

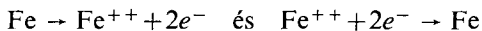
## A DCHA INHIBITOR SZEREPE AZ ACÉLOK KATÓDOS VÉDELMÉNÉL

Írta: HEGYI ÁRPÁD és RAUSCHER ADÁM

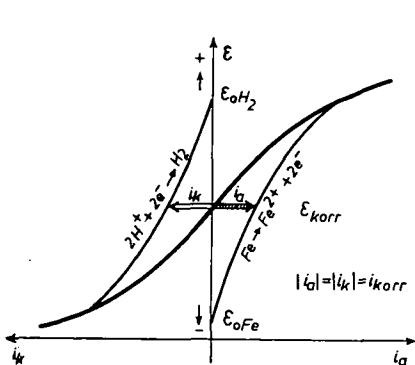
A fémek katódos védelmének gyakorlati alkalmazásánál egyik legfontosabb kérdés az, hogy a védelem teljessé tétele érdekében milyen potenciálra kell a védendő fémfelületet katódosan polarizálni, illetve hogy e potenciál mekkora áramsűrűséggel biztosítható. E kérdéseket az elektrokémiai korrózió kinetikai és termodinamikai alapjaiból kiindulva tanulmányozhatjuk.

A vizes elektrolitoldatban korrodeálódó fém felületén egyidejűleg két ellentétes irányú (oxidációs és redukciós) elektródfolyamat játszódik le (pl. oxigénmentes savanyú oldattal érintkező vas felületen a fém oldódás és a hidrogénfejlődés). Stacionárius állapotban, a korróziós potenciálon az oxidációs és redukciós folyamat sebessége egyenlő. A rendszer polarizációs viszonyait az 1. ábrán látható vázlatos diagrammal jellemezhetjük.

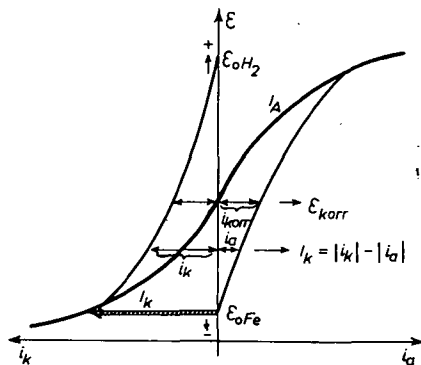
Ha az elektródot a stacionárius állapotból kiindulva külső áramforrás segítségével negatív irányban polarizáljuk, a korróziós potenciáltól távolodva mindinkább csökken az anódos oldódás sebessége ( $i_a$ ), a katódos folyamat sebessége ( $i_k$ ) viszont növekszik. A makroszkópicusan is észlelhető anódos oldódás sebessége akkor válik zéróvá, amikor a negatív irányú polarizáció során elérjük a  $Fe/Fe^{++}$  elektród egyensúlyi potenciálját, ahol a



folyamat egyenlő sebességgel játszódik le. Minthogy ezen a potenciál értéken tényleges fémvesztéség nincs ezt tekinthetjük a teljes katódos védelem minimális elméleti potenciálkövetelményének (2. ábra).



