamat sokkal pozitívabb a proton redukcióznál és a Zn^+/Zn elektródpotenciálját sokkal inkább megváltoztatja.

2/ Sebesség

a/ Kísérleteim során felvett polarizációs görbék kiértékelését elvégeztem mind SCHWERDTFEGGER, mind STERN módszere alapján. SCHWERDTFEGGER eljárását eredetileg lineáris koordináta rendszerre dolgozta ki ama feltételezés alapján, hogy az áram és túlfeszültség között lineáris az összefüggés, majd STERN munkássága nyomán bebizonyosodott, hogy a teljes polarizáltság állapotában logaritmikus a kapcsó-

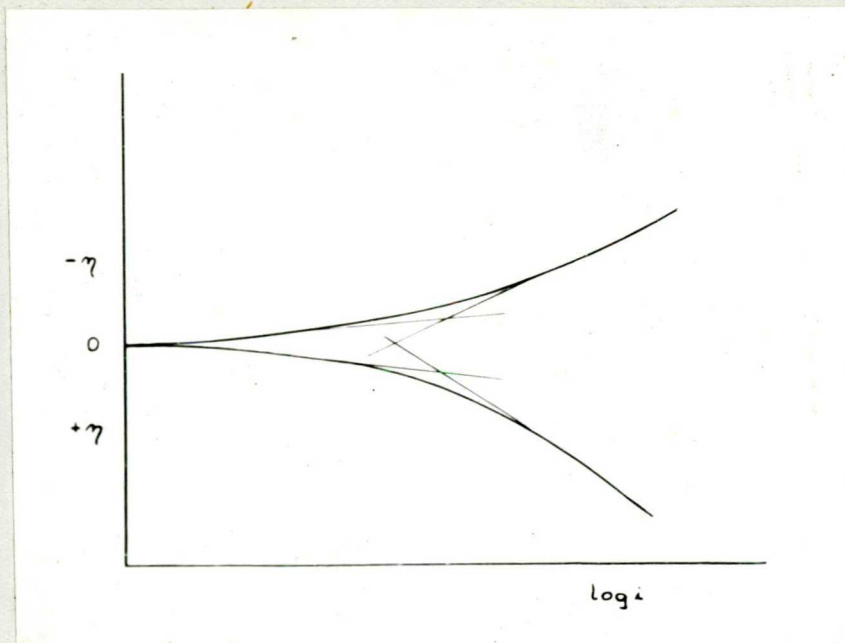
lat, egyenletét minden változtatás nélkül felhasználta a féllogaritmikus rendszerből leolvasható áramértékekre /17/. A kiértékelés során ezt megtartottam, de az i_k és i_a pontok meghatározását módosítottam úgy, hogy nem a 26. ábrán



25. ábra

látható módon húztam meg az érintőket, ahogy SCHWERDTFEGER végezte, és amely több alternatív lehetősége miatt bizonytalan, hanem a 25. ábrának megfelelően. Ezzel kettős célt értem el. Egyrészt az egyenesek metszéspontjainak meghatározása lett pontosabb és egyértelműbb, másrészt, mivel a STERN-féle formulához szükséges β állandók megadása is ilyen módon történik, a két eljárás összehasonlításánál ugyanazon görbeparamétereket lehet felhasználni.

Mint azt STERN is kifejtette, módszere nem minden körülmények között alkalmazható, mivel ennek alapvetően háttárt szabnak a következő tényezők:



26. ábra

1/ A korróziós áram és a koncentrációs polarizáció okozta határáram egymáshoz viszonyított nagysága.

