KORRÓZIÓS figyelő

XXXXII. évfolyam 6. szám 2002

TARTALOM

Bacskai Antal: Korróziós vizsgálatok 179
Grünwald Ernő – Rusu, Ioana – Átyim Pál – Várhelyi Csaba – Várhelyi Csaba jr.: Furfurol és furfuril-alkohol hatásmechanizmusa fémbevonatok galvanikus leválasztására. II. Furfurol és furfuril-alkohol savas elektrolitokban 188
Vastag Gyöngyi – Szőcs Edit – Shaban, Abdul – Kálmán Erika: Tiazolszármazékok mint rézkorróziós inhibitorok savas közegben 193
Lehofer Kornél – Borosnyói Adorján: Acélbeton szerkezetek korróziós állapotának ellenőrzése 198

SZEMLE

Horvátth Márton: Szennyvízrothasztó acéltartályok katódos védelme 202
Rendezvénybeszámolók 203
Rendezvények 205
Hírek 205
Üzlet 206
Folyóiratok tartalmából 209
2002. évi betűrendes tartalomjegyzék, névmutató, tárgymutató 212

CONTENTS

A. Bacskai: Corrosion examinations 179
E. Grünwald, I. Rusu, P. Átyim, Cs. Várhelyi, Cs. Várhelyi jr.: Action-mechanism of furfural and furfuryl alcohol additives on electrodeposition of metals. II. Furfural and furfuryl alcohol additives in acidic electrolytes 188
Gy. Vastag, E. Szőcs, A. Shaban, E. Kálmán: Thiazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in acidic solutions 193
K. Lehofer, A. Borosnyói: Checking of reinforced concrete in respect to corrosion conditions 198
M. Horvátth: Cathodic protection of steel tanks used for purification of sewage water 202

jetischen Galvanotechnik. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ. 1962. 29.
9. Fichter, F.: Organische Elektrochemie. Leipzig, 1942. 239.
10. Marianescu, A. – Andronianţ, Gh. – Bay, E.: Tehnologii electrochimice şi chimice de protecţie a materialelor metalice. (Elektrokémiai és kémiai technológiák fémes anyagok korrózióvédelmére) Editura Technică, Bucureşti, 1894.
11. Grünwald, E. – Juhos, Cs. – Várhelyi, Cs.: Revista Industria Uşoară 1989. **36.** (5) 217.
12. Grünwald, E. – Harsányi , M. – Harsányi, Júlia: Román szabadalom 86 133/1984. szept. 24.

TIAZOLSZÁRMAZÉKOK MINT RÉZKORRÓZIÓS INHIBITOROK SAVAS KÖZEGBEN

Vastag Gyöngyi – Szőcs Edit* – Shaban, Abdul* – Kálmán Erika*#
(Újvidéki Egyetem, TTK, Novi Sad, Jugoszlávia)
*(*MTA Kémiai Kutatóközpont, Kémiai Intézet, Budapest)*
(#Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet, Budapest)

A réz jó megmunkálhatósága, jó elektromos- és hővezető képessége, valamint korrózióállósága miatt gyakran használt szerkezeti anyag. Korrózióállóságát a felületén jelenlevő oxidréteg biztosítja. A felületi oxidréteg szerkezetét és vastagságát a felülettel érintkező agresszív közeg összetétele és az érintkezés időtartama befolyásolja. Vizes oldatokban és oldott oxigéntől mentes savakban a réz nem korrodálódik, oxidáló savakban, vagy oldott oxigén és komplex-képzők jelenlétében viszont igen [1]. Réz korróziójakor a felületi oxidréteg sérül, illetve oldódik. A réz aktív oldódási folyamata savas közegben – az elektrolitoldat kémhatásától, összetételétől függően – többféle mechanizmus szerint játszódhat le.

