

BME
Közlekedésmérnöki Kar

Műszaki kémia jegyzet

IV. kötet

Elektrokémia, korrózió

dr.Bajnóczy Gábor docens jegyzetéből rövidítette:
dr.Szabó Mihály adjunktus

Kémiai Technológia Tanszék

2006. ősz

4.1. ELEKTROKÉMIA

Az elektrokémia a kémiai átalakulások által előidézett elektromos jelenségekkel, valamint az elektromos áram hatására bekövetkező kémiai változásokkal foglalkozik.

Kémiai reakciók segítségével elektromosságot lehet termelni, a fémes szerkezeti anyagokat tönkretevő korrózió túlnyomó része elektrokémiai folyamatok következménye.

Elektronvezetők és ionvezetők

Az elektrokémia legszembevetőbb alapjelensége az elektromosság vezetése folyékony és szilárd halmazállapotú anyagokban. Az elektromosságot az anyagok többféleképpen vezethetik.

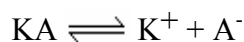
Elektronvezetők: Elektromos erőter hatására elmozduló elektronok idézik elő az áramot anélkül, hogy akár a vezető belsejében, akár az áram ki- illetve belépési helyén kémiai változás következne be. Az elektronvezetők ellenállása a hőmérséklet növekedésével nő, mivel a fémrácsban elhelyezkedő atomok fokozottabb vibrációs mozgása gátolja az elektronfelhő mozgását.

Ionvezetők: Elektromos erőter hatására szabadon elmozduló pozitív vagy negatív töltéssel rendelkező ionok szállítják az elektromos áramot. Az elektromosság vezetése az ionvezetők belsejében nem jár kémiai változással, de a fémes vezetőbe való átlépésnél kémiai változás történik: ionok képződnek vagy semlegesítődnek. Az ionvezetők ellenállása a hőmérséklet növekedésével csökken, mivel a nagyobb energiával rendelkező ionok gyorsabban tudnak mozogni.

Elektrolitikus disszociáció

Miután az ionvezetőkben ionok vezetik az áramot a disszociációs egyensúlyi állandó lényeges szerepet játszik a vezetési tulajdonságokban. Elektrolitikus disszociáció lép fel, amikor vízben vagy más oldószerben oldva, az anyag molekulái részben vagy teljesen elektromosan töltött részecskékké alakulnak, azaz disszociálnak. A képződött ionok és az oldószer molekulái közt jelentős kölcsönhatás jön létre, amelyet solvatációnak, vizes oldatban hidratációnak nevezünk. E jelenség oka, hogy az oldószer dipólus molekulái (aszimmetrikus felépítésű molekulák, amelyekben a pozitív és negatív elektromosság súlypontja nem esik egybe) ellentétes töltésükkel körülveszik az ionokat, solvátkurkot (víz esetén hidratburkot) alakítanak ki.

Az elektrolitikus disszociáció megfordítható folyamat, amely a tömeghatás törvényének megfelelően egyensúlyra vezet. Egy tetszőleges KA vegyületre:



Az elektrolitikus disszociációs egyensúlyi állandó K_d :

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

K_d értéke függ az anyagi minőségtől, és nagyságától függően az elektrolitok három csoportba oszthatók:

$K_d > 1$ erős elektrolitok, pl. kénsav, sósav, nátrium-hidroxid, nátrium-klorid

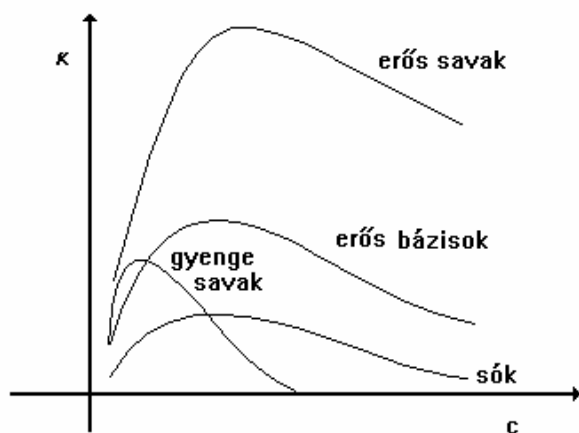
$10^{-3} < K_d < 1$ közép erős elektrolitok, pl. szalicilsav, kénessav, krómsav, kalcium-hidroxid

$K_d < 10^{-3}$ gyenge elektrolitok, pl. tejsav, ecetsav, citromsav, borkősav, benzoésav, almasav, bórsav, ammónium-hidroxid, anilin, etilamin stb.

Elektrolitok ellenállása és vezetőképessége

Az elektrolitoknál 1 cm^2 keresztmetszetű 1 cm hosszú folyadékoszlop ellenállása ohm-ban mérve a fajlagos ellenállás. A fajlagos ellenállás reciprok értéke a fajlagos vezetés (κ). Az elektrolitok fajlagos vezetése a fémek korróziója szempontjából rendkívül fontos paraméter. A nagy fajlagos vezetéssel rendelkező oldatok korróziós szempontból különösen veszélyesek.

Az elektrolitok vizes oldatainak vezetése az anyagi minőségen kívül függ a koncentrációtól is. A 4.1.1. ábra elektrolitok vizes oldatainak fajlagos vezetését ábrázolja a koncentráció függvényében. Kis koncentrációban kicsi a fajlagos vezetés, mivel kevés ion van az oldatban, még ha jól disszociál is az anyag. A koncentráció növekedésével nő a fajlagos vezetés. A jól oldódó elektrolitok vezetése töményebb oldatokban maximumon átmenve csökken, mert a disszociáció visszaszorulása folytán csökken az ionok száma. A sok molekula egymás disszociációját gátolja.



4.1.1. ábra. Elektrolitok vizes oldatainak fajlagos vezetése a koncentráció függvényében

A savak és a bázisok eltérő vezetőképességét a hidrogénionok és a hidroxidionok eltérő ionmozgékonyasága okozza. Az ionmozgékonyaság azon sebesség nagysága cm/sec egységben kifejezve, amellyel az ion 1 volt/cm potenciálgradiensű erőterben elmozdul.

Galvánelemek

A galvánelemek működésekor a kémiai energia alakul át elektromos energiává, miközben ionok keletkeznek és ionok semlegesítődnek. A kérdés az, hogy működés közben melyik folyamat, melyik reakciópartnerrel játszódik le. A válaszadásban segítségünkre lehet a Gibbs-féle képződési szabadentalpiák ismerete (4.1.1. táblázat).

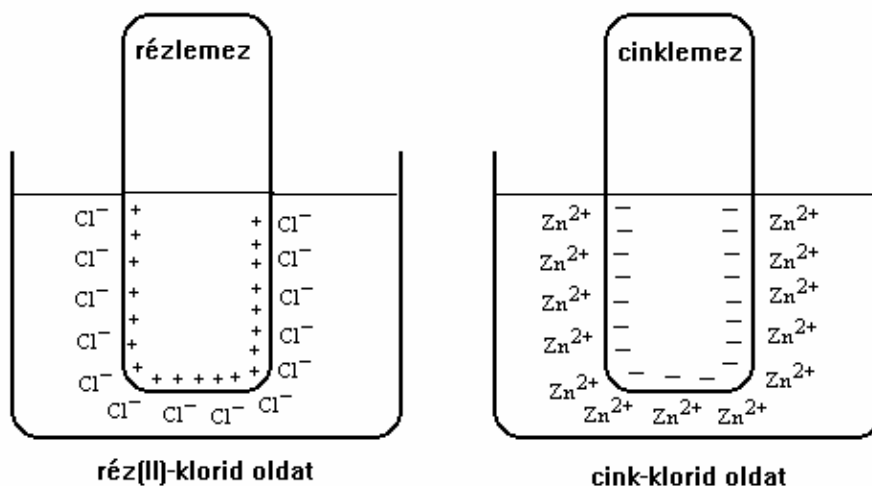
Ion	ΔG^0 kcal/mol	Megjegyzés
H^+	0	definíció szerint
Ag^+	18,4	
Al^{3+}	-115,0	
Cu^{2+}	15,5	
Fe^{2+}	-20,3	
Zn^{2+}	-35,2	

4.1.1. táblázat Néhány ion standard képződési szabadentalpiája

A táblázat adatai szerint bizonyos fémek hajlamosak spontán ionos formává alakulni, pl. Al, Fe, Zn, más fémeknél azonban az ionos forma hajlamos önként végbemenő folyamatban fémmé alakulni pl. Ag^+ , Cu^{2+} . (A spontán átalakulás irányát a szabadentalpiaváltozás előjele szabja meg.)

Tegyünk egy cinklemez saját ionjait tartalmazó oldatba. A cink ionos formában oldatba megy, de csak addig, amíg a negatív szabadentalpiakülönbségből származó hajtóerőt az elektrosztatikus vonzóerő ki nem egyenlíti. Az elektrosztatikus vonzóerő azért lép fel, mert az elektronok a fémbe maradnak. A kiegyenlítés után beáll egy dinamikus egyensúly

$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$, és a fém felületén egy elektromos kettősréteg jön létre (4.1.2. ábra), a fém negatív töltést kap.



4.1.2. ábra Saját ionjait tartalmazó oldatba merülő fémlemezeken kialakuló elektrokémiai kettősréteg

Anód- és katódreakció

Anód:

ahol az oxidáció történik

Katód:

ahol a redukció játszódik le.

anódreakció (oxidáció): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

katódreakció (redukció): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Bruttó reakció: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

A feszültség értéke

Nem lehet egyetlen elektród potenciálját megmérni, mivel sem oxidáció, sem redukció nem játszódhat le önmagában.

Vonatkoztatási alap: a **standard hidrogén-elektrod**

25 °C,

0,1 Mpa nyomású hidrogéngáz,

1,0 mol/dm³ H⁺ iont tartalmazó oldat

finom eloszlású platinával bevont platina elektród

A hidrogénelektrod standardpotenciálja definíciószerűen $E^0 = 0,00$ volt.

Elektrodpotenciál:

Egy adott elektródból és a standard hidrogénelektrodból álló galvánelemben mérhető feszültség.

Standard elektródpotenciál: (E^0)

Az adott elektród minden része egységnyi koncentrációjú,

a hőmérséklet 25 °C,

(E^0) táblázatba foglalható (ld. 4.1.2. táblázat):

megállapodás:

Az elektródreakciókat, (félcella reakciókat) redukciós irányban írjuk fel.