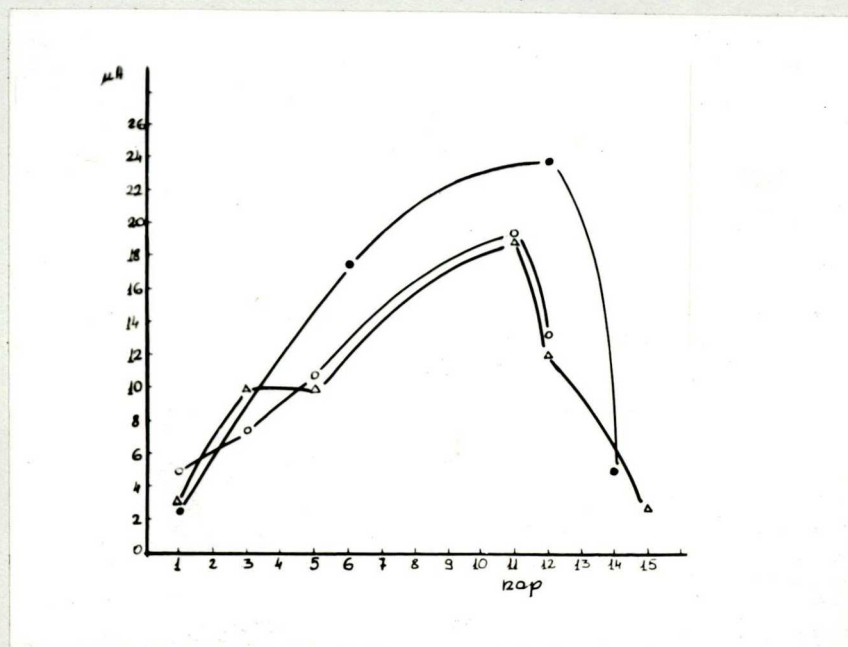
2/ A z elektródfolyamatok egyszerű vagy összetett volta.

3/ Az ellenállási polarizáció.

A rézelektrodokkal folytatott kísérletek eredményeit összefoglaló I. Táblázatból kitűnik, hogy az analizisből és a STERN-módszerrel számolt áramértékek igen jól megegyeznek, míg SCHWERDFEGER eljárással kapott kisebb. Ennek az eltérésnek az okára a IV. részben térek ki.

A szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajban tapasztalható korróziósebesség azonban nemcsak ekkora lehet, hanem igen nagymértékben változik attól függően, hogy a baktérium-tenyészet virulenciája, szaporodóképessége mekkora. Ugyanazon baktériumtenyészet szaporodása az idő függvényében változik. Az oldatba kerülő szulfid-

ion mennyiségváltozás és a rétegeképződés miatt változik a korrózió sebessége is (27. ábra). A kezdeti szakaszban a baktériumok fűlszaporodásával párhuzamosan növekvő szulfidion koncentráció sebességnövekedést okoz, majd egyrészt a baktériumtevékenység csökkenése, másrészt a réteg vastagodása miatt a sebesség újra lecsökken.



27. ábra

b/ Az elemi kén okozta korrózió megítélhetőségéhez méréseket végeztem a kén nélküli alapoldattal. A mérési eredményekből látható (IV. táblázat), hogy a kén jelenléte lényegesen többszöröseire növeli a fémoldódást, mindamelllett, hogy itt feltehetően bonyolultabb részfolyamatok játszódnak le, mint a kén nélküli elektrolitban. A polarizációs görbékből való sebességszámítás ugyanolyan eljárással történt, mint a Cu esetében. SCHWERDTFEGGER módszere itt is kisebb értékeket szolgáltat, mint a STERN formula.