1. ábra

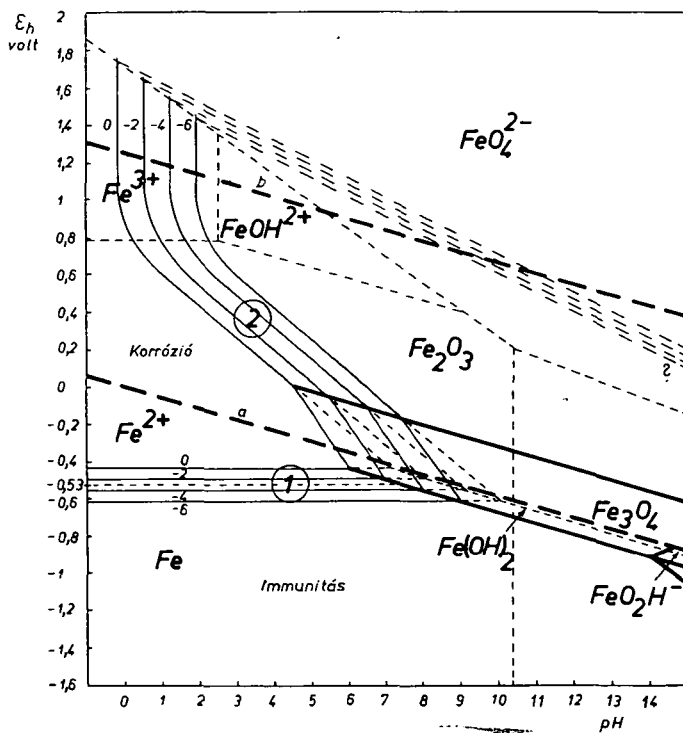


2. ábra

A 2. ábrán feltüntetett polarizációs diagramból kitűnik, hogy a vaselektrod  $\varepsilon_{0Fe}$  egyensúlyi potenciáljánál pozitívabb potenciáloknál — bár kisebb az anódos oldódás sebessége, — nem teljes a védelem, míg ennél bármely negatívabb potenciál teljes védelmet biztosít. Ugyanakkor figyelembe kell venni, hogy az elektródnak az  $\varepsilon_{0Fe}$ -től történő jelentős negatív irányú polarizációja feleslegesen növeli a katódos védelem költségeit.

A védőpotenciál értékek elméleti tanulmányozásához igen jó alapot nyújtanak a termodinamikai adatok alapján szerkesztett potenciál-pH egyensúlyi diagramok, az ún. *Pourbaix* diagramok [1].

A 3. ábra mutatja be a Fe—H<sub>2</sub>O biner rendszer, Pourbaix által kidolgozott egyensúlyi diagramját. (Az egyensúlyi diagram 25 °C-on érvényes, a potenciálokat voltban, normál hidrogénelektrodra vonatkoztatva adjuk meg.)

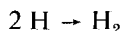
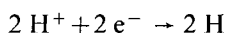


3. ábra

A diagram bal alsó részén található 0, -2, -4, -6 jelzésű vonalsorozat jelképezi a Fe/Fe<sup>2+</sup> elsőfajú elektród elméleti egyensúlyi potenciálját 10<sup>0</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-4</sup> és 10<sup>-6</sup> g ion · liter<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> ionaktivitás esetén. A diagramon konvencionálisan a -6 jelzésű vonalakat tekintjük a szilárd fázis stabilitásának határául azzal az indoklással, hogy ha pl. a fém/oldat fázishatáron csak olyan kismértékű az oldódás, hogy a fém saját ionjainak aktivitása az oldatban nem nagyobb, mint 10<sup>-6</sup> g ion · liter<sup>-1</sup>, a fémes fázis termodinamikailag stabilnak, a korrózióval szemben immunisnak tekinthető. Ezért nevezi POURBAIX a fém stabilitási tartományát az „immunitás” tartományának.

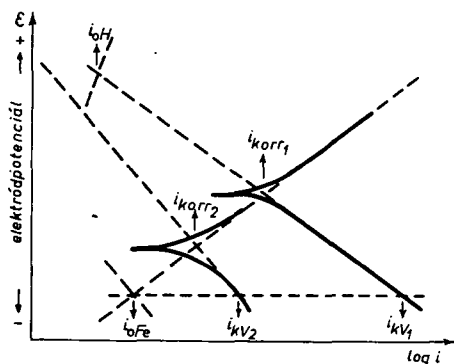
Eszerint a vas-, ill. acélszerkezet teljes védelmét — galván anód vagy külső polarizáló áram alkalmazásával — elméletileg akkor biztosítjuk, ha a vaselektrodát a  $-6$  jelzésű vonalnak megfelelő potenciálértékig polarizáljuk. E védőpotenciál értéke vas esetében — mint az a diagramról látható — normál hidrogénelektrodra vonatkoztatva  $-0,62$  V (telítetett rézszulfátelektroddal szemben  $-0,92$  V). A katódos védelem gyakorlati alkalmazásakor azonban ennél kevésbé negatív érték is elegendő ahhoz, hogy a fém egyensúlyba kerüljön a vele érintkező vizes közeggel. A gyakorlatban általában a telített rézszulfátelektroddal szemben mért  $-0,85$  V (normál hidrogén skálára átszámítva  $-0,53$  V) értéket fogadják el a vas és acélok katódos védelmének kritikus potenciáljaként [2]. Ezt az értéket vas-víz biner rendszer potenciál-pH egyensúlyi diagramján vékony szaggatott vonal jelzi. Laboratóriumi kísérleti eredmények és gyakorlati tapasztalatok arra utalnak, hogy a vas-és acélszerkezetek katódos védelmének elektródpotenciál- és áramkritériumai kén-hidrogént tartalmazó vizes közegekben jóval nagyobbak, mint  $H_2S$  mentes oldatokban. WORMWELL [3] szerint pl. szulfátredukáló baktériumok jelenlétében a védendő vasfelületet  $-0,95$  V (Cu/CuSO<sub>4</sub> ref. elektród) vagy még ennél is negatívabb értékre kell polarizálni.

