

# Szakmai beszámoló

A közzétett dolgozataink alapján megállapítható, hogy a fémfelületkémia három területével foglalkoztunk a pályázat időtartama alatt. Erőnket gyakorlati okok miatt osztottuk meg a három terület között, mert a gyakorlati élethez való kapcsolódás életbevágóan fontos feladattá vált.

## A fémadszorpció kutatása

Ezen a területen három kérdéssel foglalkoztunk. A **rénium IV platinán** végbemenő adszorpciójának vizsgálata során megállapítottuk, hogy diszpropcionálódás útján is válik le adszorbeált anyag, aminek mibenléte további kutatás tárgya lehet. A levált adszorbeált anyag jó katalizátora a  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$  reakciónak. Eredményeinket 2004-ben az ISE (Nemzetközi Elektrokémiai Társaság) thessaloniki-i (Görögország) konferenciáján mutattuk be. A nagy érdeklődésből arra lehetett következtetni, hogy a rénium különleges új anyagok részeként fog megjelenni a közeljövőben. Kérdés persze, hogy nekünk ebben milyen szerepünk lehet.

Tekintettel arra, hogy a fémadszorpció alkalmazásával előállított **két és többfém katalizátorok** előállításában úttörő szerepet játszottunk, együttműködésben tovább folytattuk a témát, és az Izotópkutató Intézet munkatársai számára állítottunk elő a platinán adszorbeált hidrogén ionizációja révén leválasztott adszorbeált rhodiummal módosított platina katalizátort. A kismennyiségű adszorbeált Rh a platina alapkatalizátorral valódi kétfém katalizátort alkotott, mert a kétfém katalizátor aktivitása és szelektivitása az alapfém és az adszorbeált fém katalitikus sajátosságai közé esett.

A természetben spontán módon is képződhetnek adszorbeált fémrétegek idegen fémfelületeken. Az **adszorbeált** fémek **megváltoztatják** az **alapfém** felületének sajátosságait és ezáltal **korróziós viselkedését** is. Mind a katódos mind pedig az anódos folyamatok mechanizmusa megváltozhat adszorbeált fémek jelenlétében. Mivel kismennyiségű adszorbeált anyagról van szó, elméleti ismeretek nélkül nehéz felismerni, hogy a különös korróziós folyamat háttérben a fémadszorpció húzódik meg (meg kell említenünk, hogy találoztunk ilyen esettel a gyakorlatban is). Valójában a két- és többfém korrózió speciális esetéről van szó.

Az adszorbeált fémek másik hatása idegen fémfelületen, hogy megzavarják a passzíváló oxidréteg korrózióvédő hatását. Ha egy fémfelület olyan adszorbeált fémrel szennyezett, ami a passzíváló oxidréteg védőhatását megzavarja, akkor a passziváció általában többé már nem is áll helyre, tehát gyors korrózióra kell számítani akkor is ha a környezetet kitisztítjuk.

Foglalkoztunk az **alumínium korróziós viselkedésével réztartalmú környezetben** és megállapítottuk, hogy oxigén és  $\text{Cl}^-$  ion-tartalmú környezetben a rézzel való érintkezés után az alumínium lyukkoróziója azonnal elkezdődött, míg oxigénmentes körülmények

esetén a korrózió sebessége sokkal kisebb. Az alumínium passzivációja megakadályozza a lyukkorrózió kialakulását.