3/ A polarizációs sebességmérő módszer alkalmazhatósága

Mint azt STERN /13/ is kifejtette, a polarizáció alkalmazásának elvi úton is megadható néhány korlátja, amelyekről fentebb már szóltam. Ezek mellett azonban még néhány tényező hatását kell megemlítenem. Az olyan alapvető mérésmetodikai problémán túl, mint a Luggin-kapilláris alkalmazása az elektródpotenciál megfelelő pontosságú mérésére, aminek elhanyagolása a referens és a vizsgált elektród között előálló ellenállási polarizáció miatt nagyságrendi eltérést is okozhat az analitikailag mért és a polarizációból számolt áramértékek között, ennyivel csökkentve az utóbbi értékét, elsősorban az anód- és katódter egymásra gyakorolt zavaró hatását említem meg. Ezt a Zn savas, kén nélküli elektrolitban való vizsgálatánál tapasztaltam. Abban az esetben, ha az anód- és katódter nem volt elválasztva, annak ellenére, hogy az ellenállási polarizáció elkerülésére gondosan ügyeltem, azt tapasztaltam, hogy az analízis és polarizáció révén kapott áramok között kb. 50 - 100%-os eltérés van az előző javára. Ez mindaddig jelentkezett, míg a két teret külön nem választottam, amikor is az eltérés maximum 20%-ra csökkent. A Cu vizsgálatánál ezzel a jelenséggel nem találkoztam, itt a réteg az anód- és katódteret a felületre lokalizálta.

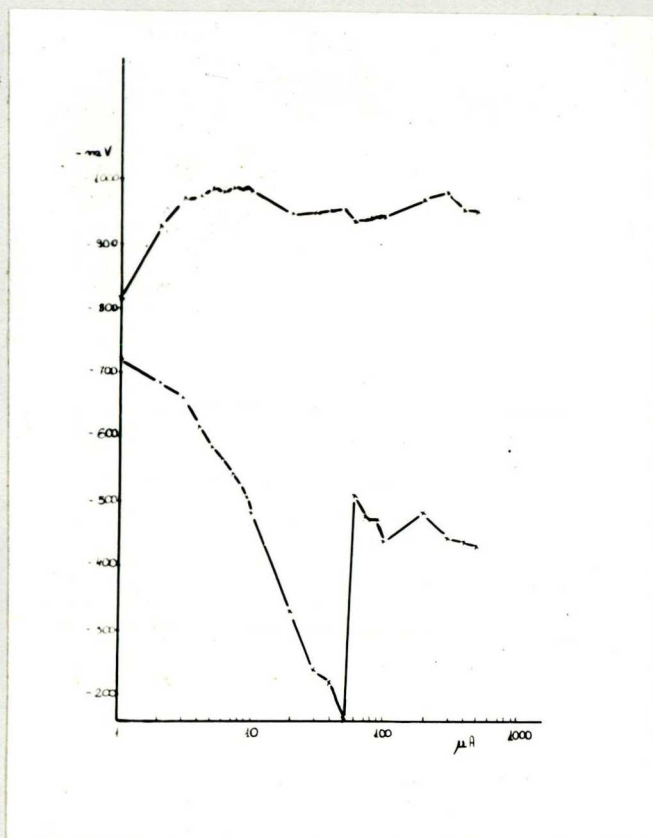
A Zn-nél alapelektrolitban a további zavaró tényező akkor jelentkezett, ha a p_H értékét nem 5, hanem 5,5-re állítottam be, és az a korrózió folyamán a $Zn/OH/2$ stabi-

litási területének határára emelkedett. Ekkor a felületen $Zn/OH/2$ réteg képződött, amely polarizáció során feloldódott azt eredményezve, hogy a polarizációs görbe kezdeti szakaszának meghatározását nem lehetett elvégezni a rétegfeloldódás során bekövetkező potenciálváltozás miatt. A felületi rétegnek ilyen zavaró hatása csak akkor jelentkezik, ha a réteg a polarizáció alatt keletkezik vagy oldódik fel, amikor is az elektródfolyamat-változásból eredő elektródpotenciál-változás okozza a hibát. A felületi réteg zavaró hatása a polarizációnál olyankor is jelentkezik, mikor a réteg túl kompakt és emiatt vékony is, mint pl. Al felületen az $Al/OH/3$. Az ilyen réteg általában passziválódást okoz és polarizálása nem lehetséges, mert az elektródfolyamatok intenzívebbé válásával a rétegben hirtelen fölrepedések keletkeznek, ez pedig a potenciálnak szakadatlan nagymértékű változásával jár (28. ábra).

