

Magyar Kémiai Folyóirat
HUNGARIAN JOURNAL OF
CHEMISTRY

Kémiai Közlemények
CHEMICAL COMMUNICATIONS

106. évfolyam, 3. szám, 2000. március

Főszerkesztő: Pungor Ernő

Szerkesztő: Hangos Istvánné

Szerkesztő: Csákvári Béla

Szerkesztőbizottság:

Bárány Sándor, Beck Mihály, Berecz Endre, Bernáth Gábor, Burger Kálmán, Dékány Imre, Farsang György, Fogarasi Géza, Görög Sándor, Hollósi Miklós, Inczédy János, Inzelt György, Kiss Tamás, Kőrös Endre, Lakatos István, Lipták András, Medzihradsky Kálmán, Nagy Miklós, Nagypál István, Náray-Szabó Gábor, Papp Sándor, Sohár Pál, Szántay Csaba, Szepesi Gábor, Vértes Attila, Záray Gyula és Zrínyi Miklós

Bodor Miklós (USA), Csizmadia Imre (Kanada), Diósady Levente (Kanada), Fendler János (USA), Fodor Alpár (Románia), Hegedűs Lajos (USA), Horváth Csaba (USA), Kékedy László (Románia), Keller András (Anglia), Kennedy József (USA), Kováts Ervin (Svájc), Matherny Miklós (Szlovák Köztársaság), Oláh György (USA), Pásztor Tibor (Jugoszlávia), Pretsch Ernő (Svájc), Rabó Gyula (USA) és Somorjai Gábor (USA)

Műszaki újdonságok rovatvezetője: Pólos László

TARTALOM

Sohár Pál: Szerkezetkutatás spektroszkópiával (Összefoglaló közlemény)

Vastag Gyöngyi, Szőcs Edit, Abdul Shaban, Konczos Géza és Kálmán Erika: 5-merkaptó-1-fenil-tetrazol inhibitorhatásának vizsgálata elektrogravimetriás és pásztázó alagútmikroszkópos módszerekkel

Beregi András és Papp Tamás: Hiteles galvániszap-anyagminta előállítás és az összetételének meghatározására szervezett nemzetközi körelemzés eredményeinek értékelése

Csöndes Eszter, Polyák Klára és Hlavay József: Pernyék minősítési módszereinek összehasonlítása

Hírek

CONTENTS

P. Sohár: Structural determination by spectroscopy (Review)

Gy. Vastag, E. Szőcs, A. Shaban, G. Konczos and E. Kálmán: Investigation of 5-mercapto-1-phenyl-tetrazole inhibition properties by using EQCM and EC-STM techniques

A. Beregi and T.L. Papp: Preparation of a new Certified Reference Material (CRM) for the analysis of galvanic sludge and statistical evaluation of the results of an inter-laboratory test for determination of the concentration of a part of the metallic components

E. Csöndes, K. Polyák and J. Hlavay: Comparison of the analysis of fly ash samples

News

5-merkaptó-1-fenil-tetrazol inhibitorhatásának vizsgálata elektrogravimetriás és pásztázó alagútmikroszkópos módszerekkel*

VASTAG Gyöngyi, SZŐCS Edit[†], SHABAN Abdul[†], KONCZOS Géza[†],
KÁLMÁN Erika^{††}

Újvidéki Egyetem, TTK, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Jugoszlávia

[†]MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, H-1525 Budapest, Pf. 17

^{††}Bay Zoltán Anyagtud. és Techn. Intézet, H-1116 Budapest, Fehérvári út 130

A réz korróziójának sebességét jelentős mértékben csökkentik olyan szerves heterociklikus vegyületek, amelyek molekulái nitrogén- vagy kénatomot tartalmaznak. Ezen szerves molekulák adszorbeálódnak a réz felületére, blokkolják a fém aktív helyeit, ezáltal védik a fémeket a tönkremeneteltől. A réz korróziósebességének csökkentésére széles körben alkalmaznak triazol-, tiazol- és imidazolszármazékokat [1].

A triazolszármazékok jó inhibitoroknak bizonyultak a réz korróziójára semleges és lúgos közegben, de hatékonyságuk jelentősen csökken savas közegben [2,3]. A felületen a rézatomok, az inhibitor-molekulák és az oldat ionjainak kölcsönhatásából oldhatatlan réz-komplexek képződnek, védőfilm alakul ki, amely a már létező réz-oxid réteget is stabilizálja [3]. Az általunk vizsgált anyag, az 5-merkaptó-1-fenil-tetrazol (5-MFT), molekulája nitrogén- és kénatomot tartalmaz. A molekula adszorpciós viselkedését a nitrogénatom elektrondonor és a -SH-csoport protonálási tulajdonságai határozzák meg.

