

KÉNSAV OLDATBAN KORRODEÁLÓDÓ VAS AKTIVÁLÁSI ENERGIÁJÁNAK MEGHATÁROZÁSA, I.

Írta: SÁROSINÉ KIRÁLY IRÉN és HEGYI ÁRPÁD

Ismeretes, hogy oxigénmentes savanyú oldattal érintkező vasfelületen egyidejűleg két ellentétes irányú (oxidációs és redukciós) folyamat játszódik le: a fémoldódás és a hidrogénfejlődés. Stacionárius állapotban a korróziós potenciálon a két folyamat sebessége egyenlő [1]:

$$i_a = i_k = i_{\text{korr}} = zFK_1 c_R \exp \left[-\frac{U_a^\circ - \alpha z F \varepsilon_{\text{korr}}}{RT} \right] = zFK_2 c_0 \exp \left[-\frac{U_k^\circ + (1 - \alpha) z F \varepsilon_{\text{korr}}}{RT} \right]. \quad (1)$$

Ha $zFK_1 = K_a$ és $zFK_2 = K_k$ jelölést bevezetjük, és az összefüggést logaritmizáljuk;

$$\ln i_{\text{korr}} = \ln K_a - \frac{U_a^\circ - \alpha z F \varepsilon_{\text{korr}}}{RT} = \ln K_k - \frac{U_k^\circ + (1 - \alpha) z F \varepsilon_{\text{korr}}}{RT}, \quad (2)$$

ahol $U_a^\circ - \alpha z F \varepsilon_{\text{korr}} = U_k^\circ + (1 - \alpha) z F \varepsilon_{\text{korr}} = U_e$ a folyamat aktiválási energiája. Ezt figyelembe véve:

$$\ln i_{\text{korr}} = K - \frac{U_e}{RT}. \quad (3)$$

Tizes alapú logaritmusra áttérve

$$\log i_{\text{korr}} = K - \frac{U_e}{2,303 RT}. \quad (4)$$

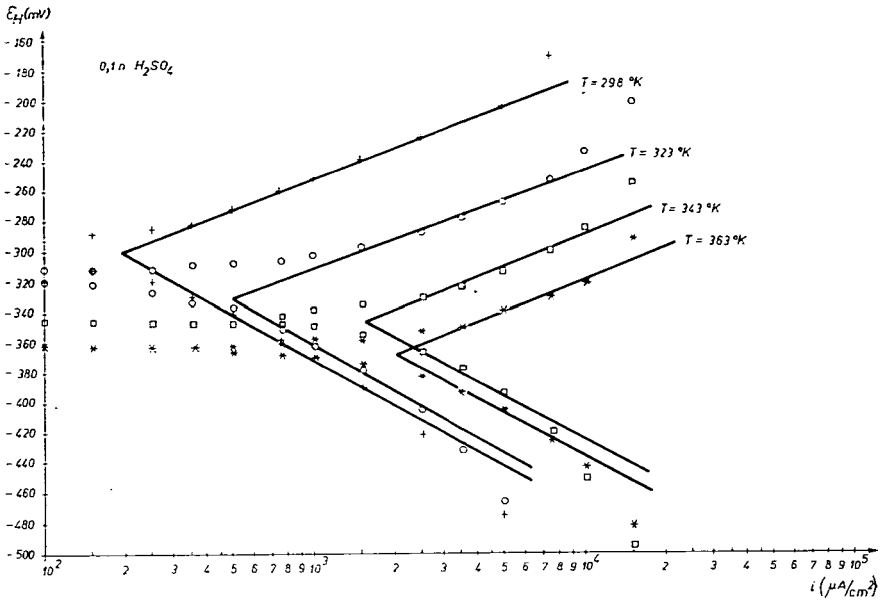
A hőmérséklet szerint differenciálva

$$\frac{\partial \ln i_{\text{korr}}}{\partial T} = \frac{U_e}{RT^2}. \quad (5)$$