Méréseinkből két következtetés vonható le a döntő fontosságú tényezőkre vonatkozóan:

1/ Szulfidos közegben a koncentrációs polarizáció által okozott határáram és a korróziós áram közötti különbség elegendő ahhoz, hogy a Tafel-szakasz a meredekség meghatározásához szükséges hosszúságban jelentkezzen.

2/ Az elektródfelületen lefutó szimultán folyamatok között a korrózió egyensúlyi helyzetében olyan nagy a sebességkülönbség, hogy a mellékreakciók a polarizációnak csak előrehaladottabb állapotában válnak összehasonlíthatóvá a főfolyamattal illetve haladják meg annak sebességét.



28. ábra

Mivel a főfolyamatból a mellékfolyamatba való áttérésig a polarizációs görbe bejut a főfolyamat Tafel-szakaszába és onnan megy át a fokozódó intenzitású mellékfolyamat aktiválási polarizációjába, a főfolyamat - amely egyensúlynál a mérvadó - Tafel-szakaszának meghatározása lehetséges.

Az előzők természetesen elsősorban a vizsgált modellekre vonatkoznak, és bár nem lehet kizárni annak lehetőségét, hogy a szulfidrétegek bizonyos esetekben megakadályozzák a korróziósebesség polarizációs meghatározását, a szulfidrétegek általános jellegéből következően - kis kompaktság, félvezető sajátság - a fentiek várhatók más fémeknél is.

4/ SCHWERDTFEGER és STERN-módszere közötti kapcsolat

A felvett polarizációs görbéket a korróziósebesség különböző módon történő meghatározásán túl ellenőriztem úgy is, hogy az anódos illetve katódos görbe lefutásából meghatároztam a másik görbe Tafel-meredekségét annak alapján,

hogy a korróziós potenciáltól nem túl nagy távolságban a külső katódos polarizáló áram (\vec{i}_x) megegyezik a katódos és az anódos lokál áramok különbségével. Azaz

$$\vec{i}_x = \vec{i}_z - \vec{i}_m \quad \dots \quad 23.$$

Az így kapott meredekségek a polarizációs ábrákon szaggatott vonallal vannak feltüntetve. A számolásnál ezeknek a meredekségértékeit használtam fel. Annak ellenére, hogy a kísérleti tények alapján el kellett vetni a töréspontok létezését, nem mondhatjuk azt, hogy SCHWERDTFEGER egész gondolatmenete vesztette el realitását, márcsak azért sem, mert a sokkal alapvetőbb másik feltevés, hogy egy bizonyos nagyságú külső polarizáló áramnál megszűnik a lokáltevékenység, helytállónak bizonyult. Az, hogy egy bizonyos i_{korr} sebességgel korródeálódo elektródnál mekkora külső áram szükséges, hogy ez bekövetkezzen, több tényezőtől függhet, de ezt elsősorban maga a korróziós áram határozza meg annál is inkább, mivel végeredményben az anódos áramot (ami a kialakult korróziós egyensúlyi helyzetben a korróziós áram) és a katódos áramot kell egymáshoz úgy megváltoztatni, hogy az egyik a másik mellett elhanyagolható legyen.

Nyilvánvalónak látszik, hogy különböző korróziós áramú korródeálódo elektródoknál a lokáltevékenység megszüntetéséhez szükséges áramok és a korróziós áramok között valamilyen, de ugyanolyan aránynak, sőt a különböző korróziós áramokhoz tartozó polarizációs görbék megfelelő pont-

jai és a korróziós áramok között is ugyan más, de továbbra is állandó aránynak kell fennállni.

Mint azt STERN elméleténél láttuk, a polarizációs görbék kezdeti szakaszán a polarizáló áram és a túlfeszültség között lineáris összefüggés van, ami logaritmikusba megy át. Mivel a logaritmikus Tafel-szakasz lokáltevékenység nélküli állapotra érvényes, nyilván a görbéknek lineáris része a kissé, vagy még nem zavart lokáltevékenységet, míg a logaritmikus jellegbe való átmenet ennek fokozódó megszűnését jelenti.

