

## AZ ACÉL KORRÓZIÓJÁNAK VIZSGÁLATA $H_2SO_4$ -OLDATOKBAN $Cl^-$ -IONOK JELENLÉTÉBEN

Írta: HEGYI ÁRPÁD és RAUSCHER ÁDÁM

Az alacsony  $p_H$ -jú vizes elektrolitoldatok a legagresszívebb korróziós közegek közé tartoznak. A legtöbb fém korróziójának sebessége savas közegben igen nagy, különösen akkor, ha ez elektrolit/fém határfelületen keletkező korróziós termékek oldhatósága jó. Ilyen esetben ugyanis a fém felületén korróziós termékekből álló védőréteg nem képződik. A negatív standardpotenciálú fémek — mint pl. a vas — korróziója savas oldatokban rendszerint hidrogénfejlődéssel jár. Az oldódási folyamat során keletkező atomos hidrogén egy része behatolhat a fémes rácsba és a fémmel rideg, szilárd oldatot képezhet, mely hidrogénridegedéshez vezet, más része a fémes rácsba való behatolás előtt molekulákká egyesül és távozik az oldatból.

A fémek oldódása savakban sok tényezőtől függ. Ilyenek: a fém összetétele és struktúrája, felületi állapota, továbbá a sav-oldat minősége, töménysége, szennyezettsége stb. A szennyezések lassíthatják, vagy gyorsíthatják a korróziót és így mint inhibitorok, vagy mint stimulátorok hathatnak.

A nagy mennyiségben használt fémek közül az acél kerül leggyakrabban érintkezésbe savak vizes oldatával. Gyakorlati és elméleti szempontból egyaránt fontos annak tanulmányozása, hogy a  $Cl^-$ -ion hogyan befolyásolja az acél  $H_2SO_4$ -oldatokban bekövetkező korrózióját. A  $Cl^-$ -ion hatásának megállapítására irányuló vizsgálatokat általában nagy tisztaságú fémekkel végezték. Az ezzel kapcsolatos szakirodalom érdekes kettősséget fed fel, ugyanis a  $Cl^-$ -ion nemcsak stimulátorként, de inhibitoroként is hathat [1—5].

Kísérleti munkánk során célul tűztük ki, hogy kénsavas oldatokban ipari minőségű fémnél vizsgáljuk a  $Cl^-$ -ion korróziósebességre gyakorolt hatását.

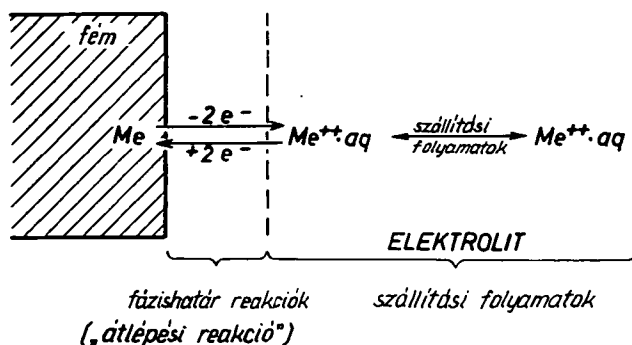
PUTILOVA és munkatársai [6] a  $Cl^-$ -ion inhibíciós hatását tapasztalták kis széntartalmú acél esetén (pl. a n  $HNO_3$ -ban). WALPERT [7] már 1930-ban megállapította, hogy az acél korróziósebességét  $H_2SO_4$ -ban a HCl hozzáadása lecsökkenti. MAZZA és GREENE [8] nagykoncentrációjú (In—Ion)  $H_2SO_4$ -oldatokban súlycsökkenés módszerével vizsgálták az acél korrózióját haloidionok jelenlétében. Méréseik azt igazolták, hogy az acél aktív oldódását a haloidionok — köztük a  $Cl^-$ -ion is — inhibiálják. A leghatásosabb korróziósebesség csökkenést a  $J^-$ -ionnál, a leggyengébbet a  $Cl^-$ -ionnál tapasztalták.