Az 5-MFT-molekula adszorpciója valószínűleg az -SH-csoport kénatomján és a tetrazolgyűrűn keresztül történik [4]. Erre vezethető vissza a molekula korróziós inhibíciós hatása savas közegben is.

Célunk az 5-MFT-molekula inhibeáló tulajdonságainak tanulmányozása savas oldatban és a határfelületi fázisban lejátszódó

folyamatok megismerése. Kísérleti munkánk során tanulmányoztuk a réz elektrokémiai viselkedését inhibitor nélkül és jelenlétében. A fém/elektrolit határfelületen lejátszódó folyamatok vizsgálatához az elektródfelület szerkezeti tulajdonságainak ismerete szükséges. A polarizációs mérések mellett vizsgálatokat végeztünk elektrokémiai kvarckristály-mikromérleg (EQCM) [5], in-situ elektrokémiai pásztázó alagútmikroszkóp (EC-STM) [6,7] valamint pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) kísérleti technikák alkalmazásával.

Kísérleti rész

A méréseket $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 oldatban végeztük különböző koncentrációjú inhibitor hozzáadásával, $\text{pH}=2,95$. A vizsgálatokhoz polikristályos rézmintát valamint rézgykristályt (Cu (111) minta), használtunk. A minták előkészítése mechanikai és elektrokémiai polírozással történt.

Vizsgálati módszerek

Az elektrokémiai méréseket Solartron (ECI-1286) műszerrel végeztük. A potenciosztatikus mérésekhez háromelektrodos üvegcellát használtunk. Munkaelektrodként $9,5 \text{ mm}$ átmérőjű polikristályos rézelektrodot (99,99%) használtunk. A segédelektrod

* J. of Appl. Electrochem., 29 (1999) 1339-1345, angol nyelven megjelent közlemény

platinaháló, a referenciaelektrod pedig telített kalomelektrod volt. A rézelektrodot használat előtt 800-as és 1200-as fokozatú csiszolópapírral políroztuk, acetonnal mostuk és desztillált vízzel öblítettük, majd azonnal bemeztettük az elektrolitoldatot tartalmazó cellába. A mérések szobahőmérsékleten történtek állandó keveréssel. A polarizációs görbéket 15 mV/perc sebességgel vettük fel.

Az elektrokémiai kvarckristálymérleg (EQCM) lehetővé teszi az elektrod felületén végbemenő változások nyomon követését nagy érzékenységgel [8,9]. Ezen technika alkalmazásával megfigyelhető az inhibitor adszorpciójának jellege és meghatározható a korrózió mértéke. A méréseket EQCN-701 típusú elektrokémiai mikromérlegen (EQCM) végeztük és AT-vágású 10 MHz névleges oszcillációs frekvenciájú kvarckristályt használtunk. A kristály mindkét oldalán vákuumgőzöléssel 15 nm vastagságú króm-réteget és 180 nm vastagságú aranyréteget választottunk le.

A rézmunkaelektrodot (250 nm vastagság) minden kísérlet előtt galvanosztatikusan választottuk le, 20 mA·cm⁻² áramsűrűséggel. A rézfürdő 0,5 mol·dm⁻³ CuSO₄, 0,5 mol·dm⁻³ H₂SO₄ és 1 mol·dm⁻³ etanolt tartalmazott [10]. A kísérlet során a frissen leválasztott rézfelület először az alapoldattal (0,1 mol·dm⁻³ Na₂SO₄, pH=2,95) érintkezett 3000 másodpercen át. Ezután az oldatot 0,5 mmol·dm⁻³ koncentrációjú inhibitor tartalmazó oldatra cseréltük ki és további 10000 másodpercig folytattuk a rézelektrod tömegcsökkenésének a megfigyelését. Ezt követően a rézmintát újból az alapoldatba merítettük és a tömegváltozást 7000 másodpercig követtük. A méréseket szobahőmérsékleten, a korróziós potenciálon végeztük.