Félcella reakció	elektrodpotenciál [volt]
------------------	--------------------------

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1,70
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1,50
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23 pH = 7 +0,81V
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,07
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,96
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+0,68
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,53
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,40 pH = 7 +0,81V
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,34
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	+0,20
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	+0,00
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,25
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,28
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,31
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0,74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,83 pH = 7 -0,42V
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,37
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,71
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,87
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,93
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,05

4.1.2. táblázat **Standard elektródpotenciálok**

A folyamatok iránya:

Az egyes elektródpotenciálok egymáshoz viszonyított nagysága dönti el.

Két elektródreakció (félcella reakció) közül mindig a pozitívabb potenciálú játszódik le redukciós irányba, míg a negatívabb az oxidációs irányba.

Galvánelemek cellafeszültsége standard állapotban

- a pozitívabb potenciálú félcella reakció redukciós irányba játszódik le,
- a negatívabb potenciálú félcella reakció oxidációs irányba játszódik le, (a táblázatban felírthoz képest fordított irányba, a standardpotenciál előjele ellenkezőjére vált),
- a két megfelelő irányban felírt reakciót összeadva megkapjuk a bruttóreakciót.
- a galvánelem standard cellafeszültsége: a standard elektródpotenciálok előjelhelyes összege

A cellafeszültség nem standard állapotban:

Az elektródpotenciál nem standard állapotban (Nernst egyenlet):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{ion}$$

(pl. 0,01 mol/dm³ Zn²⁺)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Zn^{2+}]$$

a folyamatban az elektronszám változás $n = 2$.

$$E = -0,76 + \frac{R * 298}{2 * 96500} \ln[0,01]$$

Tíztes alapú logaritmusra átvérve $2,3 * R * 298/96500 = 0,059$

$$E = - 0,76 + \frac{0,059}{2} \lg[0,01] = - 0,819 \text{ volt}$$

Egy tetszőleges galvánelem cellafeszültsége:

A Nernst-egyenlet alapján kiszámítjuk a félcellareakciók potenciálját, és azt egyesítjük.

Elektromotoros erő (e.m.e.):

Az a cellafeszültség, amely reverzibilis elektródreakciónál árammentes állapotban mérhető.

Galvánelem keletkezik, ha eltérő:

- a két fém anyagi minősége,
- a hőmérséklet,
- a koncentráció.

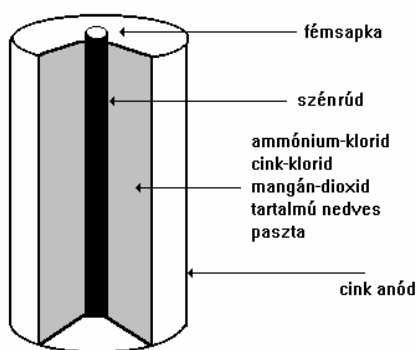
A koncentrációs elem:

Koncentrációs elem keletkezik, ha ugyan az a fém két, saját ionjait különböző koncentrációban tartalmazó elektrolitba merül. A Nernst egyenlet alapján a töményebb oldatban lévő elektród potenciálja lesz nagyobb, azaz lesz a pozitívabb, tehát a töményebb oldatban lévő elektródon fog a redukció (a fémkiválás) lejátszódni. A negatívabb, kisebb potenciálú félcellareakció oxidációs irányba fog végbemenni.

Tehát a koncentrációs elembe a töményebb oldat (a fémkiválás miatt) hígul, a hígabb oldat (a fémoldódás miatt) töményedik, előbb-utóbb a koncentrációk kiegyenlítődnek, a potenciálkülönbség nullává válik

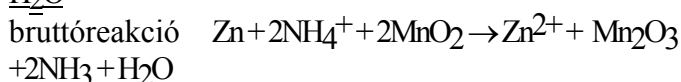
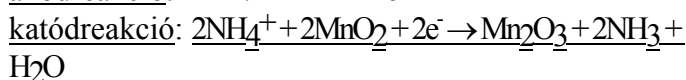
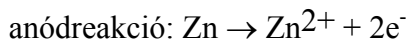
A gyakorlatban használatos galvánelemek

Szárzelem



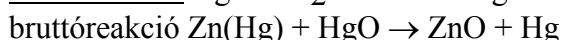
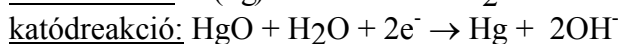
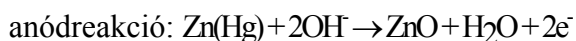
4.1.3. ábra Szárzelem

A közönséges szárzelem (4.1.3. ábra) anódja cink, katódja szénrúdra sajtolt mangán-dioxid, ammónium-klorid és cink-klorid tartalmú keményítővel gélesztett vizes paszta. A szénrúdnak csak áramgyűjtő szerepe van.

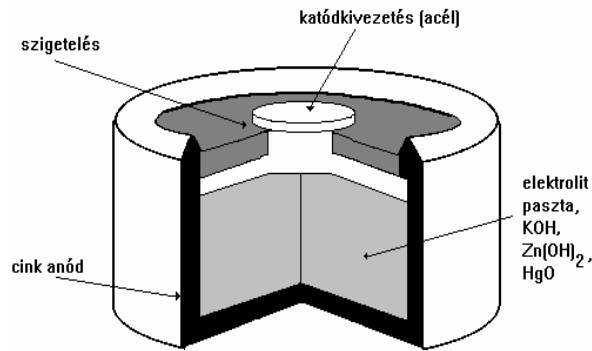


Higany cella

A saválló acéllal borított cella anódja higannyal amalgámzott cink, amely erősen bázikus, cink-oxidot és higany(II)-oxidot tartalmazó vizes pasztával érintkezik (4.1.4. ábra). A katód kivezetés szerepét acélból készült áramgyűjtő játssza.



Miután a reakciótermékek csak szilárd anyagok, így az elektrolit koncentrációja és a cellafeszültség is állandó marad. Ideális elem szívritmus szabályozókban, hallókészülékekben és karórákban. A kimerült, nem megfelelően gyűjtött elemek higanytartalmuk miatt jelentősen veszélyeztethetik a környezetet.



4.1.4. ábra. Higanycella belső részlete

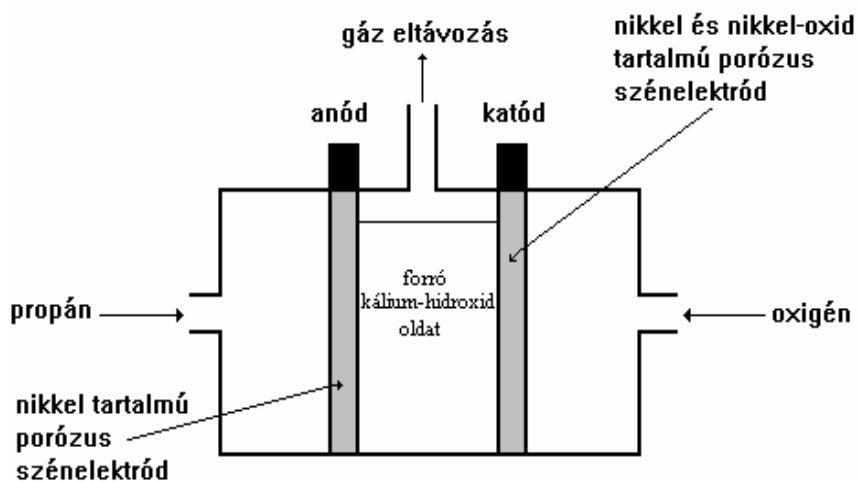
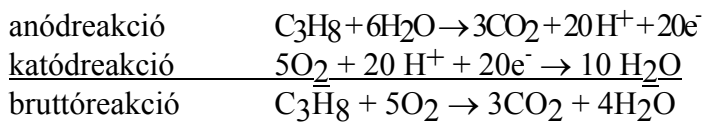
Tüzelőanyagcella

A fosszilis tüzelőanyagok elégetésével a hőt kb. 40%-os hatásfokkal tudjuk elektromos árammá alakítani.

A tüzelőanyagcellák esetében a kémiai energia kb. 70%-os hatásfokkal alakítható át villamos energiává.

A cella üzemanyaga valamilyen éghető gáz pl. hidrogén, metán, etán, propán, stb. és oxigén.

Elektrolitként pl. forró KOH oldatot használnak.



4.1.5. ábra Tüzelőanyagcella

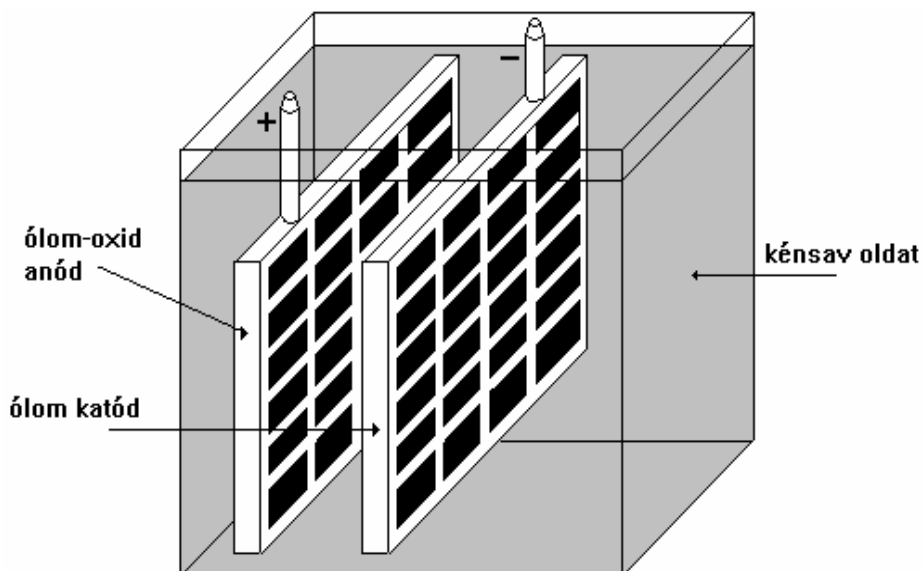
Akkumulátorok (szekunder áramforrások):

Az akkumulátorok létrehozásának feltételei:

- megfordítható kémiai folyamat
- a kiinduló anyag és a termék szilárd
- azonos elektrolit
- nagy e.m.e.
- kis belső ellenállás
- nagy kapacitás
- kis tömeg
- könnyű kezelhetőség

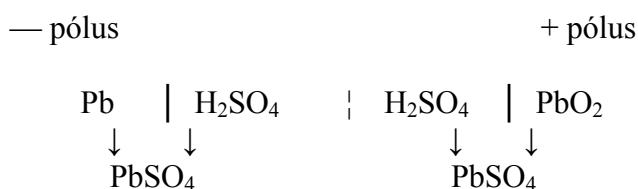
Kénsavas ólomakkumulátor

Negatív pólusa ólom, pozitív pólusa ólom hordozó keretbe sajtolt ólom-dioxid, az elektrolit kénsav vizes oldata.