A fémtárgyak vizes elektrolitokban bekövetkező korróziója elektrokémiai folyamat és így az ellene való védekezés alapelveit is elektrokémiai tényezők szabják meg. Ha valamely (pl. kétvegyértékű) Me fém elektrolitoldattal érintkezik, akkor a várható részfolyamatokat a következő ábra (1. ábra) szemlélteti:

A bruttó folyamatot általában két főrészre oszthatjuk: 1. a fém felületén lejátszódó átlépési folyamatokra (fázishatár reakciók) és 2. az elektrolitban végbe menő szállítási folyamatokra. A két folyamat közül az átlépési folyamatok (elekt-

ronoknak a fázishatáron való átlépésével járó reakciók) azok, amelyeket a jelenség vizsgálatánál elsősorban szem előtt kell tartani.

Egy korróziós folyamatnál legalább két összekapcsolódó elektródrendszer szerepel, melynek közös stationárius potenciálja a korróziós potenciál. E potenciál



1. ábra

közelében (kis túlfeszültségeknél) az elektród folyamatok áramsűrűsége és polarizációs feszültsége között közelítőleg a következő összefüggések érvényesek:

$$i_A \approx \frac{i_{\text{korr}} z F}{RT} \eta_A \quad (1)$$

$$i_K \approx -\frac{i_{\text{korr}} z F}{RT} \eta_K \quad (2)$$

ahol  $i_A$  és  $i_K$  az anódos és katódos bruttó áramsűrűség,  $i_{\text{korr}}$  korróziós áramsűrűség,  $z$  töltésszám,  $F$  Faraday-féle szám,  $R$  egyetemes gázállandó,  $T$  absz. hőmérséklet és  $\eta_A$  valamint  $\eta_K$  az anódos és katódos polarizációs feszültségek. A korróziós potenciáltól távolodva az (1) és (2) egyenletekkel leírt lineáris összefüggés mindinkább exponenciálisba megy át, melyre a következők érvényesek:

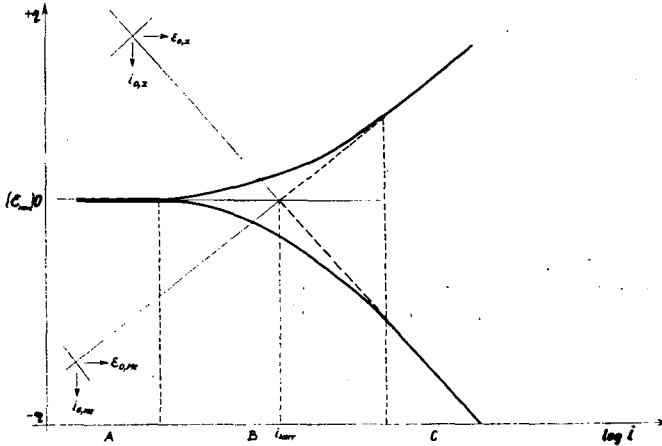
$$\eta_A = \frac{2,303 RT}{\alpha z F} \log \frac{i_A}{i_{\text{korr}}} \quad (3)$$

$$\eta_K = -\frac{2,303 RT}{(1-\alpha) z F} \log \frac{i_K}{i_{\text{korr}}} \quad (4)$$

ahol  $\alpha$  az ún. „átlépési faktor”, amely megadja, hogy az elektródpotenciál megváltozása milyen mértékben segíti, vagy gátolja az anódos, ill. katódos részfolyamatokat. Az (1), (2), (3) és (4) egyenletek alapján a polarizációs görbék több szakaszra oszthatók (2. ábra).