Az elektrokémiai pásztázó alagútmikroszkópos (EC-STM) kísérletekhez Cu (111) egykristályt használtunk. Mechanikai polírozás (0,25 μm gyémántpaszta) után a mintát elektrokémiaileg políroztuk 66% ortofoszforsavban anódosan (0,18 A·cm⁻²), 10 percen keresztül [11].

In-situ EC-STM méréseket a Nanoscope III (Digital Instrument Inc., USA) műszerrel végeztük.

A mérésekhez használt STM-tű elektrokémiaileg maratott volframszálból készült [12]. Az elektrolitoldatban történő mérésekhez a tűt szigeteltük, a Faraday-áram csökkentése végett. A kísérlet alatt a tű elektrokémiai potenciálját a kettősréteg-tartományban tartottuk, ahol a Faraday-áram minimális. A mérésekhez háromelektrodos cellát használtunk. A munkaelektrod Cu (111) volt, segéd- és referenciaelektrodként platinát használtunk.

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM, HITACHI S-570) vizsgálatokat polikristályos rézelektrodokon (99,99%) végeztük. A minták előkészítése mechanikai és elektrokémiai polírozással történt. A mintákat a SEM-vizsgálat előtt 18 napig 0,1 mol·dm⁻³ Na₂SO₄ és 0,5 mmol·dm⁻³ 5-MFT oldatokban tartottuk.

Eredmények és értékelésük

Elektrokémiai vizsgálatok

A polikristályos rézelektrod különböző oldatokban (0,1 mol·dm⁻³ Na₂SO₄ és 0,1; 0,5; 1 mmol·dm⁻³ 5-MFT) felvett polarizációs görbéi az 1. ábrán láthatók. Az alapoldathoz (0,1 mol·dm⁻³ Na₂SO₄) viszonyítva az inhibitor jelenléte jelentős katódos és anódos áramsűrűség-csökkenést, valamint potenciáletolódást idéz elő. Az 1. táblázatban, a polarizációs görbék jellemző adatait (korróziós potenciál (E_{korr}), korróziós áramsűrűség (i_{korr})) foglaltuk össze.

Az inhibitor hatékonyságát ($\eta\%$) a következő képlettel fejezzük ki:

$$\eta(\%) = (i^0 - i_{\text{korr}}) / i^0 \quad (1)$$

ahol i^0 és i_{korr} - a korróziós áramsűrűség alapelektrolitban, illetve inhibitor tartalmazó oldatban.

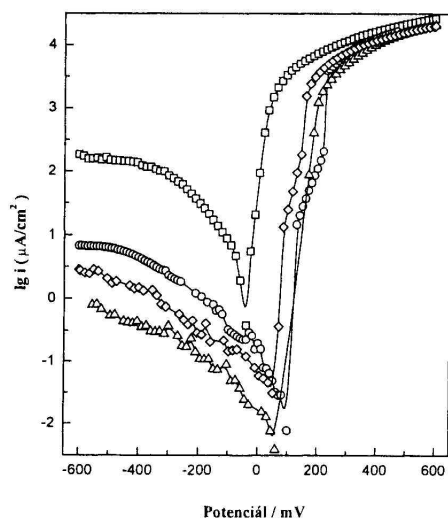
1. táblázat

E_{korr} és i_{korr} értékek $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oldatban és különböző inhibitor-koncentrációjú oldatokban

	E_{korr} (mV)	i_{korr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
$0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	-35	4
$1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$	100	0,187
$0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$	120	0,005
$0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$	90	0,08

Az E_{korr} és i_{korr} értékeket a megfelelő Tafel görbék meredekségéből számoltuk ki.

Az inhibitor hatékonyságának változását az inhibitor-koncentráció függvényében a polarizációs mérésekből kapott korróziós áramsűrűség, valamint a korróziós potenciál- adatok alapján meghatározhatjuk. A korróziós áramsűrűség $4 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ -ről $0,005 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ -re csökkent és a korróziós potenciál -35 mV -ről 120 mV -ra tolódott el (1. ábra) $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$ inhibitor-koncentráció esetén.