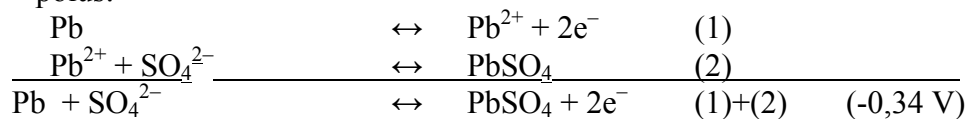


4.1.5. ábra A kénsavas ólomakkumulátor

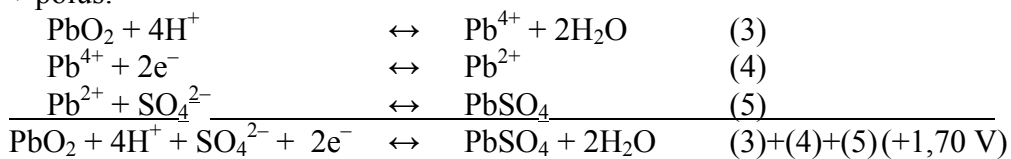
A lejátszódó kémiai reakciók:



– pólus:



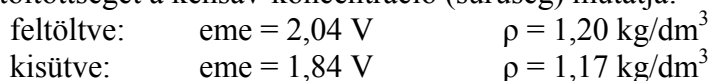
+ pólus:



összegezve (1)+(2)+(3)+(4)+(5):



A feltöltöttséget a kénsav-koncentráció (sűrűség) mutatja:



a sűrűség areométerrel mérhető

Készítés: ólomrácsra pépes ólom, nagy belső felület
negatív pólus: levegőtől elzárt szárítás
pozitív pólus: oxigénes szárítás
25-30 %-os kénsav, a legjobb vezető
összekapcsolás telepekké

Töltés: 10 órán keresztül, az Ah kapacitás 0,1-szeresének megfelelő áramerősséggel
azt követően 10 óráig 1A-nál kisebb áramerősséggel (csepptöltés)

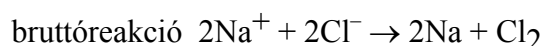
Elhasználódás: a PbSO_4 térfogata nagyobb, ha kisütve tároljuk, lepattogzik, a cella alján
összegyűlve zárlatot okoz

Elektrolízis

A galvánelemekben egy spontán kémiai reakció termel elektromos áramot, az elektrolíziskor az áramot használjuk fel arra, hogy egy nem spontán reakciót hajtsunk végre.

Nátrium-klorid olvadék elektrolízise

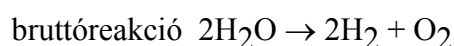
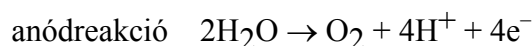
A nátrium-klorid olvadékának elektrolízise



A reakció egy nátrium-klór galvácella fordítottjának tekinthető.

Víz elektrolízise

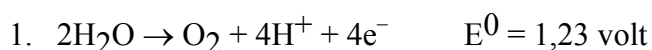
A tiszta desztillált víz nem ionvezető, mivel az ionkoncentrációk nagyon kicsik $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$. Az oldatot pl. kénsavval megsavanyítva:



A reakció egy hidrogénnel működő tüzelőanyagcella reakciójának a fordítottja.

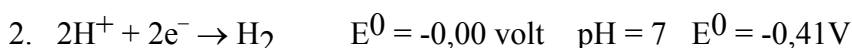
Vizes nátrium-klorid oldat elektrolízise

A vizes nátrium-klorid oldat elektrolízise összetettebb az előző példákhoz képest, mivel most két lehetséges anódos reakció valósulhat meg :



Elektrolíziskor két lehetséges reakció közül termodinamikai szempontból a kisebb szabadentalpiaváltozással járó reakció valósul meg, azaz a lehetséges félcellareakciók közül az abszolút értékben kisebb potenciálú. Ennek alapján oxigénfejlődést várnánk az anódon, azonban a tapasztalat azt mutatja, hogy klórgáz képződik. Számos esetben tapasztaljuk, hogy bizonyos elektródreakciók a körülményektől függően (koncentráció, elektród anyagi minősége, stb.) abszolút értékben a vártnál nagyobb potenciálon játszódhatnak le. Ezt a többletpotenciált *túlfeszültségnek* nevezzük. A jelenséget pontosan úgy fogalmazhatjuk meg, hogy az oxigén leválási túlfeszültsége miatt klórgáz fog fejlődni.

A lehetséges katódos reakciók száma kettő:



Az 1. reakció a nagy negatív potenciál miatt nem játszódik le. Létezik ennél kisebb energia-befektetéssel megvalósítható reakció is, a 2-es. Amennyiben a katódos elektródot higanyból készítjük, az 1. reakció valósul meg, mivel a hidrogénionok higanyon csak nagy túlfeszültséggel tudnak leválni.

Az elektrolízis termékeinek mennyiségi meghatározása

Michael Faraday 1894-ben mutatta ki, hogy az elektrolizáló cella elektródján reagáló anyagok mennyisége egyenesen arányos a cellán átfolyó elektromos töltések mennyiségével. Az elektrokémia mennyiségi egysége a faraday. Ez a mennyiség egyenértéktömegnyi anyagot redukál a katódon, és oxidál az anódon.

$$\text{egyenértéktömeg} = \text{moltömeg} / \text{töltésszám}$$

A Faraday konstans $F = 96487 \text{ coulomb} \cdot \text{mol}^{-1}$, amely megfelel 1 mol azaz $6,0 \cdot 10^{23}$ darab elektron töltésének. Egy faraday töltés (26,8 Aó) hatására egyenértéktömegű anyag redukálódik vagy oxidálódik a megfelelő elektródon.

4.2. ELEKTROKÉMIAI KORRÓZIÓ

Korrózióknak nevezzük valamely szerkezeti anyag (fém, műanyag, beton) felületéről a környezettel való érintkezés hatására kiinduló, számunkra kedvezőtlen elváltozást. A korrózió a természetben negatív szabadentalpia változással járó, tehát önmagától végbemenő folyamat. Ezt a szerkezeti anyag felhasználók számára káros folyamatot teljesen nem lehet megszüntetni, csak a sebességét csökkenteni. Ehhez azonban feltétlenül szükséges, hogy a korróziós folyamatok lényegét megértsük.

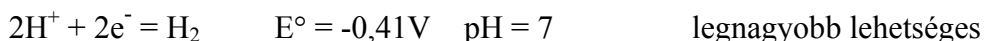
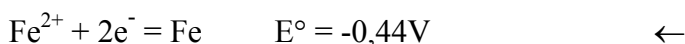
A fémek korróziója általában elektrokémiai okból következik be. Minden elektrokémiai korrózió valamilyen nemkívánatos galvánelem képződéséből származik. Amennyiben galvánelemet akarunk készíteni, igyekszünk a lehető legkedvezőbb körülményeket kialakítani a minél nagyobb galvánfeszültség és áramsűrűség elérése céljából. A galvánelem- és akkumulátor-gyártástól eltekintve, minden technológia kialakításánál és fém alkatrészeket tartalmazó termékek gyártásánál kötelező megvizsgálni, hogy a technológiai berendezésekben és a termékeken a környezettel való kölcsönhatások során nem alakulhatnak-e ki mikro-, vagy makro -galvánelemek.

Elektrokémiai korrózió megítélése a potenciál táblázat alapján

Vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a réz és vas érintkezik egymással csapvízben. A félcella reakció potenciáljait összehasonlítva



megállapítható, hogy a vasnak kellene oxidálódni, ionos formában oldódni, azaz korródálódni. Az anódos folyamat az oxidáció azonban nem mehet végbe katódos folyamat, azaz redukció nélkül. A csapvízben nincsenek rézionok, amelyek fém rézzé alakulva az anódfolyamat során felszabaduló elektronokat fel tudnák venni. A korrózió mégis gyors lefolyású lesz. Mi lehet a katódfolyamat?



A csapvízben a hidrogénionok és az oldott oxigén is elektronfelvétellel meg tudná valósítani a katódfolyamatot. A potenciál viszonyok szerint azonban a réz is oldatba mehetne, mégis a vas fog korróziós károsodást szenvedni.

Termodinamikai szempontból mindig az a folyamat fog végbemenni, amelynél a szabadentalpia változás a lehető legnagyobb. Mindig az a két félcella reakció fog önként megvalósulni, amelyek között a legnagyobb a potenciál különbség. Tehát a vas korrózióját, anódos oldódását az oldott oxigén redukciója fogja megvalósítani.

A termodinamikai lehetőség azonban nem mindig jelenti azt, hogy a folyamat valóban végbemegy. Előfordul, hogy valamelyik félcella reakció kinetikailag gátolt. A kinetikailag gátolt folyamat hasznosítására számos példát találhatunk. A potenciál

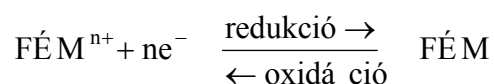
viszonyoknak megfelelően az ónnak savas közegben oldódni kellene, mivel $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$ $E^\circ = -0,14\text{V}$. A biológiai stabilitás miatt általában a savas kémhatású ételkonzerveket mégis ónbevonattal ellátott vaslemezből készült konzervdobozokban forgalmazzák. Az ón azonban stabil, időtálló bevonatot képez, mivel a hidrogénion csak jelentős negatív irányú túlfeszültséggel tud leválni az ón felszínén.