Ahhoz, hogy kvantitatív megállapításokat lehessen tenni a két elmélet kapcsolatára vonatkozóan, végezzük el az alábbi számítást, kiválasztva a polarizációs görbe kezdeti lineáris szakaszának azon utolsó pontját, amelyre még érvényes a linearitás, egyrészt azért, hogy SCHWERDTFEGGER-féle levezetéssel - amelynél szintén lineáris kapcsolat volt a feltétel - egyezésben legyünk, másrészt, hogy a problémát egyszerűbb eszközökkel megközelíthessük.

Mint STERN /23/ kimutatta, az alkalmazott polarizáló áram megadható a

$$i_{alk} = i_{lk} - i_{la} \quad \dots \quad 24.$$

egyenlettel, amelyben i_{lk} a katód lokáláram, i_{la} az anód lokáláram, és amelyre érvényesek

$$i_{lk} = i_{korr} \cdot 10^{-\frac{\eta}{\beta}} \quad \dots \quad 25.$$

$$i_{la} = i_{korr} \cdot 10^{+\frac{\eta}{\beta}} \quad \dots \quad 26.$$

összefüggések, feltételezve, hogy $\beta_a = \beta_k$.

Behelyettesítve 25. és 26. egyenleteket a 24.-be, kapjuk:

$$i_{alk} = i_{korr} \left(10^{-\frac{\eta}{\beta}} - 10^{\frac{\eta}{\beta}} \right) \dots 27.$$

Átalakítva:

$$i_{alk} = -i_{korr} \left(e^{\frac{\eta}{\beta} \ln 10} - e^{-\frac{\eta}{\beta} \ln 10} \right) \dots 28.$$

$$i_{alk} = -2i_{korr} \sinh \frac{\eta}{\beta} \ln 10 \dots 29.$$

és

$$\eta = \frac{\beta}{\ln 10} \sinh^{-1} \left(\frac{i_{alk}}{2i_{korr}} \right) \dots 30.$$

Mivel

$$\sinh^{-1} X = X - \frac{1 \cdot X^3}{2 \cdot 3} + \frac{1 \cdot 3 \cdot X^5}{2 \cdot 4 \cdot 5} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot X^7}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7} + \dots 31.$$

$$\eta = -\frac{\beta}{2 \ln 10} \cdot \frac{i_{alk}}{i_{korr}} + \frac{\beta}{48 \ln 10} \cdot \frac{i_{alk}^3}{i_{korr}^3} + \dots 32.$$

Ha az i_{alk} (24.) polarizáló áram nem nagyobb az i_{korr} korróziós áramnál, akkor az első lineáris tag mellett a többi elhanyagolható, ekkor az első lineáris tag írja le a túlfeszültség-polarizáló áram kapcsolatát. A katódos polarizáló áramot i_k -val és az anódos polarizáló áramot i_a -val jelölve

$$\eta_k = \frac{\beta}{2 \ln 10} \cdot \frac{i_k}{i_{korr}} \dots 33.$$

$$\eta_a = \frac{\beta}{2 \ln 10} \cdot \frac{i_a}{i_{korr}} \dots 34.$$

Összegezve az anódos és katódos polarizáló áramokat (nega-



tív előjelet nem véve figyelembe, mivel itt az áram abszolút értékére vagyunk kíváncsiak), kapjuk

$$\frac{2.3 \eta}{\beta} \left(\frac{1}{i_a} + \frac{1}{i_k} \right) = \frac{1}{i_{korr}} \quad \dots \quad 35.$$