1. ábra

A rézelektrod polarizációs görbéi:

□- alapoldatban, ○- $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$,
△- $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$, ◇- $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$ -koncentrációjú oldatokban

Mérési eredmények kvarckristály- mikromérleggel

EQCM-méréseket $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ inhibitor tartalmazó elektrolitoldatban végeztük. A 2. ábra a rézelektrod tömegváltozását mutatja alapoldatban, valamint $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$ inhibitor jelenlétében. Az első tartományban (alapoldat, I. szakasz) az elektrod tömege rohamosan csökken, a görbe meredeksége a korrózió sebességét fejezi ki. Az oldat kicserélésével (inhibitoros oldat, II. szakasz) egy rövid tömegnövekedést észlelünk, amely a rézfelületen kialakult védőréteg képződésére utal. A követő szakaszban (III. szakasz), amikor az oldatot újból alapelektrolitra cseréltük ki, az elektrod tömege lényegesen nem változott. Ez, az inhibitor nagy hatékonyságát bizonyítja.

Az inhibitor hozzáadásával a tömeg csak kis mértékben növekszik, ami a fémfelületen kialakuló vékony szubmonovagy monomolekuláris réteg kialakulásával magyarázható. 2D típusú határfelületi védőfilm képződik.

A tömegváltozás a harmadik intervallumban (III., alapoldatban) kismértékű, ami egy stabil védőréteg jelenlétére utal.

A 2. táblázatban a korrózió sebességét (δ) tüntettük fel $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oldatban, valamint $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$ jelenlétében. Az adatok jó egyezést mutatnak a polarizációs mérésekkel.

2. táblázat

A rézelektrod korróziós sebessége $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oldatban és 5-MFT jelenlétében

Oldat	Korrózió sebessége δ ($\mu\text{m} \cdot \text{év}^{-1}$)
$0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	144
$0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$	2

A korróziósebességet a következő képlettel számoltuk:

$$\delta = (\Delta M \times 3600 \times 24 \times 365 \times 10^4) / (A \times D \times t) \quad (2)$$

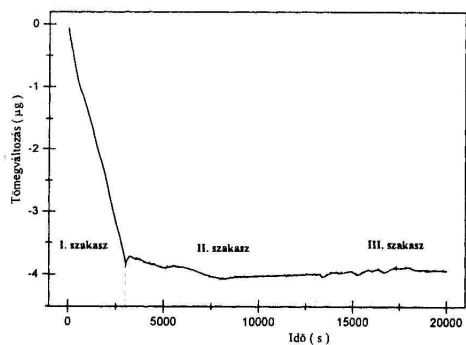
ahol δ - a korrózió sebessége ($\mu\text{m} \cdot \text{év}^{-1}$)

A - az elektród felülete (cm^2)

D - a réz sűrűsége ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

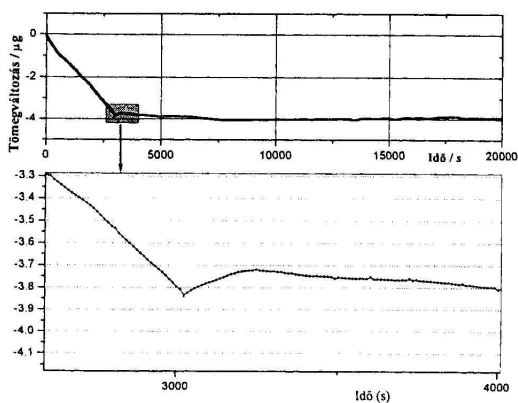
ΔM - a rézelektrod tömegcsökkenése (g)

t - a kísérleti idő (s)



2a. ábra

A rézelektrod tömegváltozása az idő függvényében, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oldatban, inhibitor nélkül (I. és III. szakasz) illetve 5-MFT jelenlétében (II. szakasz)



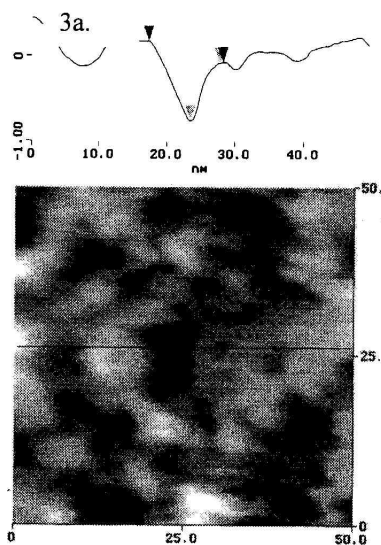
2b. ábra

Tömegváltozás az idő függvényében az inhibitor adszorpciója során.