Az első szakaszban (A) a polarizáló áram intenzitása sokkal kisebb, mint a korróziós áramé ( $i_{\text{korr}}$ ), ezért nem is tudja megváltoztatni a korrodeálódó elektródon kialakult állapotot, azaz nem képes polarizálni az elektródot. Az elektródpotenciál ebben a szakaszban változatlan és a korróziós potenciál értékével egyenlő. Az áramintenzitás növekedésével eljutunk a (B) szakaszba, amelynél a polarizáló áram intenzitása összemérhető a korróziós áraméval. Ekkor a külső áram már képes meg-

indítani a polarizációt és a potenciál az (1), ill. (2) egyenletek alapján közel lineáris függvénye lesz a polarizáló áramnak. A polarizáció további növekedése az ún. TAFEL-szakaszba (C) vezet. Ebben a szakaszban a polarizációs feszültség a (3), ill. (4) egyenletek alapján logaritmikus függvénye a polarizáló áramnak. A polarizációs görbe e szakaszának segítségével meghatározható a korróziós áram. Ugyanis kísérletileg kimérve elég nagy túlfeszültségen az anódos és katódos polarizációs görbéket, a TAFEL-szakaszok meghosszabbításai az  $\varepsilon_{\text{korr}}$  korróziós potenciálnak megfelelő helyen metszik egymást. E metszéspontnak megfelelő áramsűrűség a korróziós áramsűrűség.



2. ábra

A polarizációs görbék alapján megállapítható az inhibitorok korróziósebesség csökkentő hatása. Ez a következőkben nyilvánul meg:

1. Az  $\varepsilon_{0z}$  és  $\varepsilon_{0, Me}$  egyensúlyi potenciálok (2. ábra) közötti különbség csökkenhet.
2. Csökkenhet az anódos, vagy katódos részfolyamat csereárama.
3. Megnövekedhet az anódos vagy katódos részreakciók túlfeszültsége, vagyis a TAFEL-meredekség.
4. Inhibitor jelenlétében a TAFEL-szakaszok párhuzamosan is eltolódhatnak. Ha pl. a katódos szakasz negatív irányba tolódik el: katódos inhibitor-hatásról szokás beszélni (hasonló a helyzet az anódos szakasznál is, ellentétes értelemben).
5. A katódos, ill. anódos részreakció áram-potenciál görbéje egyenes vonalú lefutását teljesen elveszítheti.

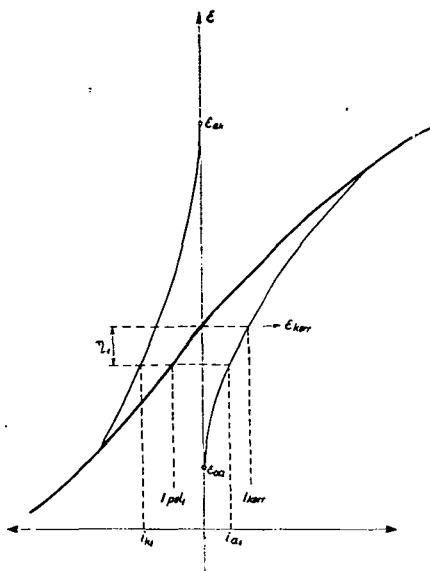
Ebben az esetben nem beszélhetünk TAFEL-szakaszról. Inhibitor jelenlétében minden esetben a korróziós áram csökkenése következik be és amennyiben TAFEL-egyenes van, úgy annak kezdőpontja a kisebb áramértékek irányába tolódik el.

Gyakran előfordul, hogy csak az anódos vagy a katódos részárampotenciál görbén találunk TAFEL-szakaszt, a másik görbe pedig lineáris szakasz nélkül a koncentrációs polarizációba megy át. Ilyen esetben az

$$I_{\text{pol}} = i_k - i_a \quad (5)$$

összefüggést használhatjuk fel az anódos (vagy katódos) TAFEL-egyenes meghatározására. Az (5) egyenletben szereplő  $I_{\text{pol}}$  a külső polarizáló áram,  $i_k$  katódos,

$i_a$  anódos részáramértékek ugyanazon polarizációs feszültséghez tartoznak, mely feszültség az  $E_{korr}$  korróziós potenciál olyan közeli környezetében van, hogy az ebben felvett polarizációs görbe még tartalmazza  $i_k$  katódos és  $i_a$  anódos részáramokat is (3. ábra).