Mattson és Bockris [2] vizsgálatai szerint a réz oldódása szulfáttartalmú savas oldatban két egymás után következő egyelektronos lépésben játszódik le. A kétlépcsős mechanizmus esetén, a rézelektródon a következő folyamatok játszódnak le:

$$Cu \rightleftarrows Cu^{+} + e^{-} \quad (1)$$

$$Cu^{+} \rightleftarrows Cu^{2+} + e^{-} \quad (2)$$

A réz oldódása jelentősen csökkenthető inhibitorok jelenlétében. Napjainkban leggyakrabban használt rézkorróziós inhibitorok szerves vegyületek, mint pl. az azolok, triazolok és származékaik [3–5]. Ezen vegyületek jó inhibeáló tulajdonságot mutatnak semleges, enyhén savas vagy lúgos közegben, azonban savas oldatokban kevésbé hatékonyak. Semleges közegben az inhibitorhatás a felületi oxidrétegben lejátszódó adszorpció következménye, míg savas oldatokban a védőréteg az oxidréteget nem tartalmazó fémfelületen alakul ki [6]. A savas rézkorrózió inhibitorai a legkülönbözőbb típusúak lehetnek. A legtöbb hatásosnak tekinthető inhibitor molekula kén-, nitrogén- vagy oxigénatomot tartalmaz [7]. A kénatomot tartalmazó molekulák szulfáttartalmú közegben, míg a nitrogénatomot tartalmazók kloridos oldatokban hatékonyak [4]. Ezzel összefüggésben nagy jelentőségűek azok a munkák, amelyek új vegyületeket vizsgálnak és kapcsolatot keresnek az anyag inhibeáló tulajdonsága és szerkezeti sajátosságai között.

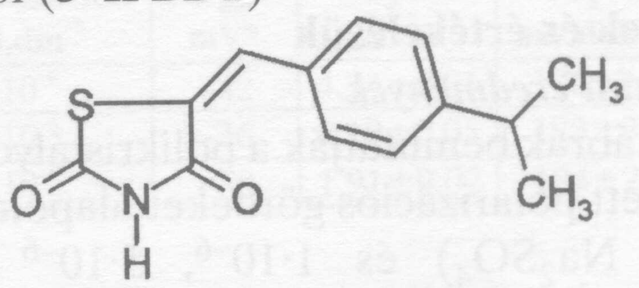
Munkánk során olyan tiazolszármazékokat vizsgáltunk rézelektródon, amelyek inhibeáló hatással rendelkeznek szulfáttartalmú savas közegekben (pH = 2,95) [8, 9].

Kísérleteink során tanulmányoztuk a rézelektród elektrokémiai viselkedését alapoldatban és inhibitor jelenlétében. Polarizációs méréseket végeztünk az inhibitorhatékonyság meghatározására. *In situ* atomi erőmikroszkóp (AFM) [10, 11] alkalmazásával a réz felületén nano-tartományban végbemenő változásokat követtük nyomon.

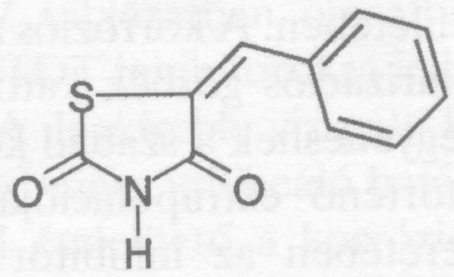
Kísérletek

A következő vegyületeket vizsgáltuk [12]:

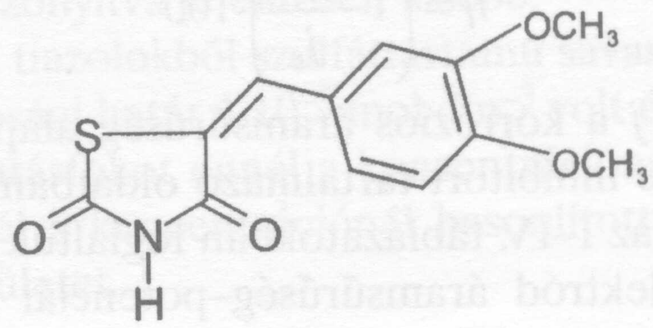
– 5-(4'-izopropil-benzilidén)-2,4-dioxo-tetrahidro-1,3-tiazol (**5–IPBDT**)