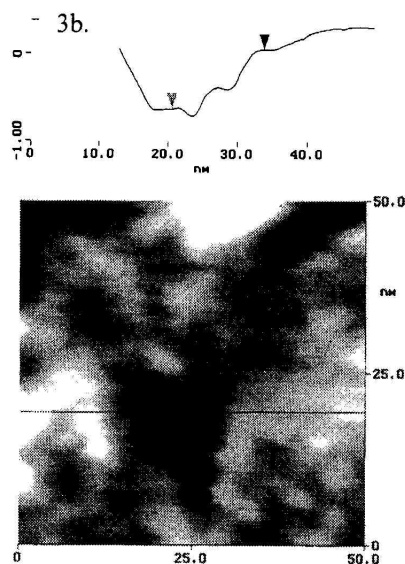
EC-STM vizsgálatok

Elektrokémiai alagútmikroszkóp (EC-STM) alkalmazásával lehetőség nyílik a felületen végbemenő morfológiai változások megfigyelésére nanométeres tartományban [13]. A morfológiai vizsgálatokat

alapelektrolitban és két különböző inhibitor-koncentrációjú (1 illetve $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ MFT) oldatban végeztük. A 3a., b. ábrák a Cu (111) korrózióját mutatják $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$



oldatban.



3. ábra

STM felvételek a Cu korróziós potenciálján: Cu (111) felület morfológiája (a.) $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oldatban ($\text{pH}=2,95$), bemerítéskor (b.) 5 perc után, (bias: $83,8 \text{ mV}$, setpoint: $1,39 \text{ nA}$, z-range: 1 nm), méret: $50 \times 50 \text{ nm}^2$.

A levegőn képződött védő oxidréteg a savas oldatban nem biztosít megfelelő védelmet, ezért a réz oldódása elkezdődik. A réz oldódását nyomon követve megfigyelhettük, hogy a felületen 1 nm mélységű lyukak képződnek, amelyek átmérője az idő függvényében növekedett.

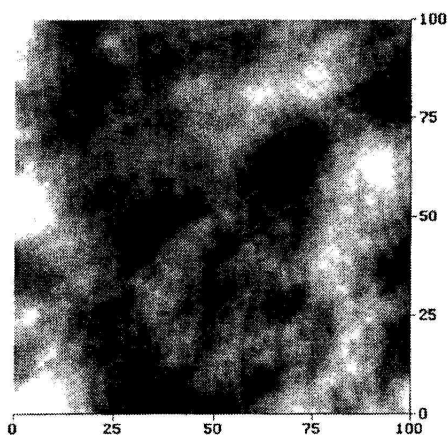
A 3. táblázatban összefoglalt adatok mutatják, hogy amíg lyukak mélysége 2 perc után sem változott, az átmérő 50%-kal növekedett 5 perc alatt.

3. táblázat

Lyukak mélysége a Cu (111) felületen $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 oldatban ($\text{pH} = 2,95$), különböző időpillanatokban

Idő (perc)	Vízszin. táv. (nm)	Merőleges táv. (nm)
1	13,5	0,7
2	21,5	1,0
3	23,0	1,0
4	25,0	1,0
5	31,0	1,0
6	32,0	1,0

Különböző inhibitor-koncentrációjú oldatokban a felület morfológiája, a nanométeres tartományban megváltozik.

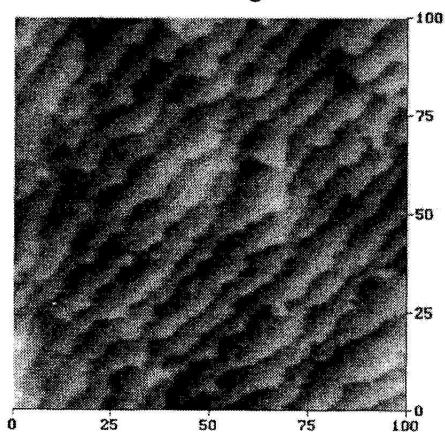


4a. ábra

Cu (111) felület, $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-MFT inhibitorot tartalmazó oldatban ($z\text{-range: } 1 \text{ nm}$, $\text{bias: } 105 \text{ mV}$, $\text{setpoint: } 1,09 \text{ nA}$), méret: $100 \times 100 \text{ nm}^2$ szoros illeszkedésű réteg hibahelyekkel

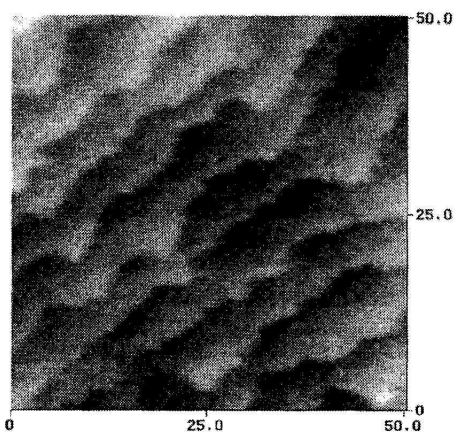
A 4a. ábra, $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-MFT tartalmazó oldatba bemerített réz felületét mutatja. A felületet szoros illeszkedésű vékony

inhibitor- réteg borítja amely egy nem folytonos védőréteg és a felület aktív helyein a réz további oldódása lehetséges.