3. ábra

Egy ilyen szerkesztést mutat a 4. ábra, ahol a jól mérhető katódos TAFEL-szakaszból szerkeszthető az anódos TAFEL-egyenes (az ábrán szaggatott vonal). Kísérletileg csak  $I_{pol}$  mérhető. Az  $i_k$  értékeket a katódos TAFEL-szakasznak az  $\eta$  polarizációhoz tartozó pontja szolgáltatja. A két áramérték különbségeként adódó  $i_a$  áramértékeken áthaladó egyenes az anódos TAFEL-egyenes. Ilyen méréseket STERN és ROTH [9], továbbá KAESCHE [10] és FISCHER [11] végeztek.

### Kísérleti körülmények

A kísérleteket A—38 minőségi jelzésű acéllal végeztük. Az elektródpotenciál-áramsűrűség görbéket galvanosztatis polarizációs módszerrel határoztuk meg. Az elektródok előkészítését a következő módon végeztük: polirpapírral csiszoltuk, metilalkohollal zsírtalanítottuk, majd kétszer desztillált vízzel és a vizsgálandó oldattal leöblítettük. Az oldatok készítéséhez kétszer desztillált vizet és p.a. vegyszereket használtunk. A méréseket 25 °C-on végeztük. A polarizációs görbéket féllogaritmus rendszerben ábrázoltuk. A polarizáló áramértékekkel szemben a normál hidrogénelektrodra számított elektródpotenciál-értékeket tüntettük fel.

## Kísérleti eredmények és értékelésük

Az 1. táblázat tartalmazza a különböző oldatokra vonatkozó adatokat, valamint az 5., 6., 7. és 8. ábrákon közölt polarizációs diagramok alapján megállapítható korróziós jellemzőket. A  $\text{Cl}^-$ -iont nátriumsó formájában adtuk a vizsgált koncentrációjú  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldathoz. A  $q_i$  inhibitorhatások definíciószerűen a következő módon adható meg [12]:

$$q_i \% = \frac{i_{\text{korr}} - i_{\text{korr},i}}{i_{\text{korr}}} \cdot 100 \quad (6)$$

ahol  $i_{\text{korr}}$  = a korróziós áramsűrűség inhibitor nélkül és  $i_{\text{korr},i}$  = a korróziós áramsűrűség inhibitor jelenlétében.

Az 5. ábrán látható, hogy a 0,001 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  és az 0,001 n  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$  n NaCl oldatok esetén az anódos, ill. katódos TAFEL-szakaszok nem mérhetőek, így azokat az (5) egyenlet alapján szerkesztéssel határoztuk meg. Az ábra alapján megállapítható, hogy a  $\text{Cl}^-$ -ion ennél a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentrációnál stimulátorként hat.

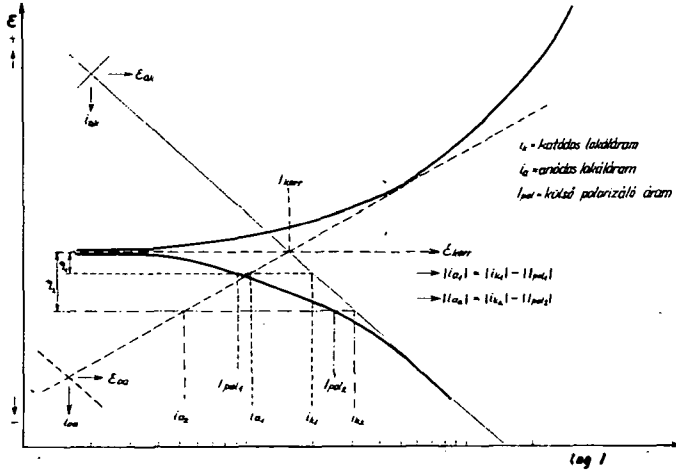
Ugyancsak stimuláló hatás tapasztalható a 6. ábrán bemutatott 0,01 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  esetén is, de jóval gyengébb, mint az előzőn. Egy egészen gyenge inhibíció észlelhető a 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  és jóval erősebb az 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldatnál ( $q_i = 48\%$ ), ahol az anódos és katódos részreakció görbék TAFEL-szakaszai a  $\text{Cl}^-$ -ion jelenlétében párhuzamosan — pozitív, ill. negatív irányba — tolódnak el.