A saválló acélok olyan ötvöző anyagot tartalmaznak, hogy a kialakult ötvözetben a hidrogénion csak túlfeszültséggel tud leválni. Az olcsó saválló acélok azonban csak savállóak, az oldott oxigén már képes redukálódni az acél felszínén és a vas oldatba megy. Sav- és oxigénálló acélok is léteznek. Az ilyen típusú acélok jelentős mennyiségű krómot tartalmaznak ötvözőanyagként. A krómtartalmú ötvözet felszínén kialakuló védő oxidréteg egyaránt gátolja a hidrogénion és az oldott oxigén redukcióját.

A polarizáció értelmezése, polarizációs görbe

A fémes szerkezeti anyagok elektrolitokban várható korróziós tulajdonságainak megismerésére polarizációs vizsgálatokat végeznek.

Valamely fém saját ionjait tartalmazó oldatában határozott potenciálkülönbség alakul ki a fém és a vele érintkező elektrolit között. Ezt a potenciált nevezzük a fém nyugalmi potenciáljának, amely az alábbi dinamikus egyensúlynak tulajdonítható:



A töltésátmenet mindkét irányban azonos sebességgel zajlik. A redukciós irányú töltésátadást katódos áramnak, illetve az oxidációs irányút anódos áramnak nevezzük. Az áramerősséget a folyamatban résztvevő felülettel elosztva áramsűrűséget kapunk, ezért a továbbiakban anódos áramsűrűségről j_a illetve katódos áramsűrűségről j_c beszélünk.

Egyensúly esetén $j_c = j_a = j_0$ ahol j_0 a csereáramsűrűség. Ha a fémen (elektródon) j sűrűségű külső áram folyik,

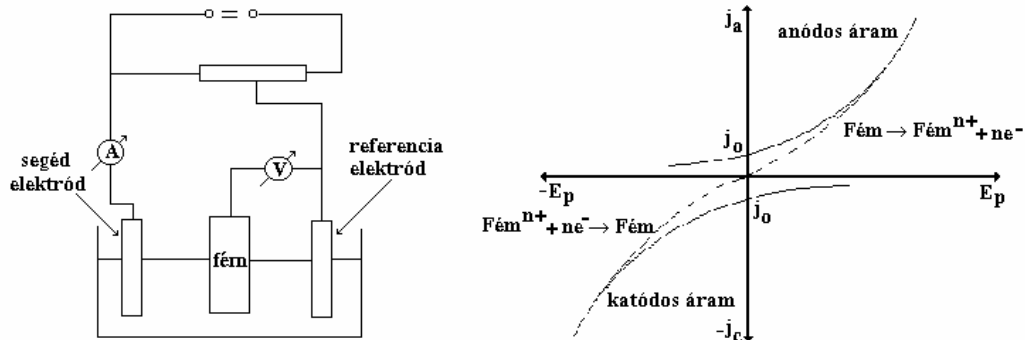
$$j_a \neq j_c \text{ és } j = j_a - j_c$$

azaz a külső áramsűrűség j az anódos és katódos részáramok különbségéből adódik. A mérhető áram megindulása egyirányú kémiai folyamat eredménye (az elektródon folyamatos elektrontöbbletet vagy -hiányt hozunk létre, ezáltal az egyensúly egyik irányú eltolását valósítjuk meg), amely csak úgy érhető el, ha az elektród nyugalmi potenciálját megváltoztatjuk, azaz *polarizáljuk* az elektródot. **A polarizáció az elektródfolyamat következtében beálló új elektródpotenciál és a nyugalmi potenciál különbsége.** Az elektródfolyamat elválaszthatatlan a töltésátadástól, tehát a polarizáció függ az áram erősségétől, illetve az áramsűrűségtől. A polarizáció mértékére jellemző az E_p polarizációs potenciál, amely a nyugalmi elektródpotenciálnak azon megváltozása, ami ahhoz szükséges, hogy az elektródon adott nagyságú áram haladjon át.

$$E_p = f(j)$$

A 4.2.1. ábrán a saját ionjait tartalmazó vizes oldatba merülő fém polarizációs görbéje és a mérőeszköz látható. A görbe felvételekor a polarizációs potenciált a nyugalmi potenciálhoz képest pozitív és negatív irányba változtatjuk, miközben mérjük

az elektródon átfolyó áramot. Az origó a nyugalmi potenciál (ezt választjuk nullának), és az ettől való pozitív illetve negatív irányú eltérés hatását vizsgáljuk az áramsűrűségre.



4.2.1. ábra Fém polarizációs görbéje és a mérőeszköz

Az ábrán szaggatott vonallal a bruttó polarizációs görbe szerepel ($j_{\text{bruttó}} = j_a - j_c$). A polarizációs görbéből megállapíthatjuk, hogy anódos irányú polarizáció esetén a fém oldódik (korrózió), katódos irányú polarizációval pedig korrózióvédelmet lehet megvalósítani (katódos védelem, ld. később).

Ha a polarizációs potenciál kis megváltoztatása nagy áramerősség változással jár, akkor nem gátolt elektródreakció megy végbe, azaz a fém az adott közegben korrózióra nagyon hajlamos. Ha a pozitív irányú polarizáció hatására az áram nem, vagy csak nagyon kis mértékben emelkedik, a fém a vizsgált közegben korrózióálló. Ezzel a módszerrel vizsgálhatók a korróziógátló adalékok, a korróziós inhibitorok hatása is.

Az anódfolyamatot (oxidáció) kísérő katódfolyamatban (redukció) résztvevő anyagot **depolarizátornak** nevezzük.

A túlfeszültség fogalma

A polarizáció másik elnevezése a túlfeszültség (η):

$$\eta = E_j - E_{\text{nyugalmi}}$$

Az E_j a j áramsűrűség eléréséhez szükséges potenciál ($E_j = E_p$). A túlfeszültség úgy értelmezhető, mint az elektródpotenciál nyugalmi értékétől való olyan eltérés, amely ahhoz szükséges, hogy az elektródon j áramsűrűség haladjon át.

A túlfeszültség értelmezéséhez vizsgáljuk meg pl. a hidrogénelektrod standard elektródpotenciálját. A táblázatban szereplő $E^0 = 0,00$ volt csak akkor igaz, ha az elektród platinázott platina, ugyanis csak ezen az elektródon nincs a hidrogén leválásnak túlfeszültsége. Minden más elektródon (pl. vas, alumínium stb.) a hidrogén jelentős túlfeszültséggel válik le. A túlfeszültség mértéke nemcsak a fém anyagi minőségétől, hanem a felület minőségétől is függ. A túlfeszültség oka, hogy esetünkben a

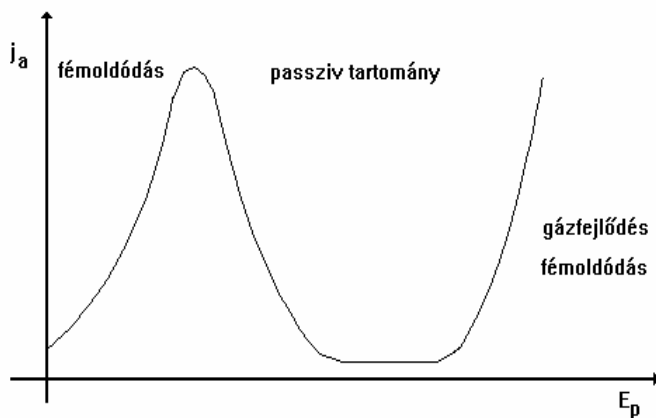
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ látszólag egyszerű folyamat rendkívül összetetten megy végbe, számos egymásutáni részlépés sorozataként. A hidrogénion redukcióját az alábbi egyszerűsített részlépések kísérik:

1. a hidratált H^+ ion transzportja a katód kettősrétegéhez,
2. a H^+ ion beépülése a kettősrétegbe,
3. az ion dehidratációja,
4. a hidrogénion adszorpciója a felületen,
5. elektronátmenet,
6. a hidrogén molekula kialakulása,
7. a H_2 deszorpciója a felületről,
8. a hidrogén diffúziós elszállítása.

A felsorolt lépések további részlépésekre is bonthatók. Ha bármelyik részlépés aktiválási energiája valamely okból túlságosan megnövekszik, ezt csak polarizációval tudjuk legyőzni.

Fémek passzíválása anódos polarizációval

Ha egy fémet elektrolit oldatban anódnak kapcsolunk, akkor a fém oldódása azon a potenciálon indul meg, amely egyenlő, illetve kevéssel pozitívabb a fém nyugalmi elektródpotenciáljánál az illető oldatban. Pozitív irányú polarizáció esetén a fém oldódási sebessége egyre gyorsabb lesz. Előfordulhat azonban, hogy a fém elég pozitív potenciálon ismét lassabban, kisebb áramsűrűséggel oldódik pl. vas, nikkel, króm, réz, alumínium (2. ábra).



4.2.2. ábra. Passzíválódásra hajlamos fém anódos polarizációs görbéje

A passzív tartományban egy nem pórusos elektronvezető felületi réteg (kb. 10 nm vastag), oxid vagy só kialakulása figyelhető meg, amelynek korrózióvédő hatása csak nagyobb polarizációs potenciálokra szűnik meg.

Nagy pozitív irányú polarizáció esetén az eddig védő hatást kifejtő elektronvezető felszínén megindul a hidroxidionok oxidációja, amelyet oxigén fejlődés kísér.

Az elektrokémiai korrózió értelmezése

A fémek és az ötvözetek korróziója vizes közegben mindig elektrokémiai folyamat, amelynek alapvető lépése a

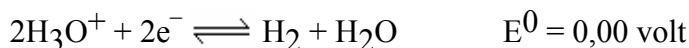


spontán fémoldódási reakció, anódos oxidáció. Ez a reakció azonban önállóan nem tud végbemenni, kell egy redukciós folyamat, amelynek során a fém által leadott elektronok felhasználódnak. A redukciós folyamat csak akkor tud összekapcsolódni a fémoldódás folyamatával, ha a redukciós folyamat egyensúlyi potenciálja pozitívabb a szóbanforgó

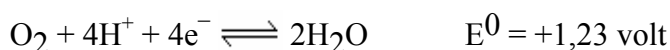
fém egyensúlyi potenciáljánál. A fém oldódását lehetővé tevő redukciós folyamatot megvalósító anyagokat katódos depolarizátoroknak nevezzük.