4b. ábra

Cu (111) felület, $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-MFT-oldatban ($z\text{-range } 1 \text{ nm}$, $\text{bias: } 105 \text{ mV}$, $\text{setpoint: } 1,04 \text{ nA}$), méret: $100 \times 100 \text{ nm}^2$. Sima, keskeny teraszok láthatók.



5. ábra

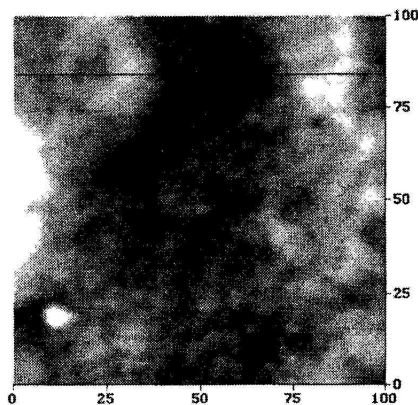
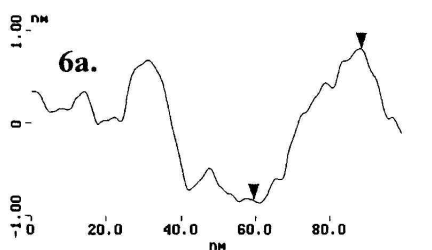
Cu (111) felület $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-MFT-oldatban 30 perc után ($z\text{-range: } 1 \text{ nm}$, $\text{bias: } 105 \text{ mV}$, $\text{setpoint: } 1,04 \text{ nA}$), méret: $50 \times 50 \text{ nm}^2$.

A 4b., 5 ábrák a rézminta felületét ábrázolják $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-MFT koncentrációjú oldatban. A felületen keskeny teraszok figyelhetők meg, amelyek nagysága monomolekuláris lepcsőknek ($0,2 \text{ nm}$) felelnek meg. Az inhibitor-molekulák rendezetten helyezkednek el a felületen, a rendelkezésükre álló teret kihasználva. A

vizsgálat alatt (30 perc) a felületen kialakult rendezett szerkezet nem mutatott változást.

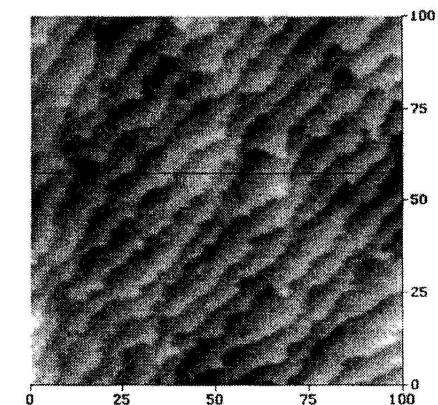
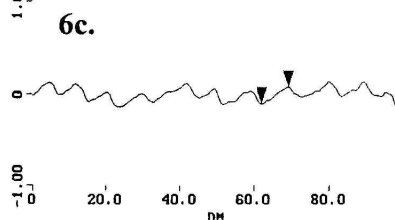
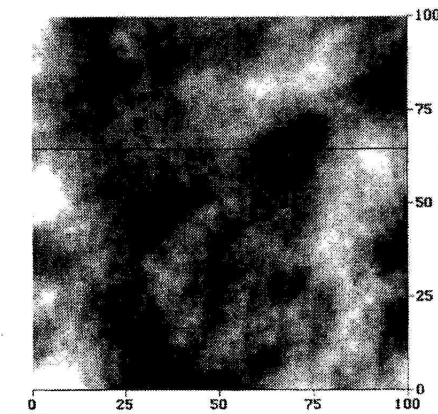
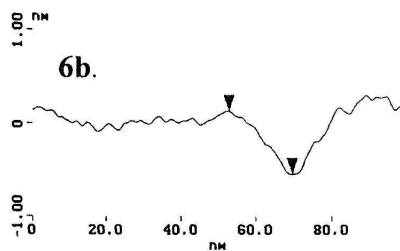
Az inhibitor nélküli oldatban a réz oldódása, a korróziós termékek képződése és növekedése figyelhető meg, amely a rézatomok nagyméretű mozgékonyaságára utal. A $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ inhibitor-koncentráció egy rendezett, kis mobilitású szerkezetet mutat, ami az 5-MFT molekula kemiszorpciójával magyarázható (5. ábra).