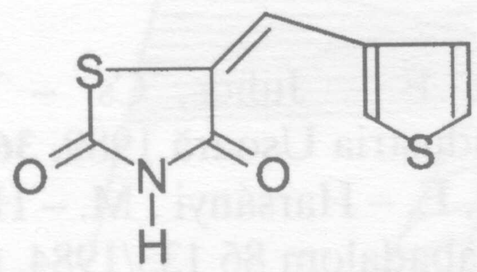
– 5-benzilidén-2,4-dioxo-tetrahidro-1,3-tiazol (**5–BDT**)



– 5-(3',4'-dimetoxi-benzilidén)-2,4-dioxo-tetrahidro-1,3-tiazol (**5–MBDT**)



– 5-(3'-tenilidén)-2,4-dioxo-tetrahidro-1,3-tiazol (**5–TDT**)



A méréseket 0,1 mol·dm^{-3} Na_2SO_4 alapoldatban és különböző koncentrációjú inhibitor jelenlétében végeztük. Minden mérés előtt az oldat pH-ját 2,95-re állítottuk kénsav hozzáadásával. A vizsgálat során az oldatok levegővel érintkeztek és keverést alkalmaztunk.

Vizsgálati módszerek

Polarizációs mérések

A méréseket háromelektródos cellában Solartron (ECI–1286) műszerrel végeztük. Munkaelektródként 9,5 mm átmérőjű polikristályos rézelektródot (99,99%) használtunk. A segédelektród platinaháló, a referenciaelektród pedig telített kalomelelektród (TKE) volt. A rézelektródot használat előtt 1200-as fokozatú csiszolópapírral políroztuk. Az elektrokémiai méréseket –500 mV és +500 mV potenciáltartományban végeztük, 10 mV/min polarizációs sebességgel, alapoldatban és $1\cdot10^{-6}$–$1\cdot10^{-5}$ mol·dm^{-3} inhibitorkoncentráció tartományban.

Atomi erőmikroszkópos vizsgálatok

In situ atomi erőmikroszkópos (AFM) kísérletekhez polikristályos rézmintát használtunk. A minta előkészítése mechanikai polírozással (0,25 μm gyémántpaszta) történt. A vizsgálatokat 30 perccel az oldatba merítés után végeztük, alapoldatban illetve a leghatékonyabb inhibitorkoncentrációjú oldatokban.

A mérésekhez Molecular Imaging (PicoStat, USA) műszert használtunk és a pásztázó tű szilíciumnitrid (Si_3N_4) anyagból készült.