A  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat koncentrációjától függően a  $\text{Cl}^-$ -ion stimuláló, vagy inhibiáló hatása tapasztalható. A—38-as acél esetében az a kritikus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentráció, melynél a  $\text{Cl}^-$ -ion stimuláló hatása megszűnik és helyébe az inhibiáló tulajdonság lép: 0,1 n ( $p_{\text{H}}$  kb. 1,2). A  $\text{Cl}^-$ -ion ezen hatása — több kutató különböző módszerekkel végzett mérése alapján [13—17] — adszorpcióval magyarázható. A  $\text{Cl}^-$ -ion fémfelületen bekövetkező adszorpciójának (melynek jellege a „gyenge” fizikai adszorpciótól az „erős” kemisorpcióig változhat) bonyolult — a körülményektől függően stimuláló, vagy inhibiáló — hatását kielégítően magyarázó egységes elmélet nem áll rendelkezésre. Az azonban valószínű, hogy az ellentétes hatások a körül-

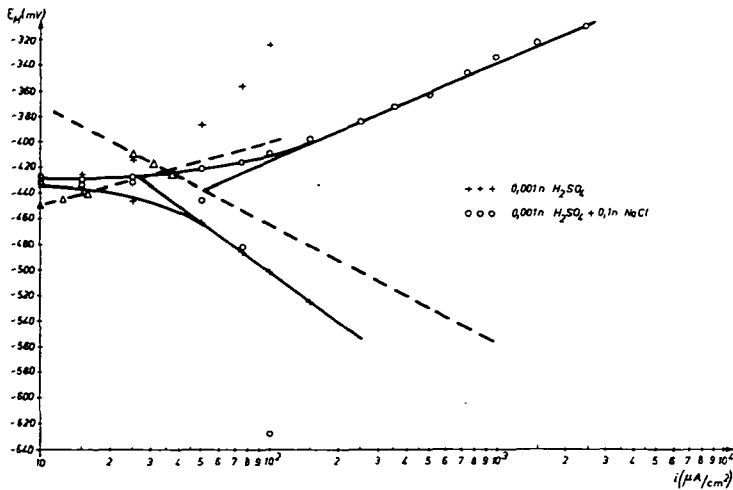
1. táblázat

Ábra szám	Jel	A vizsgált oldat	$i_{\text{korr}}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\varepsilon_{\text{korr}}$ mV	$b_+$	$b_-$	$q_i$ (%)	$\theta_k$ (%)	$\theta_a$ (%)
5	+++	0,001n $\text{H}_2\text{SO}_4$	27,—	-428	49	128	—	—	—
	000	0,001n $\text{H}_2\text{SO}_4$ + +0,1n NaCl	51,5	-437	76	95	—	—	—
6	+++	0,01n $\text{H}_2\text{SO}_4$	82,5	-364	65	110	—	—	—
	000	0,01n $\text{H}_2\text{SO}_4$ + +0,1n NaCl	105,—	-355	76	138	—	—	—
7	+++	0,1n $\text{H}_2\text{SO}_4$	195,—	-300	67	102	—	—	—
	000	0,1n $\text{H}_2\text{SO}_4$ + +0,1n NaCl	180,—	-302	67	101	7	8	—
8	+++	1n $\text{H}_2\text{SO}_4$	435,—	-252	48	106	—	—	—
	000	1 n $\text{H}_2\text{SO}_4$ + +0,1n NaCl	225,—	-254	50	108	48	56	46