A 6a.,b.,c. ábrák a rézfelületek keresztmetszeti képét mutatják. Látható, hogy inhibitor nélküli oldatban a felületen 1 nm mélységű lyukak képződtek, míg inhibitor jelenlétében a felület egyenletesebb.



6. ábra

Keresztmetszeti képek: (a.) alapoldatban, (b.) $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-MFT, (c.) $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 5-MFT inhibitor-tartalmazó oldatban (z-range: 1 nm, bias: 105 mV, setpoint: 1,39 nA), a felület borítottsága függ az inhibitor koncentrációtól, méret: $100 \times 100 \text{ nm}^2$.



Az STM-felvételek lehetőséget nyújtottak a réz oldódásának és inhibíciójának tanulmányozására $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 oldatban. A korrózió az aktív helyeken

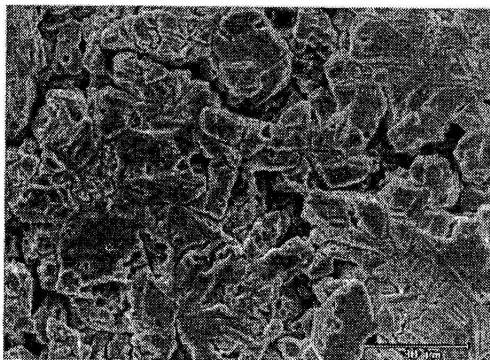
kezdődik el, és egyenletesen kiterjed az egész felületre, miközben korróziós termékek keletkeznek. 5-MFT jelenlétében a felületen fedőréteg képződik, amely az inhibitor

koncentrációtól függően különböző védőképességet biztosít.

meg, ami egy simább bemaródások nélküli felületben nyilvánul meg.

SEM-vizsgálatok

A SEM-vizsgálatok lehetővé tették a rézfelületen kialakult védőréteg, valamint a korróziós termékek megfigyelését. A 7. ábrán látható a rézelektrod felülete alapoldatban ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$) tartott 18 nap után, a 8. ábrán pedig inhibitoros ($0,5 \text{ mmol.dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$) oldatban, 18 nap után.



7. ábra
 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oldatban tartott Cu-minta SEM-képe ($t=18 \text{ nap}$)



8. ábra
 $0,5 \text{ mmol.dm}^{-3} \text{ 5-MFT}$ tartalmazó $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oldatba tartott Cu minta SEM képe ($t=18 \text{ nap}$)

A különbségek szembeütők: míg az alapoldatban oxidréteg, korróziós termékek és lyukak észlelhetők, az inhibitoros oldatban tartott mintán védőfilm jelenléte figyelhető

Összefoglalás

A réz oldódását és az 5-merkaptó-1-fenil-tetrazol adszorpciós tulajdonságait tanulmányoztuk $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2,95$) oldatban, potenciostatikus mérések, in-situ elektrokémiai kvarckristály-mikromérleges, pásztázó alagútmikroszkópos és pásztázó elektronmikroszkópos kísérleti technikák felhasználásával.

A mérések célja az 5-MFT inhibíciós hatásának vizsgálata a réz korróziójára az inhibitor koncentráció függvényében. A méréseket három különböző inhibitor koncentrációjú oldatban végeztük.

A réz oldódása jelentős mértékben csökken az inhibitor jelenlétében. Csökken az anódos és katódos áramsűrűség, valamint a korróziós potenciál is pozitívabb irányba tolik el.

Az elektrogravimetriás mérések kimutatták, hogy az alkalmazott inhibitor jó védőképességet biztosít savas közegben. Az inhibitor tartalmú oldat hozzáadásával a tömeg $0,1 \mu\text{g}$ növekedést mutatott az első 4 percben, a következő 12 percben egy kis tömegcsökkenést észleltünk, majd a tömegváltozás a minimálisra csökkent. A kis tömegnövekedés egy 2D típusú határfelületi védőfilm képződésével magyarázható. A rézelektrod viselkedéséről savas oldatban a EQCM-módszer gyors, gyakorlati információkkal szolgál az inhibitor adszorpciós tulajdonságairól.