Eredmények és értékelésük

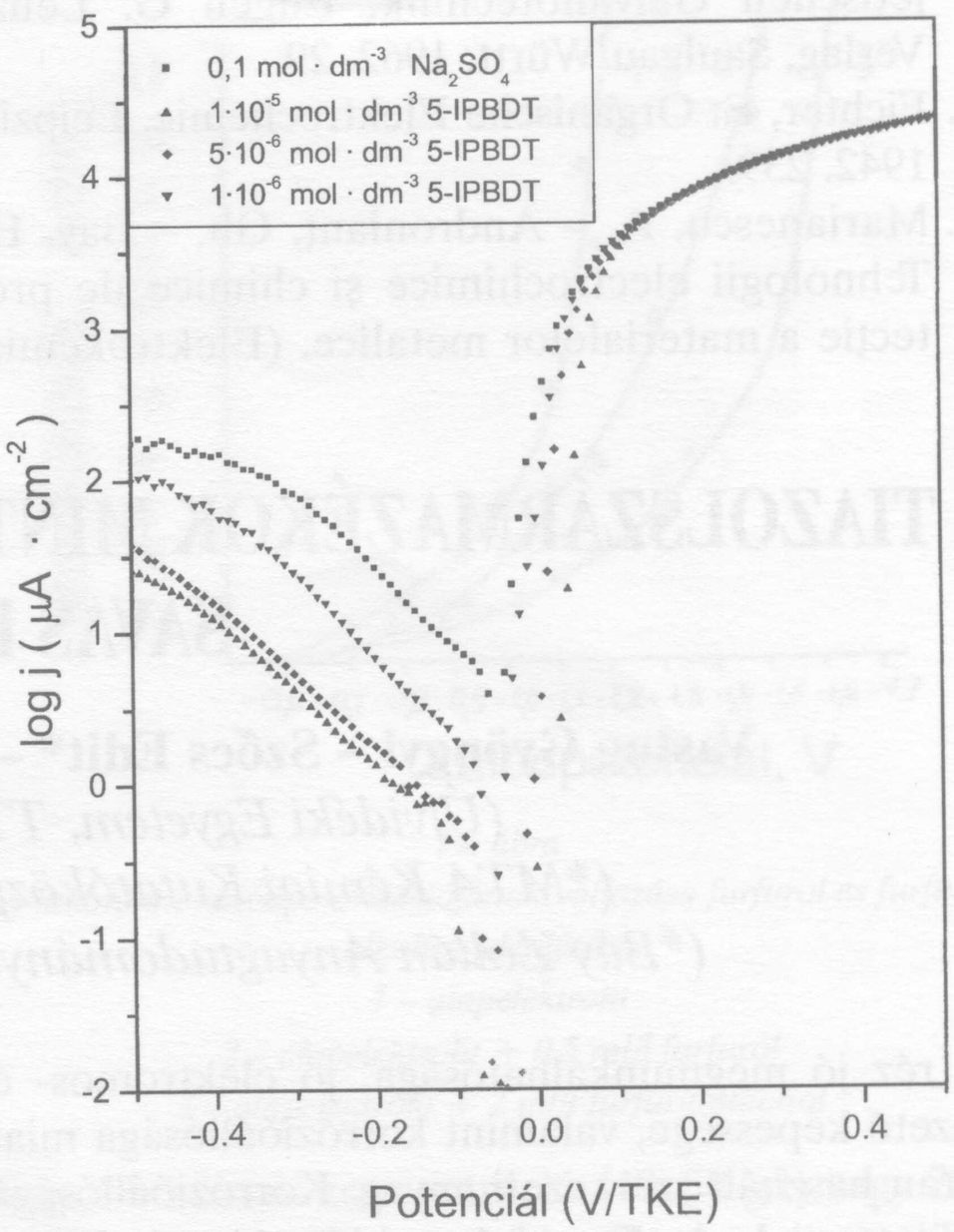
Elektrokémiai eredmények

Az 1–4. ábrák bemutatják a polikristályos rézelektródon felvett polarizációs görbéket alapoldatban (0,1 mol·dm^{-3} Na_2SO_4) és $1\cdot10^{-6}$, $5\cdot10^{-6}$ és $1\cdot10^{-5}$ mol·dm^{-3} koncentrációjú 5–IPBDT (1. ábra), 5–BDT (2. ábra), 5–MBDT (3. ábra) és 5–TDT (4. ábra) inhibitorok jelenlétében. A korróziós áramsűrűség (j) értékeket a polarizációs görbék katódos szakaszára illesztett Tafel-egyenesnek a szabad korróziós potenciálra (E_{korr}) történő extrapolációjával határoztuk meg. A j ismeretében az inhibitor hatékonyságát (η%) a következő képlettel számítottuk ki:

$$\eta = \left(1 - \frac{j}{j_0}\right)\cdot 100$$

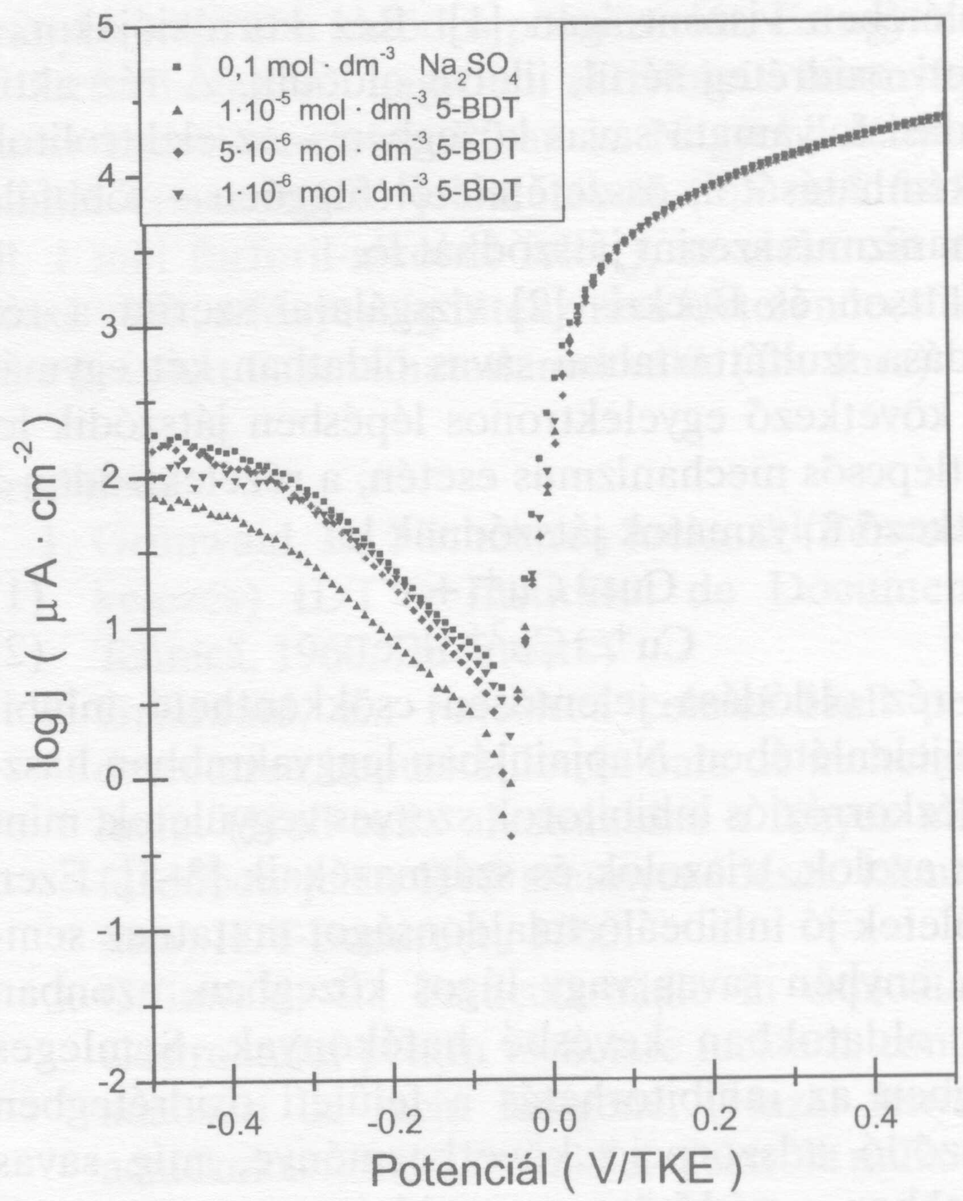
ahol j_0 és j a korróziós áramsűrűség alapelektrolitban, illetve inhibitort tartalmazó oldatban. Az eredményeket az I–IV. táblázatokban foglaltuk össze.