A mérnöki gyakorlatban az esetek többségében három, a korróziót elősegítő katódos depolarizációs folyamattal kell számolni:

1. a víz savtartalmából adódó hidrogénion redukciója



2. a víz oldott oxigéntartalmának redukciója



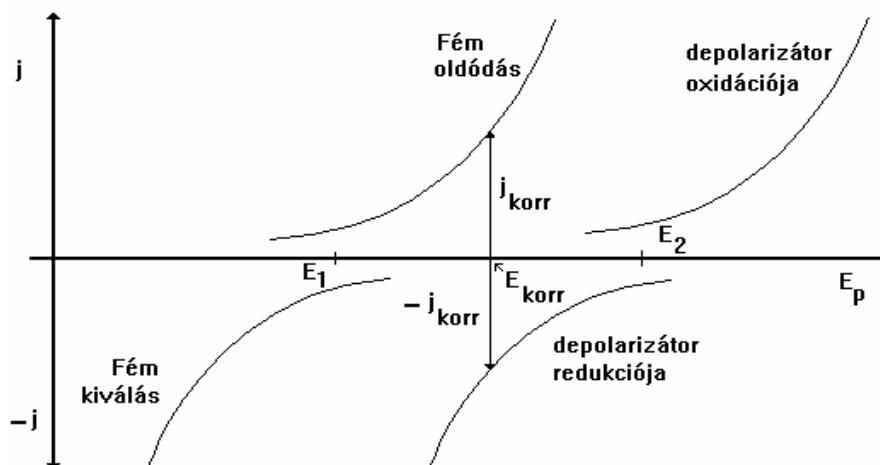
pH=7 esetén mindkét folyamat potenciálja $E^0 = 0,81 \text{ volt}$

3. a víz szabad klórtartalmának (vízművek, uszoda) redukciója



A korróziós potenciál és a korróziós áram

Az elektrokémiai korróziós folyamatot szemlélteti a 3. ábra. Az ábrán egy fém és egy nála pozitívabb egyensúlyi potenciálú depolarizátor (pl. H^+ ion vagy oldott O_2) polarizációs görbéit rajzoltuk fel. E_1 a fém, E_2 a depolarizátor egyensúlyi potenciálja. Vizes oldatban bármely fém felületén kialakul ez az állapot, a felületi inhomogenitások miatt.



4.2.3. ábra. Fémkorrózió anódos és katódos folyamatainak polarizációs görbéi

A két különböző potenciálú hely közötti fémes összeköttetés miatt a fém potenciálja E_{korr} korróziós potenciálra változik. Ez a potenciál azzal az állapottal lesz egyenlő, amikor a fém oldódásából származó áramsűrűség értéke megegyezik a depolarizátor redukciós áramsűrűségével, $|j_{\text{korr}}| = |-j_{\text{korr}}|$. Az ábrából megállapítható, hogy ha E_2 pl. a hidrogénleválás egyensúlyi potenciálja az adott fémen, akkor ha polírozással vagy megfelelő ötvözet bevitelével a hidrogénleválás már meglévő túlfeszültségét tovább növeljük negatív irányba (E_2 közelebb kerül E_1 -hez), a j_{korr} korróziós áramsűrűség is kisebb lesz. Megfelelő nagyságú túlfeszültség esetén meg is szűnik. Kerülni kell viszont az olyan szennyezők bevitelét, amelyeknél a hidrogén leválásának kis túlfeszültsége van.

Megfelelő korróziós inhibitor esetén vagy a fém oldódására (anódos inhibitor), vagy a depolarizátor redukciónak (katódos inhibitor) jellemző áramsűrűség görbe lapul rá az x tengelyre. Mindkét esetben a korróziós potenciál csak olyan értéket tud felvenni, amelynél a $|j_{\text{korr}}|$ korróziós áramsűrűség jóval kisebb lesz.

Elektrokémiai korrózió feltételei

Az eddig elmondottak alapján elektrokémiai korrózió szükséges és együttesen elégséges feltételeit a következőképpen foglalhatjuk össze.

1. Létezzen két különböző potenciálú hely egymással fémes összeköttetésben.

A két különböző potenciálú hely létrejöhet két egymástól eltérő anyagi minőségű fém érintkezésekor. Az eltérő anyagi minőség nem csak pl. vasat és cinket jelenthet, hanem jelentheti ugyanazon fém eltérő rácsszerkezetét (pl. hajlítás), eltérő ötvözetét, eltérő hőmérsékletét is. Egy azonos minőségű és szerkezetű fém felszínén úgy is kialakulhat potenciálkülönbség, ha a fémmel érintkező oldatban koncentrációkülönbség alakul ki valamely oldott anyag szempontjából.

2. Az egymással fémes összeköttetésben lévő eltérő potenciálú helyek elektroliton keresztül is kapcsolódnak egymással.

Ez a második szükséges feltétel azt jelenti, hogy az elektrokémiai korrózióhoz szükség van egy ionokat tartalmazó, ionok vándorlását lehetővé tevő közegre, amely általában sók, savak vagy lúgok vizes oldata.

3. Az elektrolitban kell lenni olyan anyagnak, amely a fém ionos formában történő oldódásakor a visszamaradt elektronokat fel tudja venni.

Ezeket az anyagokat depolarizátoroknak nevezzük és a gyakorlatban három anyag viselkedhet depolarizátorként: a vízben oldott oxigén, hidrogénion és a klór.

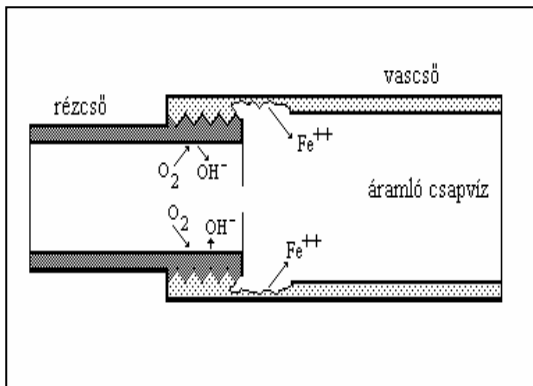
Elektrokémiai korrózió kizárólag csak az említett három szükséges feltétel egyidejű megléte esetén valósul meg, az alábbi egyszerűsített séma szerint. A két különböző potenciálú hely közül a negatívabb anódosan viselkedik, ezen a helyen oxidáció játszódik le, a fém ionosan oldódik:



Az anódfolyamat csak akkor folytatódhat, ha létezik egy katódfolyamat, amelyben egy anyag a felszabadult elektronok felvételére képes, azaz redukálódni tud. A leggyakoribb anódfolyamatok: az oldott oxigén, a hidrogénionok vagy a klór redukciónak.

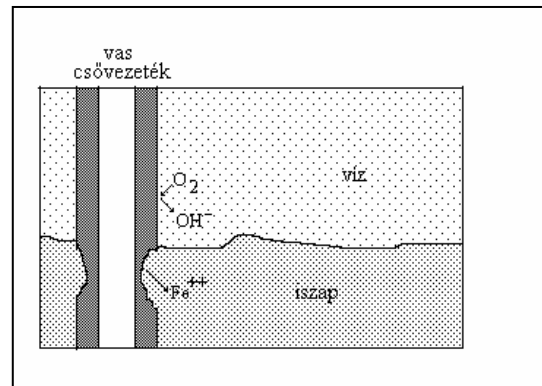
A második feltételben szereplő elektrolit biztosítja a keletkező ionok képződését és vándorlását.

A következőkben, a 4.2.4. ábrán néhány leggyakrabban előforduló korróziós folyamatban követhetjük nyomon az említett feltételek teljesülését, amelyek közül néhányat részletesebben is ismertetünk.



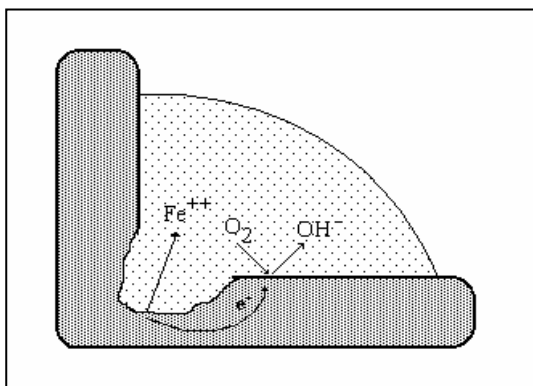
4.2.4.a ábra

Két különböző anyagi minőségű fém csatlakozásakor oxigéntartalmú vízzel való érintkezéskor a negatívabb potenciálú korrodálódik. Központifűtés szerelésekor ugyan rézcső csatlakozik például alumínium radiátorhoz, de ha a vízkör zárt és az oldott oxigén elhasználódása után az oxigén utánpótlása nem lehetséges, a korrózió leáll.



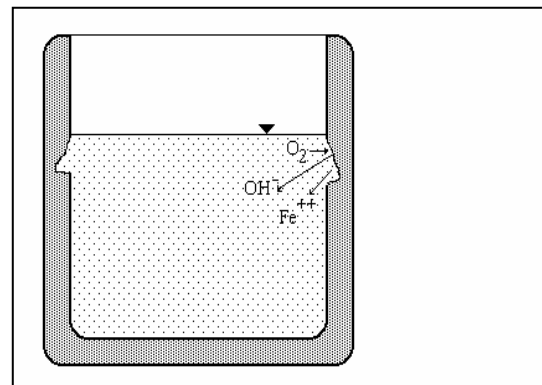
4.2.4.c ábra

Részben iszapba ágyazódott szigeteletlen vas csővezeték felszínén koncentrációs elem alakul ki, mivel a vizes iszap oxigénkoncentrációja kisebb, mint a fölötte elhelyezkedő vízrétegé. Hasonló korróziós folyamat játszódik le iszapot és vizes fázist is tartalmazó fémtartályok belső felületén is.



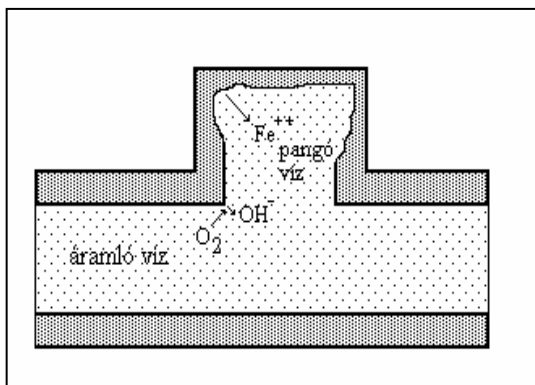
4.2.4.b ábra

Fémszerkezeti elemek hajlításakor a fém rácsszerkezete torzul. A torzult rész mindig negatívabb potenciálú a nem torzult részhez. Oldott oxigént vagy más redukálható anyagot pl. hidrogéniont tartalmazó oldatokban a korróziós folyamat megindul.