Az egyenletben i_a , i_k , η bármely összetartozó érték lehet, erre nincs semmi megszorítás, és nemcsak egyetlen értékhármas, mint azt SCHWERTFEGER egyenlete kimondja. Ez nyilvánvalóvá válik a következő átalakításból:

$$\frac{2.3}{\beta} \left(\frac{\eta}{i_a} + \frac{\eta}{i_k} \right) = \frac{1}{i_{korr}} \quad \dots \quad 36.$$

ahol $\frac{\eta}{i}$ a polarizációs ellenállás, amely a kezdeti lineáris szakaszra jellemző állandó, így, ha $\frac{\eta}{i_a} = K_a$ és $\frac{\eta}{i_k} = K_k$

$$\frac{2.3}{\beta} (K_a + K_k) = \frac{1}{i_{korr}} \quad \dots \quad 37.$$

tartomány meredeksége pedig bármely, a lineáris szakaszonlévő pontból számolva ugyanakkora.

Ha $\frac{2.3 \eta}{\beta} = 1$ a 35. egyenlet átmegy SCHWERTFEGER formulájába. ez az eset akkor áll elő, ha - katód polarizációt tekintve -

$$i_k = i_{korr} \cdot 10^{-\frac{\eta}{\beta}} \quad \dots \quad 38.$$

$$\frac{i_k}{i_{korr}} = e^{-\frac{\eta}{\beta} \ln 10} \quad \dots \quad 39.$$

$$\frac{i_k}{i_{korr}} = e \quad \dots \quad 40.$$

azaz, ha a külső polarizáló áram értéke e-szerese a korróziós áramnak. Ez az áramérték azonban már a kezdeti lineáris szakaszból az ezt követő logaritmikus szakaszba való átmenet területére esik, és nehezen határozható meg. Ebben az esetben $i_k = i_{\text{korr}}$ adódik, tehát a korróziós áram e-szeresét kell felhasználni. Azonban ha az áramkoordináták meghatározását az általam végzett módon hajtjuk végre, akkor tulajdonképpen a korróziós áram értékét használjuk fel, és a kapott áram e-ed része lesz a tényleges korróziós áramnak. A kísérleti eredmények ezzel elég jó egyezésben állnak (V. táblázat).

V. Táblázat

	i_{korr} Cu-S	i_{korr} Zn _I	i_{korr} Zn _{II}	i_{korr} Zn-S
Stern	3,07	27,4	30,0	284
Schwerdtfeger	1,71	15,4	14,1	123
Arány	1,8	1,69	2,12	2,31

Ott, ahol a felhasznált áramok értéke kb. a korróziós árammal egyenlő, a SCHWERDTFEGER-formulával számolt áram kb. 2,3-szor kisebbnek adódik, mint a tényleges. Ott, ahol ez az eltérés nincs meg, a számoláshoz felhasznált áram haladja meg a korróziós áram értékét.

Természetesen a 35. egyenlet a sorbafejtésnél tett egyszerűsítő feltételek miatt nem ír le minden esetet pontosan, csupán azokat, amelyekre érvényesek ezek a feltevé-

sek. Ha pl. a 7. ábrán látható rendszert tekintjük, amely-
nél $\beta_a = 0,06$ és $\beta_k = 0,1$, valamint $\frac{2}{i} = 0,004$ és ha a
két β érték átlagával számolunk, akkor a kapott $i_{korr} =$
 $= 4,35 \text{ uA}$, azaz kb. 9%-al tér el a tényleges korróziós áram-
tól. Ha $\beta_a = \beta_k$, a hiba 0%-ra csökken.

A végzett kísérletekre alkalmazva az egyenletet a
VI. táblázatban lévő áramértékek adódnak. Ezekből kitűnik,
hogy az egyenlet éppen az elvégzett egyszerűsítő feltéte-
lek miatt nem ad olyan pontosságú eredményt, mint a STERN-
formula. Azonban célunk nem is ez volt. A két elmélet kö-
zötti kapcsolat megállapítását viszont az egyszerűsítő fel-
tevések ellenére is sikerült elérni, kimutatva, hogy a
SCHWERTFEGER-egyenlet a STERN-elmélet egy speciális ese-
tének tekinthető, ebbe az elméletbe beépíthető.