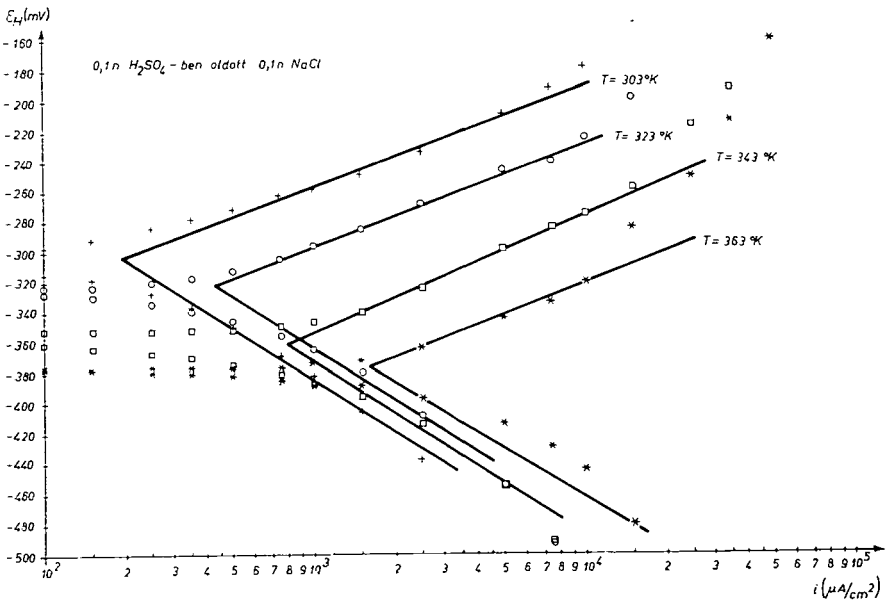
Különböző hőmérsékleten megmérve a korróziós áramsűrűséget és logaritmusát az $\frac{1}{T}$ függvényében ábrázolva, az egyenes hajlásszögéből kiszámíthatjuk az aktiválási energiát [2]. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az így számított érték a „látszólagos” aktiválási energia, melynek különbözőségét a valódi aktiválási energiától TEMKIN [3] világította meg.

Kísérleti körülmények

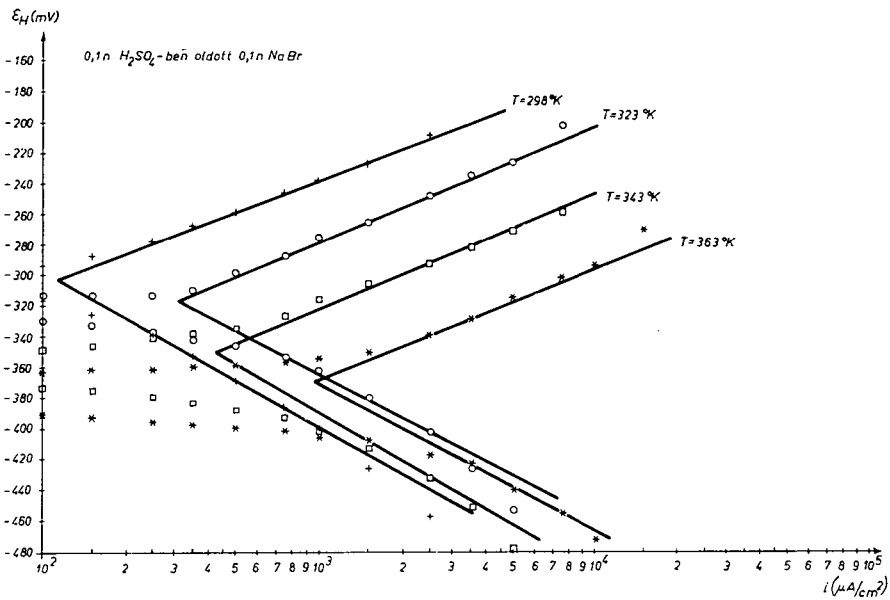
A kísérleteket A-38 minőségi jelzésű acéllal végeztük, alacsony pH-jú halogénionokat tartalmazó kénsavas oldatban. Az elektródpotenciál-áramsűrűség görbéket galvanosztatisz polarizációs módszerrel határoztuk meg. A mérőcella elkészítését a [4] irodalomban leírtak alapján végeztük. A polarizációs görbéket féllogaritmikus rendszerben ábrázoltuk. A polarizáló áramértékekkel szemben a normál hidrogén-elektrodra vonatkoztatott elektródpotenciál értékeket tüntettük fel.