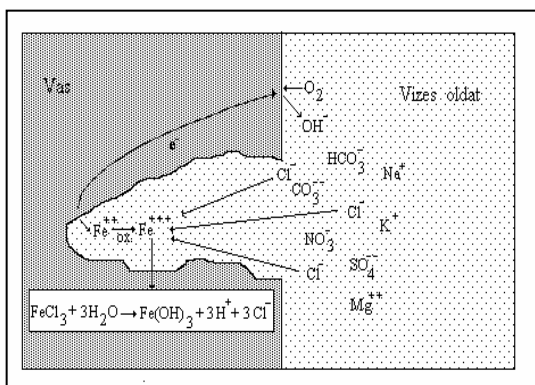
4.2.4.d ábra

Nyitott vastartályokban tárolt vizes oldatok esetén a vízfelszíntől lefelé haladva az oxigénkoncentráció csökken így potenciálkülönbség alakul ki. A korróziós károsodás a vízvonal alatt jelentkezik. A vízben lévő hajtótestek, vascölöpök korróziója is erre a jelesre vezethető vissza.



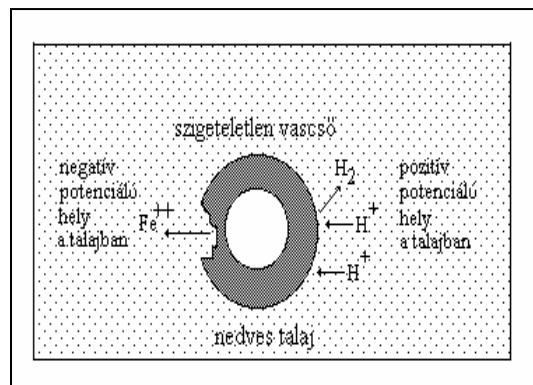
4.2.4.e ábra

Vízvezetékek vak ágainál a pangó víz általában oxigénhiányos az áramló vízhez képest. Az oxigénhiány gyakran valamilyen élő szervezet, pl. alga megjelenése miatt következik be. A fém oldódása az álló vízzel érintkező felületeken indul meg.



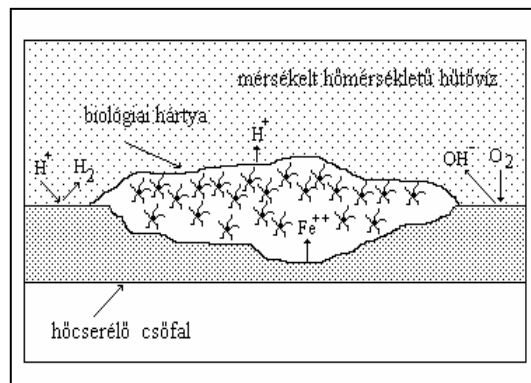
4.2.4.f ábra

A kloridionok semleges pH-jú vizes oldatokban veszélyes lyukkorróziót indítanak el. A résben keletkező oxigénhiány miatt a vas oldódik. Semleges kémhatású oldatban a kloridionok a résbe vándorolnak. A hidroxidion ugyan mozgékonyabb, de a semleges kémhatás miatt koncentrációja nagyon kicsi. A vízben található anionok közül a kisméretű kloridion lényegesen mozgékonyabb, mint a nagyobb méretű szulfát-, nitrát-, karbonátionok. A képződő vas(III)-klorid hidrolizál és hidrogénion szabadul fel, amely a korróziós folyamatot felgyorsítja.



4.2.4.g ábra

A földbe fektetett szigetetlen fémcsővezetékek a kóbor áram hatására nagyon gyorsan korrodálódnak. A negatív potenciálú hely felé mozgó hidrogénionok az útjukba kerülő fémből elektront vesznek fel és leválnak. A szükséges elektronokat a fém negatív potenciálú hely felőli oldalán ionos formában oldatba menő fémionok szolgáltatják.

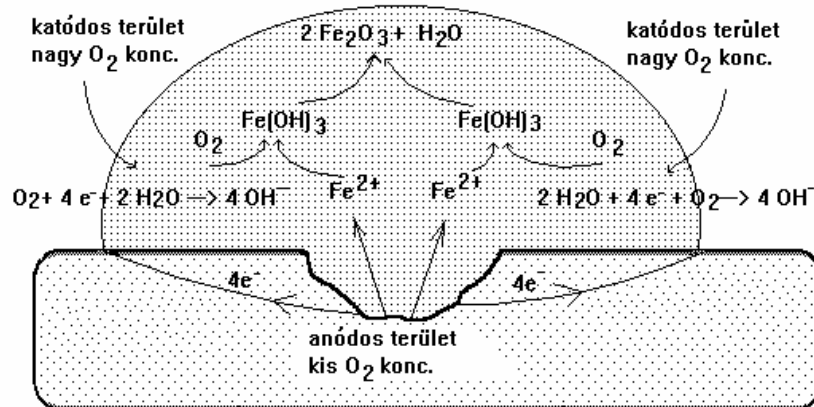


4.2.4.h ábra

A fém felületén megtapadó biológiai telep fém felőli oldalán oxigénhiány alakul ki. és itt megindul a vas oldódása. Számos mikroorganizmus életműködése során hidrogéniont is képes termelni, amely fokozza a korrózió sebességét.

A víz oldott oxigéntartalma által okozott korrózió, rozsdaréteg kialakulása

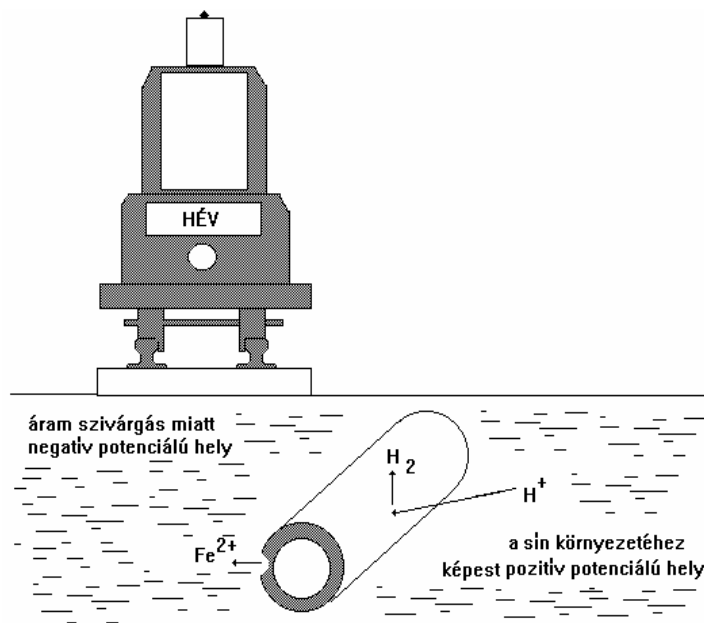
A vas korróziójának legszembetűnőbb jelensége a rozsdá megjelenése. A rozsdá kialakulásának folyamatát tekinthetjük meg a 4.2.5. ábrán.



4.2.5. ábra. Rozsdaképződés folyamata vas felszínén

A vízcsepp levegővel érintkező részén az oxigén lassú diffúziója miatt az oxigénkoncentráció sokkal nagyobb lesz, mint a vízcsepp belsejében. A koncentrációkülönbség miatt kialakuló potenciálkülönbség a vas oldódásával egyenlítődik ki, miközben az oldott oxigénből hidroxidion lesz. A oldatba lépő vas(II)-iont az oldott oxigén vas(III)-ionná oxidálja, amely hidrolizál és vas(III)-hidroxid válik ki. A beszáradó vízcseppben a vas(III)-hidroxid lassan különböző víztartalmú vasoxi-hidroxidokká alakul át. Az oxidációs termékek térfogata nagyobb a vasénál, így a korrózió zárt helyen jelentős deformációt is okozhat.

A kóboráram okozta korrózió



4.2.6. ábra. Villamossinek közelében kialakuló kóboráram hatása szigetetlen fémtárgyakra

A nem megfelelő szigetelés következtében, az ellenőrizetlenül a talajban folyó áram potenciális veszélyt jelent a földbe fektetett, fémből készült csővezetékekre, tartályokra stb. Ismeretes, hogy első és másodrendű vezető határfelületén keresztül folyó áram esetén anyagátalakulás történik. A talajból a szigetetlen fémtárgyba való árambelépéskor anyagvesztéssel járó átalakulás nem történik, de az áramkilépés helyén a fém oldódni kezd (4.2.6. ábra).

Biológiai korrózió

A biológiai korrózió tulajdonképpen biológiai folyamat által előidézett elektrokémiai korrózió. A biológiai eredetű anyagok aktív és passzív korróziót is okozhatnak, de a két folyamat gyakran nem választható szét. Az aktív korrózió során bizonyos organizmusok anyagcseretermékei az elektrokémiai korrózióban szerepet játszó paramétereket változtatják meg, mint pl. a pH, felület, elektród polarizáció, áramlás, oxigénkoncentráció és az elektrolit vezetőképessége.

A passzív biokorróziónál az élő vagy elhalt szervesanyag-tartalmú anyaglerakódás csak annyiban segíti elő a korróziót, mint akármely más szervesanyag lerakódás, pl. a vízkő. A fém károsodása a réteg alatti és feletti vízréteg között kialakuló oxigénkoncentráció különbségéből adódik.

Biokorróziós folyamatokat indíthatnak el a szulfátredukáló, savképző, fémleválasztó baktériumok és nyálkaképzők.

Kémiai korrózió

Ebben a folyamatban az oxidáció és redukció térben nincs elkülönülve és elektrolit jelenléte sem szükséges.

Kémiai korrózió például a revésedés. A vas felületén oxidációkor 570 °C felett háromrétegű réteg keletkezik FeO, Fe₃O₄ és Fe₂O₃ összetétellel. 570 °C alatti hőmérsékleten a FeO instabil, ilyenkor a keletkező réteg Fe₃O₄-ből és Fe₂O₃-ból áll.