A katódos védelem azonban — különösen kén-hidrogént tartalmazó vizes közegek esetén — növelheti a hidrogénridegedés veszélyét [4]. Katódos polarizáció esetén, a hidrogénelektrod egyensúlyi potenciáljának pH-függését megadó egyenes (3. ábra  $a$  jelzésű vonala) alatti területekhez tartozó potenciál-pH értékeknél a vizes oldattal érintkező vasfelületen a hidrogénfejlődés válik uralkodóvá, mely a



részfolyamatokon keresztül megy végbe. Amennyiben az atomos hidrogén valamely oknál fogva a fémfelületen felhalmozódik, bediffundálhat a fémes rácsba és ott rekombinálódva ridegséget, repedést, felhólyagosodást okozhat.

Ha a korrodeáló közeghez olyan korróziós inhibitorot adagolunk, mely a katódos polarizáció során a hidrogén-ionok semlegesítésének gátlása által növeli a hidrogénfejlődés túlfeszültségét, akkor csökken a hidrogénridegedés veszélye és kisebb védőáramsűrűséggel érhető el a teljes katódos védelemhez szükséges potenciál.



4. ábra

Ez utóbbi esetet szemléletesen mutatja a 4. ábra, ahol az  $i_{KV_1}$ -teljes katódos védelemhez szükséges áramsűrűség inhibitor nélkül,  $i_{KV_2}$ -védőáram a katódos reakció túlfeszültségét növelő inhibitor jelenlétében.

Fenti célra — a korróziós inhibitoroknak katódos védelemmel történő együttes alkalmazására—ANTROPOV [5] kísérleti eredményei szerint előnyönek látszik az ún. kation-típusú szerves vegyületek felhasználása.

Katódos polarizációs méréseinket egy amin-típusú szerves vegyület, a diciklohexilamin (DCHA) inhibitor jelenlétében végeztük.

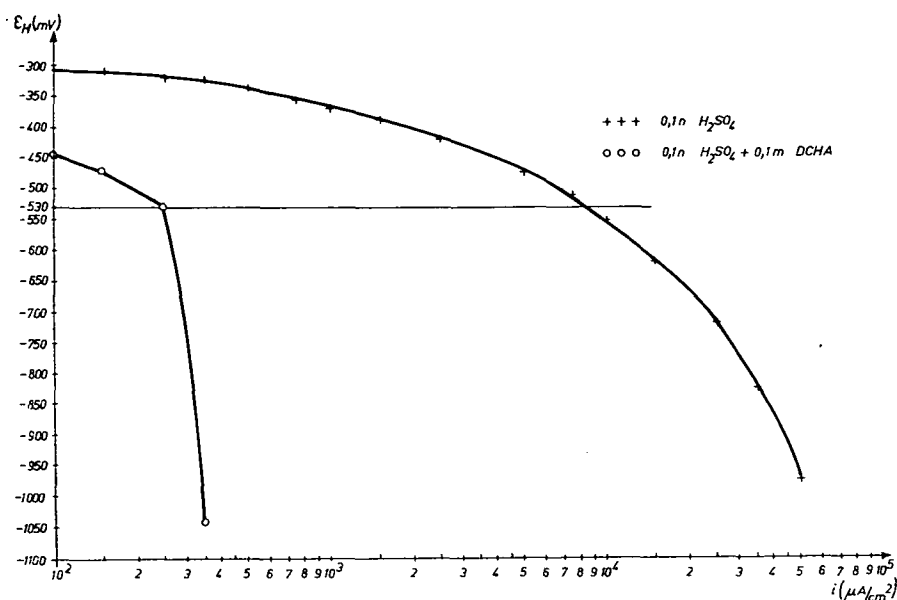
### Kísérleti eredmények és értékelésük

Kísérletünket galvanosztatikuss polarizációs módszerrel végeztük. A vizsgálati módszert egy előző munkánkban írtuk le [6].