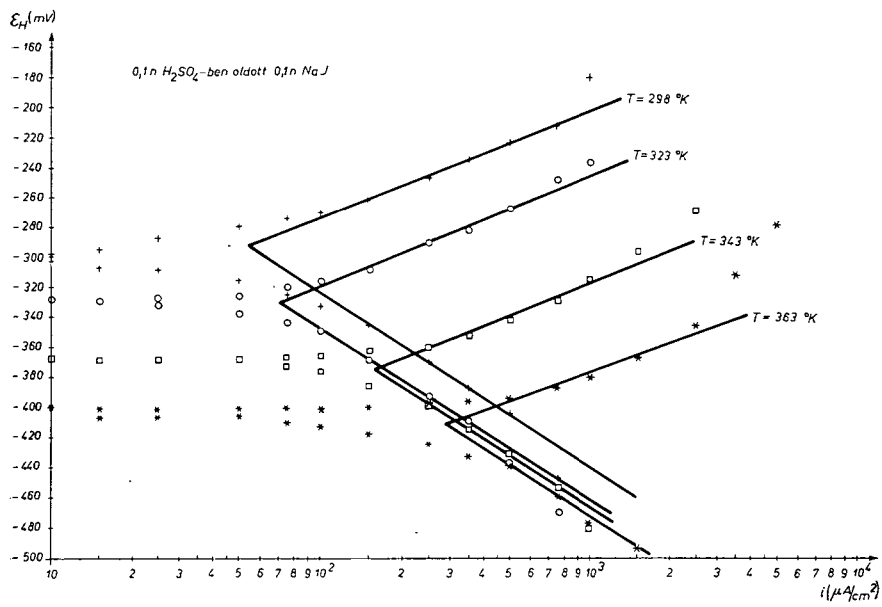
1. ábra



2. ábra



3. ábra



4. ábra

Kísérleti eredmények és értékelésük

Az 1., 2., 3. és 4-es ábrák tartalmazzák a különböző hőmérsékleten felvett polarizációs görbéket. A közölt ábrák alapján az 1. táblázat néhány fontos korróziós jellemzőt tartalmaz.

1. táblázat

Ábra- szám	A vizsgált oldat	Az abszolút hőmér- séklet °K-ben	i_{korr} $\mu A/cm^2$	ϵ_{korr} mV
1	0,1n H ₂ SO ₄	298	195	—300
		323	500	—330
		343	1550	—346
		363	2000	—368
2	0,1n H ₂ SO ₄ + 0,1n NaCl	298	180	—302
		323	420	—322
		343	800	—360
		369	1590	—378
3	0,1n H ₂ SO ₄ + 0,1n NaBr	298	115	—315
		323	310	—319
		343	430	—345
		363	950	—370
4	0,1n H ₂ SO ₄ + 0,1n NaJ	298	54	—292
		323	70	—330
		343	155	—375
		363	285	—412

Az (5)-ös egyenlet alapján kiszámítottuk az egyes oldatokban a „látszólagos” aktiválási energiákat:

$$0,1n \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ oldatban} \quad U_e = 8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}},$$

$$0,1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1n \text{ NaCl oldatban} \quad U_e = 7,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}},$$

$$0,1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1n \text{ NaBr oldatban} \quad U_e = 7,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}},$$

$$0,1n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,1n \text{ NaJ oldatban} \quad U_e = 5,72 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}.$$

A fenti értékek alapján a Cl⁻, Br⁻, J⁻ sorrendben az aktiválási energia csökken. Korábban már megállapítottuk [4, 5], hogy az inhibíció erőssége a Cl⁻ < Br⁻ < J⁻ sorrendben nő. Ennek megfelelően a „látszólagos” aktiválási energia csökken, legszembetűnőbben a J⁻-ion esetében.

Összefoglalás

A-38 minőségű acél korrózióját vizsgáltuk különböző hőmérsékletű alacsony pH-jú kénsav oldatokban, halogénionok jelenlétében. Meghatároztuk ezen oldatokban a látszólagos aktiválási energiákat. Azt tapasztaltuk, hogy a Cl^- , Br^- , J^- sorrendben csökken az aktiválási energia, amely legszembetűnőbb a J^- -ion tartalmú oldatban.

IRODALOM

- [1] T. ERDEY-GRUZ, M. VOLMER: Z. Phys. Chem. A 150, 203, 1930.
- [2] B. E. CONWAY: Electrochemical Data. Amsterdam, 1952.
- [3] M. J. TEMKIN: Zsurn. Fiz. Chim. 22, 1081, 1948.
- [4] HEGYI Á., HORVÁTH J. és RAUSCHER Á.: A szénacél korróziójának vizsgálata kénsavoldatban haloid-ionok jelenlétében. Magyar Kémiai Folyóirat 79, 5, 1973.
- [5] HEGYI Á. és RAUSCHER Á.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 179, 1973.

BESTIMMUNG DER AKTIVIERUNGSENERGIE VON IN SCHWEFELSÄURELÖSUNG KORRODIERENDEM EISEN

Frau Iréne Sárosi und Á. Hegyi

Es wurde die Korrosion von Stahl der Qualität A-38 in Schwefelsäurelösungen verschiedener Temperatur mit niedrigem pH in Gegenwart von Halogenionen untersucht und in diesen Lösungen die scheinbaren Aktivierungsenergien bebestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Aktivierungsenergie in der Reihenfolge Cl^- , Br^- , J^- nachlässt, und zwar am auffallendsten in der J^- -Ionen enthaltenden Lösung.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЖЕЛЕЗА, КОРРОЦИРУЮЩЕГО В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Шарошине И. Курай и А. Хеди

Мы исследовали коррозию стали качества А-38 в растворах серной кислоты различной температуры с невысоким водородным показателем в присутствии галогенных ионов. Мы определили показные энергии активации в этих растворах. Наблюдалось, что по последовательности Cl^- , Br^- , J^- снижается энергия активации, особенно в растворе с содержанием иона J^- .