A vanádium-tartalmú tüzelőolajok okozta katasztrófális sebességű korrózió szintén kémiai jellegű. A folyamat első részében a lánggal, a füstgázzal érintkező felületen védő fémoxid réteg alakul ki, amely a további vastagság-csökkenést meggátolja. A tüzelőolajban mindig jelenlévő nátrium-tartalom nátrium-oxid formájában jelenik meg az égőtérben, amely a nemkívánatos vanádium-pentoxiddal alacsony hőmérsékleten olvadó vegyületet képez. Az olvadék leoldja a védő oxidréteget és így szabaddá teszi a felületet a további oxidáció számára.

Korrózióvédelem

A korrózió elleni védőeljárásokat több megfontolás alapján osztályozhatjuk. Ilyen lehet a védőanyag kémiai természete (szerves, szervesetlen, fémes, nemfémes), vagy az eljárás technológiája (kémiai, elektrokémiai stb.). A védőeljárás jellege szerint beszélhetünk konstrukciós, passzív, aktív és komplex korrózióvédelemről.

Konstruációs korrózióvédelem

Konstruációs korrózióvédelemnél a szerkezeti anyag helyes megválasztásával csökkenthetjük a korrózió okozta károkat. Az ötvözött (KO jelű) ferrites acélok korrózióállóság szempontjából lényegesen jobbak, mint az ötvözetlen termékek. Az ötvözéssel elősegíthetjük egy tömör felületi védő oxidréteg kialakulását, vagy olyan fémfelszínt hozunk létre, amelyen pl. a hidrogénion nem tud hidrogénné átalakulni (saválló acélok). A saválló acélok azonban gyakran csak a savnak állnak ellen, a vízben oldott oxigén már megtámadhatja a felületet.

Nem célszerű két egymástól nagyon eltérő potenciálkülönbségű fémeket összeépíteni, különösen nedves környezetben. Az, hogy ilyen esetben melyik fém fog várhatóan korrodálódni eldönthető a fémek elektrokémiai standard potenciáljaiból (ld. 4.1.2. táblázat).

A táblázatól tetszőlegesen kiválasztott egymással fémesen érintkező két anyag közül az fog korrodálódni egy elektrolitban, amelyik negatívabb potenciállal rendelkezik. Ebből az a következtetés is levonható, hogy az oldott oxigén az aranyon kívül minden fémre, a hidrogénion csak a nálánál negatívabb potenciálú anyagokra veszélyes. A táblázat azonban csak az úgynevezett termodinamikai lehetőséget adja meg. Az ónnak a táblázat szerint korrodálódni kellene savban, de ez mégsem történik meg, mert a hidrogénion leválása az ón felszínén kinetikailag gátolt. Nem jó a táblázat ötvözetekre sem, ilyenkor a **galvánpotenciál** nyújt közelítő tájékoztatást (4.2.1. táblázat).

Galvánpotenciálnak nevezzük azt a potenciált, amelyet tetszőleges oldatba merülő, tetszőleges fém vagy ötvözet és adott referenciaelektród (hidrogén- vagy kalomel elektród) között mérünk valamely hőmérsékleten.

4.2.1. táblázat. Galvánpotenciál táblázat

Fém neve	Hidrogénre vonatkoztatott potenciálkülönbség, V	
	vizes elektrolitban*	mesterséges tengervíz elektrolitban**
Ötvözetlen alumínium	-0,169	-0,667
Mg vagy Si-mal ötvözött alumínium	+0,155...-0,124 +155...-124	-0,780
Al (anódosan oxidált)	szigetelt felület	szigetelt felület
Al (krómátozott)	szigetelt felület	szigetelt felület
Alpakka	+0,161	-0,1
Arany	+0,306	+0,234
Cink és ötvözetei	-0,807...-0,287	-0,284...-0,806
Ezüst	+0,194	+0,149
Ezüstforrasz	+0,152	----
Kadmium	-0,574	+0,519
Króm és krómnikkel acélok	-0,84	-0,45

Magnézium	-0,146	-0,16
Nikkel	+0,118	+0,46
Ólom	-0,283	-0,259
Ón	-0,275	-0,809
Ón-ólom forrasz	+0,156	-0,15
Ón-bronz Sn BzO	+0,15	---
Öntöttvas és szénacél	-0,389	-0,307
Réz	+0,14	-0,1
Sárgaréz Sr 63	+0,117	+0,13

* Vizes elektroliton 6,0 pH-jú levegővel telített ftaláttal puffertolt 1 atm nyomású +25 °C hőmérsékletű oldatot értünk.

** A mesterséges tengervíz 7,5 pH-jú, +25 °C hőmérsékletű, 1 atm nyomású, MSZ 8888/10 szerinti oldatot jelent.

A csapvíz sótartalmánál fogva elektrolit, és oldott oxigént is tartalmaz. Ha a csapvizet rézcsövekben kívánjuk szállítani, a rézcsövet összekötő idomokat csak olyan anyaggal szabad forrasztani, amelynek potenciálja nagyon közel áll a rézéhez. A 4.2.1. táblázat alapján az ezüst forrasz és az ón-ólom forrasz kielégíti a kis potenciálkülönbséget előíró követelményt.

A fém élettartama szempontjából igen jelentős a mm/év-ben kifejezett korróziósebesség. Ebből következik, hogy két különböző potenciálú fém összeépítésekor lehetőleg a várhatóan anódként viselkedő fém (oldódó) legyen a nagyobb felületű. Azt, hogy két fém közül melyik fém viselkedik anódosan, azaz melyik fog korrodálódni egy adott közegben fémes érintkezéskor, egy voltmérő segítségével könnyen eldönthető. Az egymástól elválasztott két fém adott közegben mért potenciálkülönbségének a nagyságából a korrózió hajtóerejére, az előjelből a korrodálódó fémre következtethetünk. Mindig az a fém fog károsodni, amelyik a másikhoz képest negatívabb potenciálú. A mért korróziós áramból és a felületből számítással egy becsült korróziós sebességet határozhatunk meg. Korrózióállónak nevezhetjük a fémeket, ha a korróziósebesség 0,11 mm/év-nél kisebb.

Korrózióvédelem bevonatokkal (passzív védelem)

Passzív korrózióvédelemről akkor beszélünk, amikor bevonatokkal akadályozzák meg a szerkezeti anyag érintkezését a korróziós közeggel.

Számos bevonat ismeretes erre a célra, de bármelyik eljárást is alkalmazzuk, ez csak akkor lesz hatékony és tartós, ha megfelelő minőségű felületelőkészítést végzünk. Ennek lényege, hogy a felületről eltávolítsuk az olaj, zsír, festék maradványokat, korróziós termékeket, azaz fémtiszta felületet nyerjünk. Az acél felületek tisztasági fokozatát (a legtisztább) K0-tól K4-ig jelöljük.

Felületelőkészítő módszerek

Zsírtalanítás: történhet szerves oldószerrel (pl. lakkbenzin), mosószertartalmú melegvizes oldatokkal, vagy leégetéssel, gőzborotvával.

Oxidmentesítés: a rozsda, illetve reve eltávolításának művelete. Kézi drótkefével csak K3-as, gépi drótkefével K2-K3-as, gépi csiszolással K0-K2-es, szemcseszórással K0-K1-es tisztasági fokozatú felület érhető el.

Vegyszeres oxidmentesítés: a vegyszeres vagy kémiai oxidmentesítési módszerek közül legrégebbi a savas pácolás. Lúgos pácolást főleg alumínium és színesfémek feldolgozásakor használnak. Lényeges, hogy a pácolási művelet befejezése után a páclevet azonnal el kell távolítani és a felületvédelmet meg kell kezdeni.

Foszforsavas kezelésnél a felületen lévő rozsdát vízben nem oldható vas-foszfáttá alakítjuk át.

Fémes bevonatok kialakítása

Galvanizálás (horganyzás, kadmiumozás, krómozás, nikkelezés): a galvanizálás lényege az, hogy valamely fém (általában acél) felületére egyenáram segítségével 25-200 mikron vastagságú, korrózióállóbb, esztétikus fémréteget választunk le.

Fémszórás: a megolvadt fém (cinket vagy alumíniumot) sűrített inert gázzal apró cseppekre porlasztják, majd a finom olvadt fémrészeket nagy sebességgel a bevonandó tárggyal ütköztetik. A fémszemcse a felületen megtapad, esetleg össze is ömlik. Repülés közben erősen hűl és oxidálódik. Ezért a kialakult réteg porózus és oxidos, amelyet paraffinnal, bitumennel vagy műgyantával telítenek. A rétegvastagság 50-200 µm.

Tüzi fémbevonás: a tüzi mártó eljárások (horganyzás, ónozás, ólmozás) lényege, hogy a védendő fémtárgyat fémolvadékba mártják, amikor a bevonó és az alapfém között diffúzió révén ötvöződés következik be. A tárgy felületén a fémolvadékból való kiemeléskor az alapfémhez ötvözőréteggel kötött fémbevonat alakul ki. Rétegvastagság: 25-200 µm.

Termodiffúziós fémbevonás: az eljárás lényege, hogy a fémtárgyat a diffundálásra szánt fémpor és adalékanyagok keverékébe ágyazzák és ott meghatározott hőmérsékleten és adott ideig tartják. Ezen idő alatt felületi ötvöződés játszódik le 100-300 µm mélységben. A kialakult ötvözet korrózióállósága lényegesen jobb, mint az alapfémé. Általában cink és alumínium por használatos, de ismeretes króm, szilícium, szén, nitrogén diffúziója is.

Nemfémes szerves bevonatok

Tüzi zománcozás: felizzított öntvényre szórt 900-1000 °C körül olvadó szilikátok képezik az igen jó korrózióálló bevonatokat, amelyek azonban ridegek, a mechanikai hatásoknak alig állnak ellen.

Kromatózás: krómtartalmú páclében a kezelt fém felületén néhány µm vastagságú ellenálló oxidréteg alakul ki. Leggyakrabban cinkfelületek védelmére használjuk.

Foszfátózás: egyik legelterjedtebb felületkezelő eljárás, amelyet cink-, vagy mangán-foszfátot tartalmazó foszforsav oldattal végeznek.

Oxidbevonatok (eloxálás): leggyakrabban az alumínium védelmére alkalmazzák. A védendő tárgyat megfelelő elektrolitban anódként kapcsolják, amikor is a fejlődő atomos oxigén a felületi oxidréteg megvastagodását idézi elő.