ményeknek megfelelő, különféle jellegű adszorpcióval függnek össze. Mivel az adszorpció hatása attól is függ, hogy a fémfelület mennyire van aktív állapotban, ezért ugyanazon anyagok lassíthatják, vagy gyorsíthatják a fémoldódást [18]. Nagy koncentrációjú  $H_2SO_4$ -oldatokban — amikor a fémfelületen az aktív helyek száma igen nagy — a vas oldódási mechanizmusa — több kutató szerint [16, 19—21] —  $OH^-$ -ionok által katalizált folyamat. Ha az oldat  $Cl^-$ -iont tartalmaz (kb. 0,1 n koncentrációban), akkor ennek fémfelületen történő specifikus adszorpciója válik dominálónvá, és az anódos oldódás  $OH^-$ -ionok által katalizált folyamatát lecsökkenti azáltal, hogy blokkolja az acélfelület aktív helyeit. Amennyiben a  $H_2SO_4$  koncentráció csökken, úgy a fémfelület aktív állapota jelentősen csökken, s a  $Cl^-$ -ionok adszorpciója — a megváltozott körülmények miatt — gyorsítja a fémoldódás anód-folyamatát azáltal, hogy meglazítja a felületi fématomok közötti kötést, vagy annak



4. ábra

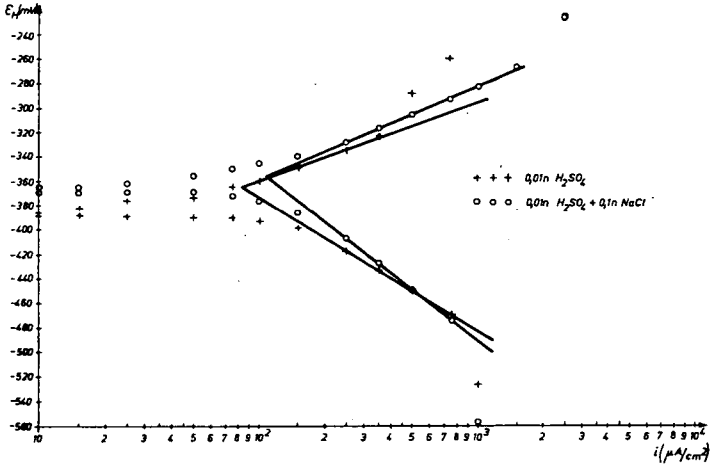


5. ábra

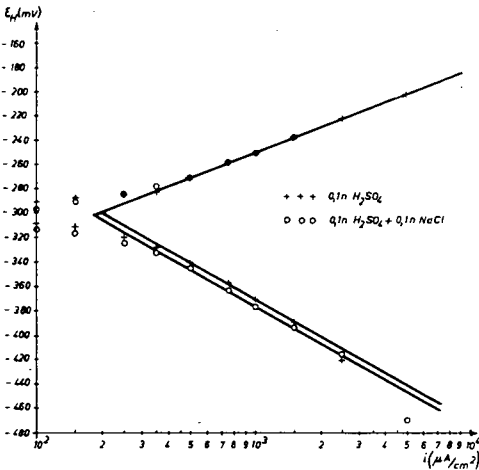
révén, hogy az adszorbeálódó  $\text{Cl}^-$ -ionok megbontják a kevésbé aktív fémfelületen esetleg kialakult gyenge passzíváló oxidréteget, illetve kemisorpcióis oxigén-filmet. A  $\text{Cl}^-$ -ion stimuláló, vagy inhibiáló hatása tehát a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentráció változásával hozható összefüggésbe. Mint az a 7. és 8. ábrából látható, 0,1 n és 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldatban a  $\text{Cl}^-$ -ion inhibiáló hatása tapasztalható. Az ezen esetben észlelt párhuzamos TAFEL-szakasz-eltolódás mértéke összefügg a  $\text{Cl}^-$ -ionokkal való befedődés mértékével [13]. A TAFEL-összefüggés segítségével — H. FISCHER [13] szerint — a katódos folyamatok polarizációs feszültsége inhibitor nélkül és inhibitor jelenlétében a következőképpen fejezhető ki:

$$\eta = a - b \log i_K \quad (\text{inhibitor nélkül}) \quad (7)$$

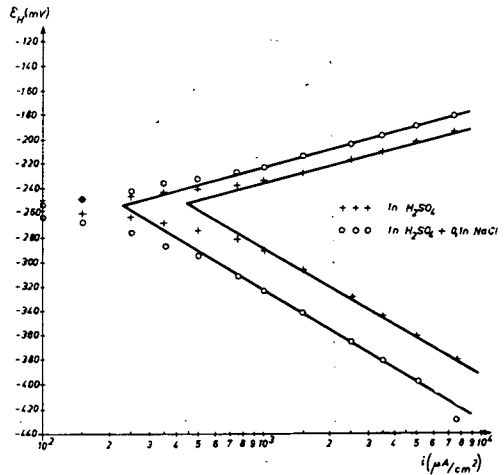
$$\eta = a' - b \log i_{K_i} \quad (\text{inhibitor jelenlétében}) \quad (8)$$



6. ábra



7. ábra



8. ábra

ahol  $\eta$  ugyanazon vonatkoztatási feszültség,  $i_k$  és  $i_{ki}$  pedig az  $\eta$  feszültséghez tartozó áramok. Mivel a  $b$  TAFEL-konstans változatlan marad (párhuzamos eltolódás), az  $a$  konstans inhibitor jelenlétében  $a'$ -re változik. Az áramok változására érvényes a következő összefüggés:

$$i_{ki} = X \cdot i_k \quad (9)$$

ahol  $X < 1$ , és ez tulajdonképpen az inhibitorral való befedődés mértéke:

$$X = 1 - \Theta \cong \frac{i_{ki}}{i_k} \quad (10)$$

amiből:

$$\Theta = 1 - \frac{i_{ki}}{i_k} \quad (11)$$

ahol  $\Theta$  az inhibitor által blokkolt felületrész (a felület adszorpció általi borított-sági foka), melyet a párhuzamos eltolódásból a (9), ill. (11) egyenletek alapján a katódos és anódos felületrészekre egyaránt kiszámíthatunk. Az 1. táblázatban megadtuk a  $\Theta$  értékeket %-ban.

### Összefoglalás

Az iparban gyakran alkalmazott A—38 minőségű acél korrózióját  $H_2SO_4$ -oldatokban a  $Cl^-$ -ion — a savkoncentrációtól függően — stimulálja, illetve inhibálja. Ha a savkoncentráció meghaladja a 0,1 n-t, akkor a  $Cl^-$ -ion stimuláló hatása megszűnik, és helyébe az inhibáló tulajdonság lép. Feltételezhető, hogy a 0,1 n és az 1 n  $H_2SO_4$ -koncentráció esetén tapasztalt inhibíció a fémfelületen történő specifikus adszorpció következménye, és az adszorbeált  $Cl^-$ -ionok a felület aktív helyeinek blokkolása által a korrózió szempontjából hatékony elektródfelületet csökkentik. Így az anódos és katódos TAFEL-ek párhuzamos eltolódása tapasztalható.