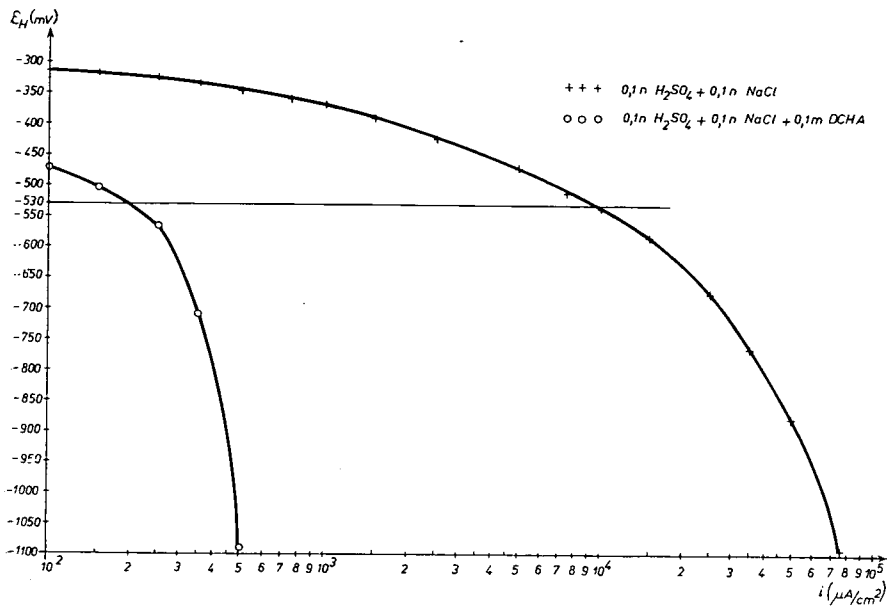
A méréseket 25 °C-on A-38 minőségi jelzésű acéllal végeztük 0,1 n  $H_2SO_4$ -oldatban  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$  és  $S^{--}$ -ionok jelenlétében. A diciklohexilamin inhibitorot 0,1 m/lit. koncentrációban alkalmaztuk.

Az 5., 6., 7., 8. és 9. ábrák tartalmazzák a DCHA nélkül, valamint a DCHA jelenlétében felvett katódos polarizációs görbéket. Az 5—8 ábrákon feltüntettük a vas katódos védőpotenciáljának az irodalomban elfogadott  $-0,53$  V-os, ill. a 9. ábrán a  $H_2S$  tartalmú közegre vonatkozó  $-0,63$  V-os értéket. Az 5. ábrán pl. — melyen a 0,1 n  $H_2SO_4$  és a 0,1 n  $H_2SO_4 + 0,1$  m DCHA oldatokban felvett katódos polarizációs görbék láthatók — megállapítható, hogy míg DCHA nélkül csak  $8500 \mu A/cm^2$ -es áramsűrűség alkalmazásával, addig DCHA jelenlétében már  $250 \mu A/cm^2$ -el elérhető a  $-0,53$  V-os katódos védőpotenciál.

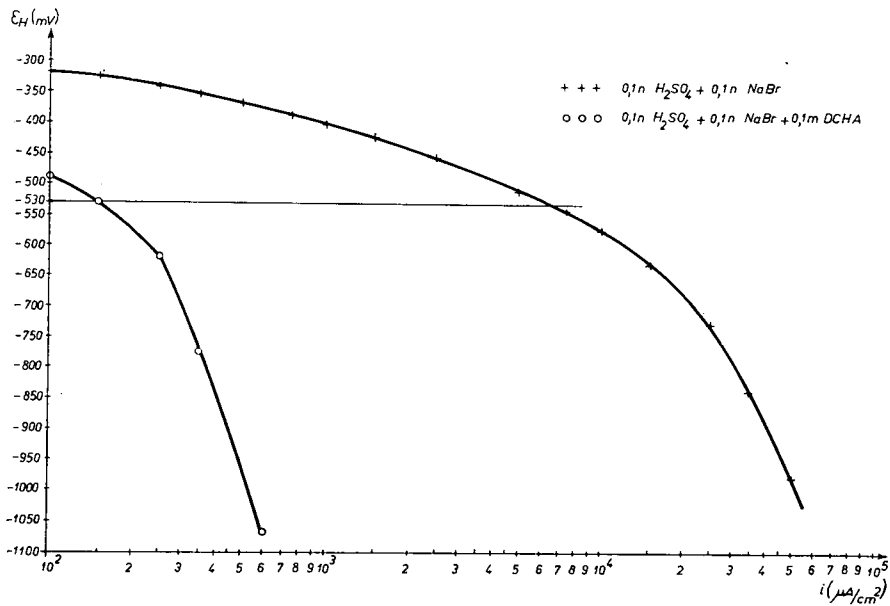
Az 1. táblázatban összefoglalóan megadjuk az 5., 6., 7., 8. és 9. ábrák alapján megállapítható katódos védőpotenciál eléréséhez szükséges áramsűrűség értékeket