Szerves bevonatok

Festékek. A felületvédelemben legáltalánosabban 65-70%-ban elterjedt módszer. A festékek kötőanyaguk szerint lehetnek természetes és műgyanta anyagúak, a szárítás és kikeményítés technológiája szerint:

levegőn száradók

alacsony hőmérsékleten kikeményedők (60-80 °C)

magas hőmérsékleten kikeményedők (160-300 °C).

A megfelelő korrózióvédelmi hatás elérése céljából a festéskor az alábbi technológiai lépések szükségesek:

1.) felület előkészítés, régi festék, oxid és zsír eltávolítása

2.) felület előkezelés, pl. foszfátózás

3.) alapozó festés

4.) közbülső réteg felvitele

5.) megfelelő tulajdonságú fedőréteg felhordása, (ellenállóképesség UV fényvel, esővel stb. szemben).

A festékek felvitele történhet ecseteléssel, szórással, mártással.

Műanyag bevonatok. Nagyfeszültségű villamos térben a műanyag porok (PVC, polivinilacetát, polietilén, poliuretán, epoxigyanták stb.) elektrosztatikusan feltöltődnek és a térben elhelyezett ellenkező polaritású tárgy felületére rakódnak, ahol semlegesítődnek. A művelet befejező szakasza a beégetés (ráolvasztás). Az eljárás előnyei a festéssel szemben:

- tartós, igen jó védőhatás,
- egyetlen művelettel 50-200 µm-es elfolyásmentes réteg alakítható ki,
- környezetvédelmi szempontból előnyösebb, mivel nincs oldószer párolgás

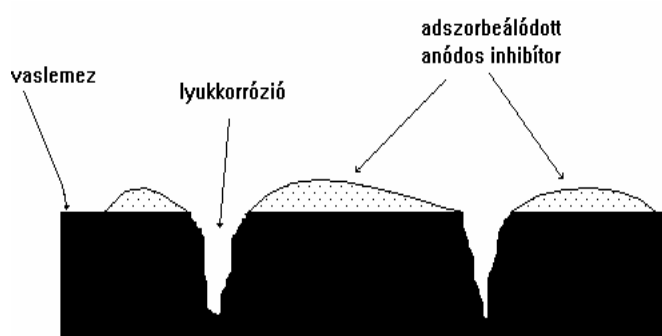
Olaj, zsír és viasz bevonatok

Csak átmeneti korrózióvédelemként használható. Atmoszférikus igénybevételnek az olajok nem tehetők ki. A zsír, viasz bevonatok tartóssága általában 12-16 hónap.

Korrózióvédelem aktív eljárásokkal

Korróziós inhibitorok alkalmazása

A korróziós inhibitorok hatásmechanizmusa az, hogy vagy az anódfolyamatot vagy a katódfolyamatot gátolják, és ezáltal csökken a korróziós áram. Ennek alapján történik felosztásuk is anódos, illetve katódos inhibitorokra. Az anódos inhibitorok oxidréteg képzésével vagy adszorpciós úton fejtik ki hatásukat, és akadályozzák meg az anódos oldódást. A katódos inhibitorok a katódos területre adszorbeálódva megnövelik a hidrogénleválás túlfeszültségét, és így akadályozzák meg a katódfolyamatot. Akadályozott katódfolyamatnál az anódfolyamat, azaz a korrózió sem tud megvalósulni. Az inhibitorok nagyon sokfélék lehetnek, hatás-mechanizmusuk és hatásosságuk is nagyon sok körülménytől függ.



4.2.7. ábra. **Elégtelen mennyiségű anódos inhibitor tartalmazó elektrolittal érintkező vaslemezen kialakuló lyukkorrozio**

Az anódos inhibitorok alkalmazásánál különösen ügyelni kell az alkalmazott mennyiségre, mivel kevés inhibitor adagolásával, ha nem biztosított a teljes felület védelme, sokkal nagyobb kárt okozhatunk, mintha nem alkalmaztuk volna (4.2.7. ábra).

A katódos inhibítornál ilyen veszély nincs, de túladagolásuk felesleges.

Vízben alkalmazható inhibitorok a nátrium-szilikátok, nátrium-nitrit, nátrium- és kálium-kromát, -dikromát.

Gőz és kondenzvíz vezetékben: ammónia oldat, dodecil-amin.

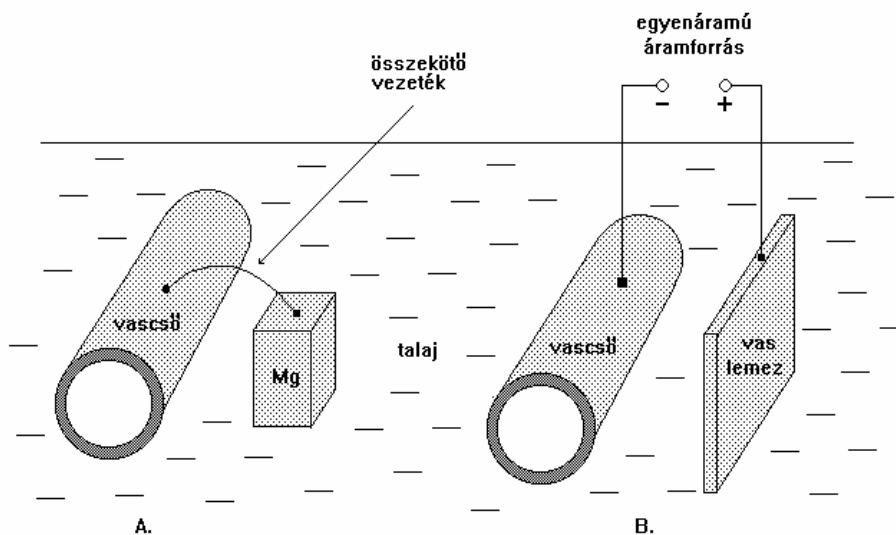
A savas pácolás inhibitorai: hexametilén-tetramin, tiokarbamid.

Katódos védelem

A védendő szerkezeti anyagot olyan fémmel hozzák fémes érintkezésbe, amely nálánál negatívabb potenciálú. Ilyenkor a negatív potenciálú tárgy fog korródálni a védendő tárgy helyett mindaddig, amíg el nem fogy (oldódó anódos vagy áldozati anódos védelem). Ezt a módszert alkalmazzák pl. a horganyzott ereszsatornáknál (a horgany még sérülés után is védi a vaslemezt), víztárolóknál, vízforralóknál, ahol a tartály belsejében a tartály anyagával fémes érintkezésben elhelyezett magnézium tömb, vagy rúd hosszú ideig védi a vaslemez tartályt a korróziótól.

A katódos védelem külső áramforrással is megvalósítható, pl. földbe ágyazott fém csővezetékeknél úgy, hogy a védendő fémen elektrontöbbletet hozunk létre, negatív irányba azaz katódosan polarizáljuk. Az egyenáramú áramfejlesztő, áramforrás negatív kivezetését a védendő fémre a pozitívát egy nagy felületű fémből készült segédelektrodra kapcsoljuk, amelyet a védendő fém mellé, de nem vele fémes kontaktusban helyezünk el. A segédelektrodát időnként cserélni kell, mivel ez fog korrodálni a védendő fém helyett (4.2.8. ábra).

A külső áramforrással történő védelem kivitelezésekor vigyázni kell a megfelelő polaritásokra, ugyanis ha a védendő fémtárgyunkat anódként kapcsoljuk és nem lép fel passzivitás, a korróziósebesség nemhogy lecsökkenne, hanem jelentős mértékben megnövekszik.



4.2.8. ábra. **Katódos korrózióvédelem**
 A-áldozati anódos védelem, B-katódos védelem külső áramforrással

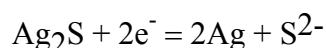
Komplex védelem

A katódos védelem és a bevonatok egyidejű alkalmazását komplex védelemnek nevezzük.

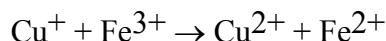
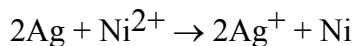
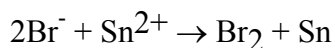
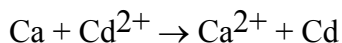
A gyakorlati életben a talajba fektetett csővezetékek, tartályok védelmére ezt a módszert alkalmazzák. A megfelelő védőbevonat jelentősen lecsökkenti a katódos védelem áramsükségletét. Egy bevonat nélküli vasvezetéknel $600-1000 \text{ mA/m}^2$ áramsűrűséget kell védelem céljából alkalmazni, addig egy jó szigetelő tulajdonságú bevonattal ellátott ilyen felületen $0,02-0,06 \text{ mA/m}^2$ az áramsükséglet. Ezt a kettős védelmet azért célszerű alkalmazni, mert komplex védelem nélkül ha a bevonat egy kis helyen megsérül, vagy minősége nem tökéletes, a korrózió erre a kis helyre koncentrálnak, amely nagyon gyors lyukadáshoz vezet.

FELADATOK

1. Számítsa ki egy magnéziumból és rézből készült galvánelem cellafeszültségét (elektromotoros erő) standard állapotban. Rajzolja le a galvánelem összeállítását.
2. Számítsa ki egy $0,5 \text{ mol/dm}^3$ cinkion és $0,15 \text{ mol/dm}^3$ rézion tartalmú elektrolitot tartalmazó réz-cink galvánelem cellafeszültségét $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on.
3. Számítsa ki egy $0,003 \text{ mol/dm}^3$ és $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ezüstionot tartalmazó ezüsből készült galvánelem cellafeszültségét $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on.
4. A megbarnult ezüstitárgyakat (ezüst-szulfid réteg, Ag_2S képződik) nátrium-klorid tartalmú vízzel töltött alumínium edénybe kell meríteni úgy, hogy a tárgy érintkezzen az edénnyel. Az ezüstitárgy egy idő múlva megtisztul. Magyarázza meg a jelenséget!



5. Termodinamikai számítással döntse el, hogy végbemennek-e az alábbi reakciók.



6. Milyen célt szolgál a cink a horganyzott vaslemezen?
7. A konzervdobozok ónozott vaslemezből készülnek. A védőréteg ellenáll a savas ételeknek is. Miért? Mi történik felnyitás után atmoszférikus körülmények között, ha az ónréteg megsérül ?
8. Ellenáll-e az ezüst a savas oldatoknak és a víz oldott oxigén tartalmának?
9. Melyik anyag vizes oldata támad meg minden fémot?