## A katódos korrózióvédelem kutatása

Egy ipari megbízás ráirányította a figyelmünket a katódos korrózióvédelem néhány elméleti kérdésének megoldatlanságára, illetve az iparvállalatoknak a módszer alkalmazásától való idegenkedésének okaira. A hazai alkalmazást nehezíti, hogy a nálunk alkalmazott technológiák (elsősorban a kényszeráramú eljárás) külföldi nagyvállalatoktól kerültek hozzánk, az egyszerűsített használati utasítással, ami a hazai szakemberek elméleti felkészültségének fejlődését inkább gátolta mint segítette, mert az elméleti háttér figyelmen kívül hagyása mellett túlhangsúlyozta az üzemeltetés követelményeit. Több dolgozatban és előadásban igyekeztünk felhívni a figyelmet a katódos védelem sokkal szélesebb körű alkalmazására és az elméleti ismeretek fontosságára. Ez a technológia ugyanis a kémiai termodinamika fejlődésének eredményeképpen, elméleti úton alakult ki olyan szerkezetek korrózióvédelme céljából, ahol a hagyományos eljárások (festés, galvánbevonatok, más felületkezelések) nem voltak elég hatásosak. Rámutattunk arra, hogy oxidálószeres, szerves anyagok, komplexképző anyagok, katalizátorok, a váltó- és a kóboráram megzavarhatják a katódos védelem működését.

A katódos védelemnek két területe van. A **kényszeráramú** (vagy másnéven elektromos (katódos) polarizációval végzett) katódos védelem, illetve a **galvánanódos** katódos védelem, amikor a katódos polarizációt a védett tárgynál kevésbé nemes fémmel (Zn, Al, Mg, Ti, vagy ezek ötvözetei) végzik.

Munkánk célja, hogy az üzemeltetőkkel megértsük, hogy a **kényszeráramú katódos védelem** valójában egy elektrolízis, ahol elektródreakciók vannak, katalitikus hatások vannak, elektródreakció-mechanizmusokkal és a talajösszetétel hatásaival kell számolni, másszóval egy elektrolízis működtetésének összes követelményét teljesíteni kell. Elemeztük a nemzetközi ipari gyakorlatban elterjedt  $-0,85$  V (a rézelektrodhoz képest mérve) polarizációs potenciál értelmét, és foglalkoztunk azokkal a körülményekkel, amikor a  $-0,85$  V-os polarizációs potenciálon is várható korróziós károsodás. Hangsúlyoztuk, hogy az elektródokon végbemenő elektródreakciók töltésátlépéssel végbemenő kémiai folyamatok, amelyek sebességét az Erdey-Grúz-Volmer féle sebességegyenlettel lehet leírni.

A katódos védelem másik területe a **galvánanódos katódos védelem**, ami ugyan technikailag nagyon egyszerű, de elméleti háttere elég bonyolult. A bonyolult elméleti háttér akadályozza a módszer elterjedését, annak ellenére, hogy már kb. 200 évvel ezelőtt is alkalmazták. Olyan esetekben, ahol nincs nagymennyiségű elektrolit, hanem csak tapadó víz (például hidakon, alagutakban, más nagy páratartalmu helyeken, mozgó alkatrészekben, stb) egyszerű és hatásos korrózióvédelmi eljárás. A két- és többfémű korrózió elvei alapján, felhasználva Erdey-Grúz-Volmer sebességegyenletét, levezettük azt az általános sebességegyenletet, ami leírja egy galvánanódos katódos védelmi rendszer működését. A számításokat cink-vas rendszer korróziójának alapján mutattuk

be. Összefoglaló dolgozatunkban kitértünk a vasbetonszerkezetek és hidak korrózióvédelmére is, mert ezeknek a nagy szerkezeteknek a katódos korrózióvédelme egyedi tervezést igényel, és hazánkban nagyon elhanyagolt terület.

## **Katalitikus folyamatok a fémkorrózióban**

A fémek, a fémek oxidjai és más korróziós termékei természetesen a fémkorrózió körülményei között is résztvehetnek katalitikus folyamatokban mint katalizátorok. Ez a lehetőség figyelembe van ugyan véve a szakirodalomban, de eléggé alárendelt jelentőségű. Jó példa erre a felületességre a  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$  reakció, aminek katalitikus sajátságait meg sem említik a korrózióval foglalkozó szakkönyvek. Az a tény, hogy katalizátor nélkül a  $\text{H}^+$  -ionok és a  $\text{H}_2$  -molekula között nincs egyensúly, a szakterületen teljesen figyelmen kívül van hagyva, még a felsőfokú oktatásban is. Ezek a felismerések ösztönöztek arra bennünket, hogy katalitikus ismereteinket felhasználva több korróziós folyamat katalitikus sajátságát elemezzük.