VI. Táblázat

	i_{korr} Cu-S	i_{korr} Zn I.	i_{korr} Zn II.	i_{korr} Zn-S
Stern	3,07	27,4	30,0	284
Szerző	4,42	27,0	31,4	411
Analízis	3,02	34,0	65,0	290

ÖSSZEFOGLALÁS

Szulfidredukáló baktériumokkal beoltott és steril táptalajba meritett réz, valamint 50%-os kénszuszpenzióba meritett cink-elektrodoknál megvizsgáltam, hogy az elektrokémiai polarizáció felhasználható-e korróziósebesség meghatározására szulfidos közegekben, valamint, hogy a SCHWERDTFEGER és STERN módszere kapcsolatba hozható-e egymással.

A kísérleti eredmények igazolják, hogy a polarizációból történő korróziósebességmeghatározás alkalmazható a vizsgált közegekben. A felületi réteg zavaró hatása csak akkor jelentkezik, ha a réteg túl kompakt, vagy a polarizáció alatt jön létre, illetve szűnik meg.

Sikerült kimutatni és a kísérletekkel alátámasztani, hogy SCHWERDTFEGER-egyenlete $\beta_a = \beta_k$ feltételezés mellett a STERN-elmélet egy speciális eseteként levezethető. Ezzel bebizonyosodott, hogy az elektrokémiai polarizációt felhasználó korróziósebesség-meghatározó módszerek nem függetlenek egymástól, hanem egységes rendszerbe foglalhatók, mivel ugyanazon elektrokémiai jelenség különböző jellemzőjét használják fel egy közös tényező, a korróziós áram meghatározására.

IRODALOM

- 1/ K.H. Logan: Corrosion, 10,206(1954)
- 2/ E. Schaschl, G.A. Marsh: Corrosion, 13,243 t(1957)
- 3/ E.H. Phelps: Corrosion, 18, 239t(1962)
- 4/ W.J. Schwerdtfeger, O.N. McDorman: J. Electrochem.Soc., 99
99, 407(1952)
- 5/ R. Parsons; J.Chim.Phys., 49,C82(1952)
- 6/ O'M Bockris, B.E. Conway: Trans.Far.Soc., 48,724(1952)
- 7/ A.V. Butler, G. Armstrong: J.Chem.Soc., 1934, 743
- 8/ R.V. Skold, T.E. Larson: Corrosion, 13,139t(1957)
- 9/ K.F. Bonhoeffer, W. Jena, Z.Elektrochem., 55,151(1951)
- 10/ T.J. Butler, P.R. Carter: Electrochem.Tech., 1,22(1963)
- 11/ S. Evans, E.L. Koehler: J. Electrochem.Soc., 108,509(1961)
- 12/ M. Stern, A.L. Geary: J.Electrochem.Soc., 104,56(1957)
- 13/ M. Stern: J.Electrochem.Soc., 104,645(1957)
- 14/ N.Hackerman: Corrosion, 18,37t(1962)
- 15/ L.M. Dvoracek: Corrosion, 18,85t(1962)
- 16/ N. Hackerman: Corrosion, 18,332t(1962)
- 17/ W.J. Schwerdtfeger: Corrosion, 19,17t(1963)
- 18/ M. Pourbaix: Thermocinamics of dilute aqueous solutions
Edward Arnold, London, 1949.
- 19/ W.M. Latimer: Oxidation potentials, N.Y. Prentice-Hall,1950.
- 20/ P. Delahay, M. Pourbaix, P. Rysselberghe: J.Electrochem.Soc.,
98,101(1951)
- 21/ U.R. Evans: The Corrosion and oxidation of the metals,313 o.
Edward Arnold, London, 1960.
- 22/ C. Wagner: Z.Physik.Chem., B21,42(1933)
- 23/ M. Stern: Corrosion, 14,440t(1958)
- 24/ Novák M., Horváth J., Hires J.: M.Kém.Folyóirat, 69,175(1963)