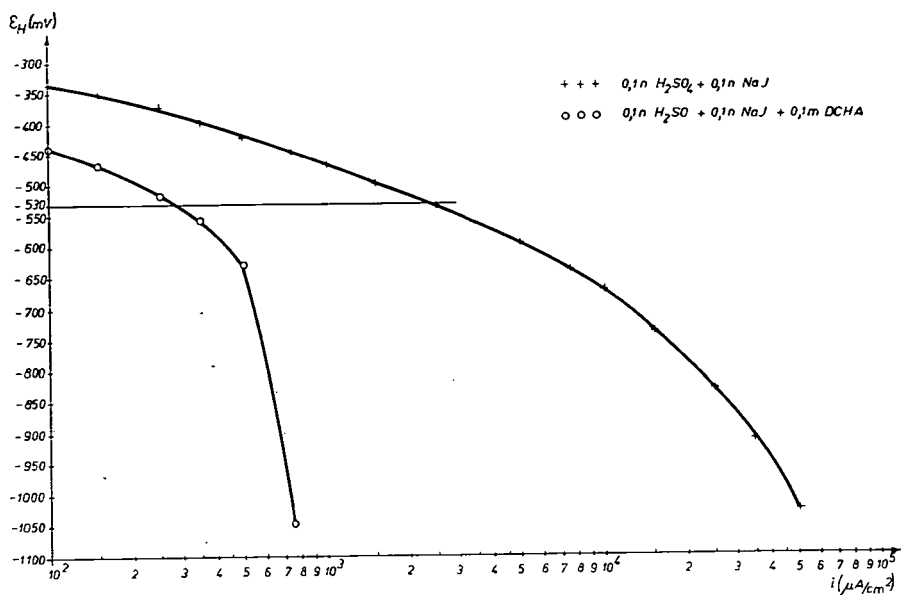
5. ábra



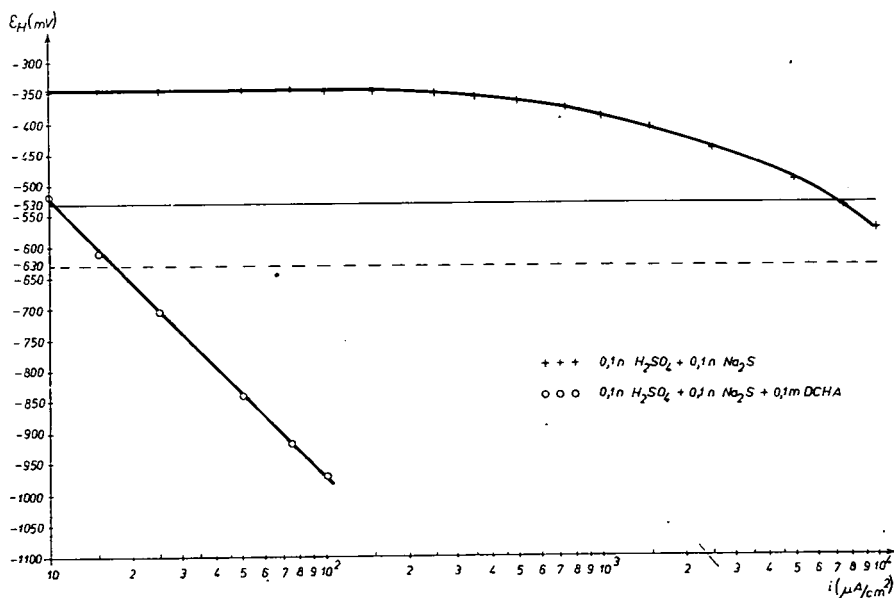
6. ábra



7. ábra



8. ábra



9. ábra

I. táblázat

Ábra- szám	Az oldat összetétele	A katódos védőpotenciál eléréséhez szükséges áramsűrűség $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ -ben	
		DCHA nélkül	DCHA alkalmazásával
5.	0,1n $\text{H}_2\text{SO}_4$	8500	250
6.	0,1n $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,1n NaCl	9000	195
7.	0,1n $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,1n NaBr	6400	145
8.	0,1n $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,1n NaJ	2400	270
9.	0,1n $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,1n $\text{NaS}_2$	7300(-0,53V) 12 800(-0,63V)	10,5(-0,53V) 17(-0,63V)

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  és  $\text{S}^{2-}$ -ionokat tartalmazó 0,1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldat esetén DCHA inhibitor alkalmazása nélkül és alkalmazásával.

A polarizációs görbék és a táblázatban feltüntetett adatok alapján megállapítható, hogy az általunk alkalmazott kísérleti feltételek mellett — alacsony pH-jú, haloid-, ill. szulfidionokat tartalmazó vizes elektrolitoldatokban — kis áramsűrűségekkel is megvalósítható az acél katódos védelme, ha egyidejűleg DCHA korróziós inhibitor tartalmaz a közeg.

### Összefoglalás

Katódos polarizációs méréseket végeztünk A-38 minőségi jelzésű acéllal alacsony pH-jú kénsvoldatokban annak megállapítására, hogy haloid- ill.  $\text{S}^{2-}$ -ionok jelenlétében lehetséges-e a katódos védelem áramsűrűségletének amin-típusú inhibitorral (DCHA) történő csökkentése. Eredményeink arra utalnak, hogy az általunk vizsgált kísérleti körülmények között is igen hatásosnak bizonyulhat egy kombinált védőeljárás alkalmazása, mely abban áll, hogy a katódos védelmet együtt alkalmazzuk az inhibitoros védelemmel.