Régóta ismert jelenség, hogy a **vas-cink korróziós cella polaritása** a víz összetételétől és a hőmérséklettől függően megváltozhat, ha oxigén (levegő) is van a rendszerben. A polaritás megváltozásának eredményeképpen a vas kezdi katódosan védeni a cinket és a horganyzás hibái miatt a horganyzott vasszerkezet kedvezőtlen körülmények között gyorsan kilyukad. Ez az oka annak, hogy horganyzott szerkezeteket nem lehet a forróvíz tárolására használni. A jelenség korábbi értelmezése, mely szerint ZnO félvezető sajátossága az oka a jelenségnek, nyilvánvalóan téves, mert a korrózió reakciókinetikai jelenség, ami csupán anyagszerkezeti okokkal nem értelmezhető. A szakirodalomban található kísérleti eredményeket felhasználva, elméleti úton kimutattuk, hogy jelenségnek az az oka, hogy a cink felületén képződő védő oxidréteg lehet ugyan, hogy félvezető, de kitűnő katalizátora az oxigén ionizációjának is, ami az oxigén csereáramának megnövekedését, következésképpen a cink korróziós potenciáljának pozitív irányú elmozdulását eredményezi. Ez az elmozdulás akkora is lehet, hogy túllépi a vas korróziós potenciálját, létrehozva a polaritás megváltozását.

Korábban foglalkoztunk a hidrogénleválásnak, mint a fémkorrózió katódfolyamatának katalitikus vonatkozásaival. Ennek a kérdésnek a lezárása után kezdtünk el foglalkozni azzal a kérdéssel, hogy az oxigénmolekula, a **dioxigén aktiválódása** hogyan megy végbe a fémkorrózió körülményei között, és egy összefoglaló dolgozatot tettünk közzé. Az irodalmi adatok alapján meg lehet állapítani, hogy az adott fém és korróziós termékeinek katalitikus sajátságai határozzák meg a legfontosabb katódfolyamat, az oxigén redukciójának reakciómechanizmusát és sebességét. A különböző fémek és ötvözeteik, illetve korróziós termékeik katalitikus sajátságai a dioxigén aktiválásában nagyrészt ismeretlenek, aminek az az eredménye, hogy sok korróziós károsodás értelmezése tudományosan megalapozatlan.

A vas rozsdásodásának során végbemenő oxigénaktiválódás mechanizmusát már feltárták. Ez csak nedves körülmények között megy végbe és az oxigén redukciójának katalizátora a rozsdában található  $\text{Fe}^{2+}$  ion tartalmú lepidokrokit.

Annak ellenére, hogy csak részben tartozik ide, mert a katalitikus hatások nem mindig játszanak szerepet benne, itt említjük meg, hogy egy ipari konferencia eredményeképpen felismertük, hogy a **hegesztési varratok termodinamikai sajátosságai és korróziójának okai** egy eléggé feltáratlan, és főleg rendezetlen területe a fizikai kémiának és a fémkorrózióknak. Jelenleg ezen dolgozunk, és azért említjük itt meg mert a munka még a múlt év októberében elkezdődött. Azóta jelentősen előrehaladtunk. Meghatároztuk a varrat szabadentalpia feleslegét leíró elektrokémiai formulát, elemeztük a szabadentalpia-felesleg kialakulásának okait, elektrokémiai módszerrel való mérésének lehetőségeit. Előadást illetve dolgozatot készítünk elő olyan részletességgel, hogy a fizikai kémiában nem járatos gépész szakemberek számára is átláthatók legyenek azok termodinamikai változások, és az ennek következtében létrejövő anyagszerkezeti változások és korróziós veszélyek, amiket a hegesztés okoz, beleértve az ötvözetek, a rozsdamentes acél hegesztését és korrózióját is.