A pásztázó alagútmikroszkópos eredmények a felületen kialakult védőfilm jelenlétét bizonyítják. Az inhibitor koncentráció változtatásával a felület borítottsága különbözik.

Mérési eredményeink alapján a $0,5 \text{ mmol.dm}^{-3}$ inhibitor koncentráció bizonyult optimálisnak. Nagy 5-MFT koncentráció (1 mmol.dm^{-3}) esetén a védőképesség kisebb, mivel olyan Cu-MFT oldódó komplexek képződnek, amelyek elősegítik a réz oldódását.

Kis koncentrációban ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a felület borítottsága nem biztosított.

A vizsgálataink eredményei alapján, az 5-merkaptó-1-fenil-tetrazol-molekula savas szulfátartalmú közegben réz szerkezeti anyagok esetén hatékony inhibitornak bizonyult.

Köszönetet mondunk a *Domus Hungarica Scientiarum et Artiumnak*, az *Erdélyi Múzeum Egyesületnek* valamint az *OTKA irodának (F025492, T019785)* az általuk nyújtott segítségért, valamint *F. Zucchi professzornak (Ferrari Egyetem)* a vizsgálati inhibitorért.

Investigation of 5-mercapto-1-phenyl-tetrazole inhibition properties by using EQCM and EC-STM techniques
Gy. Vastag, E. Szócs, A. Shaban, G. Konczos, E. Kálmán

The mechanism of copper corrosion and its inhibition have been studied using electrochemical techniques, *in-situ* electrochemical scanning tunneling microscopy (EC-STM) and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) methods. The morphological changes of Cu(111) were followed in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 solution at $\text{pH}=2.95$. The adsorption, orientation and ordering of 5-mercapto-1-phenyl-tetrazole (5-MPhTT) at different concentrations have been studied. The anodic dissolution of copper in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 was clearly modified and hindered by the addition of 5-MPhTT. The anodic current density was reduced sharply due to the adsorption of the inhibitor on the metal surface thus providing protection. QCM data revealed that the addition of the inhibitor to the aggressive solution did not cause a continuous increase of the electrode mass. This fact indicates that the inhibition of copper corrosion was due to the adsorption of a mono-layer.

IRODALOM

- ¹ J. Penninger, K. Wippermann, J. W. Schultze: *Werkstoffe und Korrosion*, **38**. 649. 1987.
- ² J.B. Cotton, I.R. Scholes: *Br. Corros.J.*, **2**. 1. 1967.
- ³ G.W. Poling: *Corros. Sci.*, **10**. 359. 1970.
- ⁴ F. Zucchi, M. Fonsati, G. Trabanelli: *Giornate Nationali Sulla Corrosione e Protezione- 3rd Edizione*, AIM, Milano, 115. 1996.
- ⁵ S. Bruckenstein, M. Shay: *Electrochim. Acta*, **30**. 1295. 1985.
- ⁶ A. Shaban, E. Kálmán, J. Telegdi, G. Pálincás, Gy. Dóra: *Appl. Phys. A*, **66**. 545. 1998.
- ⁷ M. R. Vogt, W. Polewska, O. M. Magnussen, R. J. Behm: *J. Electrochem. Soc.*, **144**. 113. 1997.
- ⁸ M. Benje, M. Eiermann, U. Pittermann, K. Weil: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**. 435. 1986.
- ⁹ K. Kanazawa, J. Gordon II: *Anal. Chem.*, **57**. 1770. 1985.
- ¹⁰ E. Müller: *Praktikum der Elektrochemie*, Steinkopf-Verlag, 1953.
- ¹¹ O. M. Magnussen, M. R. Vogt, J. Scherer, R. J. Behm: *Appl. Phys. A*, **66**. 447. 1998.
- ¹² R. Kazinczi, E. Szócs, E. Kálmán, P. Nagy: *Appl. Phys. A*, **66**. 535. 1998.
- ¹³ *Electrochem. Phase Formation and Growth*, Edited by E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH, 1996.

Budapest, MTA Kémiai Kutatóközpont
Érkezett: 1999. XII. 3.
Közlésre elfogadtuk: 2000. I. 6.