### IRODALOM

- [1] Йофа, З. А., Медведва, Л. А.: Докл. АН СССР, 69, 1025, 1949.
- [2] Йофа, З. А., Ляховецкая, Э. И., Шарифов, К.: Докл. АН СССР, 84, 543, 1952.
- [3] Йофа, З. А., Рождественская, Г. Б.: Докл. АН СССР, 91, 1159, 1953.
- [4] Ванюкова, Л. В., Кабанов, Б. Н.: Журн. физ. хим. 28, 1025, 1954.
- [5] Кабанов, Б. Н.: Электрохимия металлов и адсорбция. Изд. Наука. Москва, 1966.
- [6] PUTILOVA, I. N., VALEZIN, S. A., BARANNICK, V. P.: „Metallic Corrosion Inhibitors”, Pergamon Press, New York, 1960.
- [7] WALPERT, G.: Z. phys. Chem. A 151, 219, 1930.
- [8] MAZZA, F., GREENE, N. D.: 2 nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 441—454, 1965.
- [9] STERN, M., ROTH: J. of the Electrochem. Soc. 104, 390, 1957.
- [10] KAESCHE, H.: Werkstoffe und Korrosion, 10, 622, 1959.
- [11] FISCHER, H.: Werkstoffe und Korrosion, 9, 765, 1958.
- [12] HACKERMAN, N., SNAVELY, E. S., PAYNE, J. S.: Journal of the Electrochemical Soc. 7, 677, 1966.
- [13] FISCHER, H.: Symposium Europeen sur les Inhibitors de Corrosion, Ferrara, 28 Septembre 1 er octobre, 1960.
- [14] SCHWABE, K. VOIGT, C.: Elektrochim. Acta, 14, 853, 1969.
- [15] Кабанов, Б. Лейкис, Д.: Докл. АН. СССР, 58, 1685, 1947.
- [16] LORENZ, W.: Corrosion Sci. 5, 121, 1965.
- [17] MURAKAWA, T., HACKERMAN, N.: Corrosion Sci. 4, 387, 1964.



- [18] ERDEY-GRUZ T.: *Elektródfolymatok kinetikája*. Akadémiai Kiadó, 287—291, 1969.  
 [19] KABANOV, B., BURSTEIN, R., FRUMKIN, A.: *Disc. Faraday Soc.* 1, 251, 1947.  
 [20] HEUSLER, K. E.: *Z. Elektrochem. (Ber Bunsen. phys. Chem.)*, 62, 582, 1958.  
 [21] BOCKRIS, J. OM., DRAZIC, D., DESPIC, A. R.: *Electrochem. Acta*, 4, 325, 1961.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В РАСТВОРАХ $H_2SO_4$ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ $Cl^-$

*А. Хедьи и А. Раушер*

Коррозию, часто применяемой в промышленности стали качества А-38, в растворах  $H_2SO_4$  ион  $Cl^-$  — в зависимости от концентрации кислоты — стимулирует или ингибирует. Если концентрация кислоты превышает 0,1n, тогда стимулирующее влияние иона  $Cl^-$  прекращается и проявляется свойство ингибирования. Можно предполагать, что ингибирование, наблюдаемое в случае концентрации 0,1 n и 1 n  $H_2SO_4$  является следствием специфического адсорбирования, происходящего на поверхности металла, и адсорбированные ионы  $Cl^-$  блокировкой активных мест поверхности с точки зрения коррозии снижают эффективную электродную поверхность. Таким образом наблюдается параллельное смещение анодных и катодных Tafelов.

## UNTERSUCHUNG DER KORROSION DES STAHL IN SCHWEFELSÄURELÖSUNGEN IN GEGENWART VON $Cl^-$ -IONEN

*Á Hegyi und Á. Rauscher*

Die Korrosion des in der Industrie häufig verwendeten Stahles A-38 in  $H_2SO_4$ -Lösungen wird von den  $Cl^-$ -Ionen — je nach der Säurekonzentration — stimuliert oder gehemmt. Übersteigt die Säurekonzentration 0,1 n, so hört die stimulierende Wirkung des  $Cl^-$ -Ions auf und macht der Inhibitionseigenschaft Platz. Es ist anzunehmen, dass die bei den Schwefelsäurekonzentrationen von 0,1 n und 1,0 n wahrgenommene Inhibition eine Folge der an der Metalloberfläche stattfindenden spezifischen Adsorption ist und die adsorbierten  $Cl^-$ -Ionen durch Blockieren der aktiven Stellen der Oberfläche die vom Gesichtspunkt der Korrosion wirksame Elektrodenoberfläche herabsetzen. So ist eine parallele Verschiebung der Anoden- und Katodentafeln zu beobachten.