### IRODALOM

- [1] POURBAIX, M.: Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [2] APPLGATE, L. M.: Cathodic Protection, McGraw-Hill, New-York, 1960.
- [3] WORMWELL, F., NURSE, T. G., ISON, H. C. K.: Chem. and Ind. 30, 972, 1962.
- [4] UHLIG, H. H.: Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Sons New-York, 1965.
- [5] ANTROPOV, L. I.: Ist International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 1962.
- [6] HEGYI Á., HORVÁTH J. és RAUSCHER Á.: A szénacél korróziójának vizsgálata kénsvoldatokban haloid-ionok jelenlétében. Magyar Kémiai Folyóirat, 79, 193, 1973.

### DIE ROLLE DES DCAH-INHIBITORS IM KATHODISCHEN SCHUTZ DER STAHL

*Á. Hegyi und Á. Rauscher*

Kathodische Polarisationsmessungen mit Stahl von der Qualität A-38 in Schwefelsäurelösungen niedrigen pH's zur Ermittlung dessen, ob eine Möglichkeit besteht, in Gegenwart von Haloid- bzw. von  $\text{S}^{2-}$ -Ionen den Strombedarf des kathodischen Schutzes mit Inhibitoren vom Amin-Typ (DCAH) herabzusetzen, haben gezeigt, dass auch unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen die Benutzung eines kombinierten Schutzverfahrens, im dem der kathodische Schutz und der inhibitorische Schutz gemeinsam zur Anwendung gelangen, sich als höchst wirksam erweisen kann.

## РОЛЬ ИНГИБИТОРА «ДСНА» ПРИ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЕ СТАЛИ

*А. Хеди и А. Раушер*

Мы произвели измерения катодной поляризации в растворах серной кислоты с невысоким водородным показателем при помощи стали качества А-38 с целью определения возможности снижения тока катодной защиты с помощью ингибитора типа амин. (ДСНА) в присутствии галоидных, т. е. серных ионов. Наши результаты показали, что даже в исследуемых условиях применение комбинированного метода защиты, состоящего из совмещенного использования катодной и ингибиторной защит, может оказаться весьма эффективным.