A rézelektród áramsűrűség–potenciál görbéje a



1. ábra

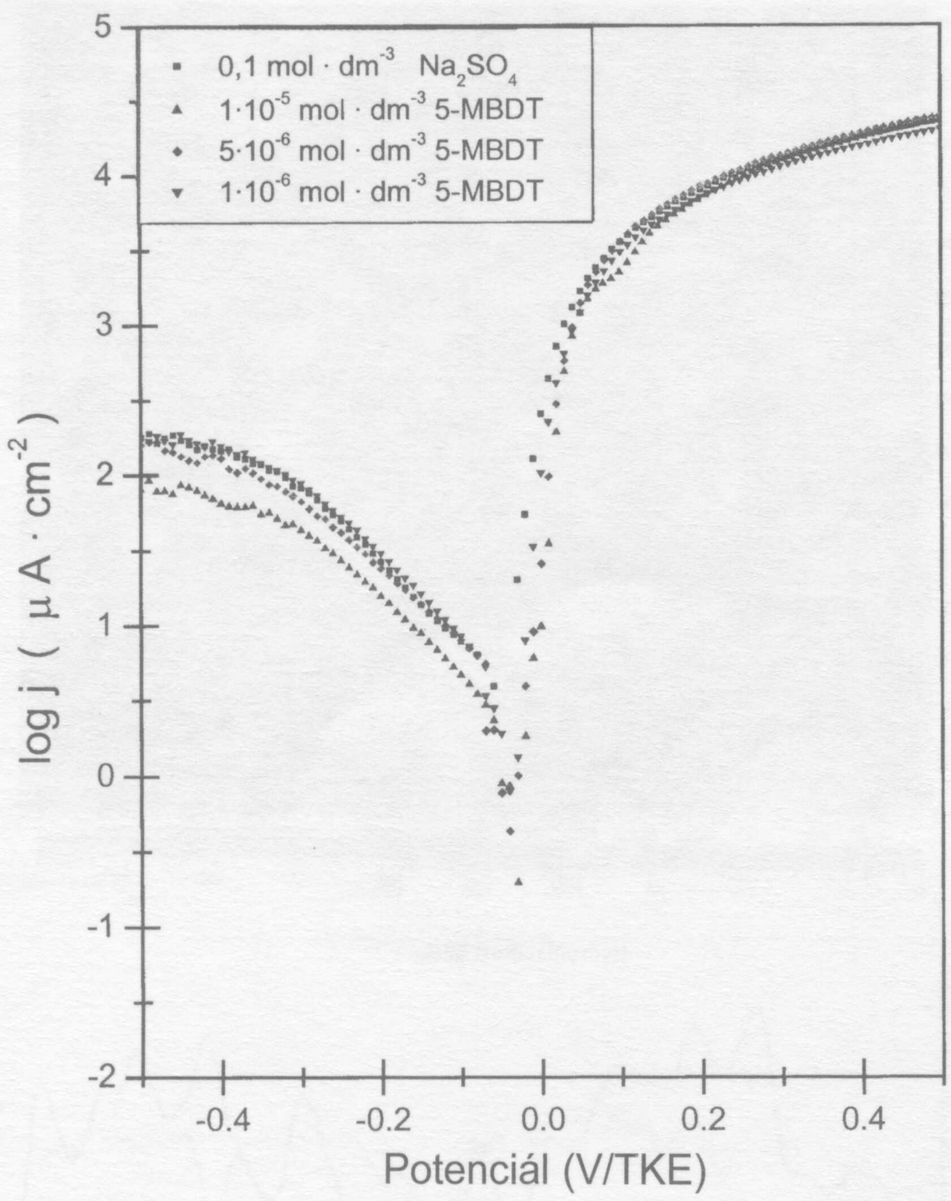
Rézelektród polarizációs görbéi (■) alapoldatban (pH = 2,95) és különböző koncentrációjú 5–IPBDT esetén: (▲) $1\cdot10^{-5}$ mol·dm^{-3}, (◆) $5\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3}, (▼) $1\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3}. Polarizációs sebesség: 10 mV/perc



2. ábra

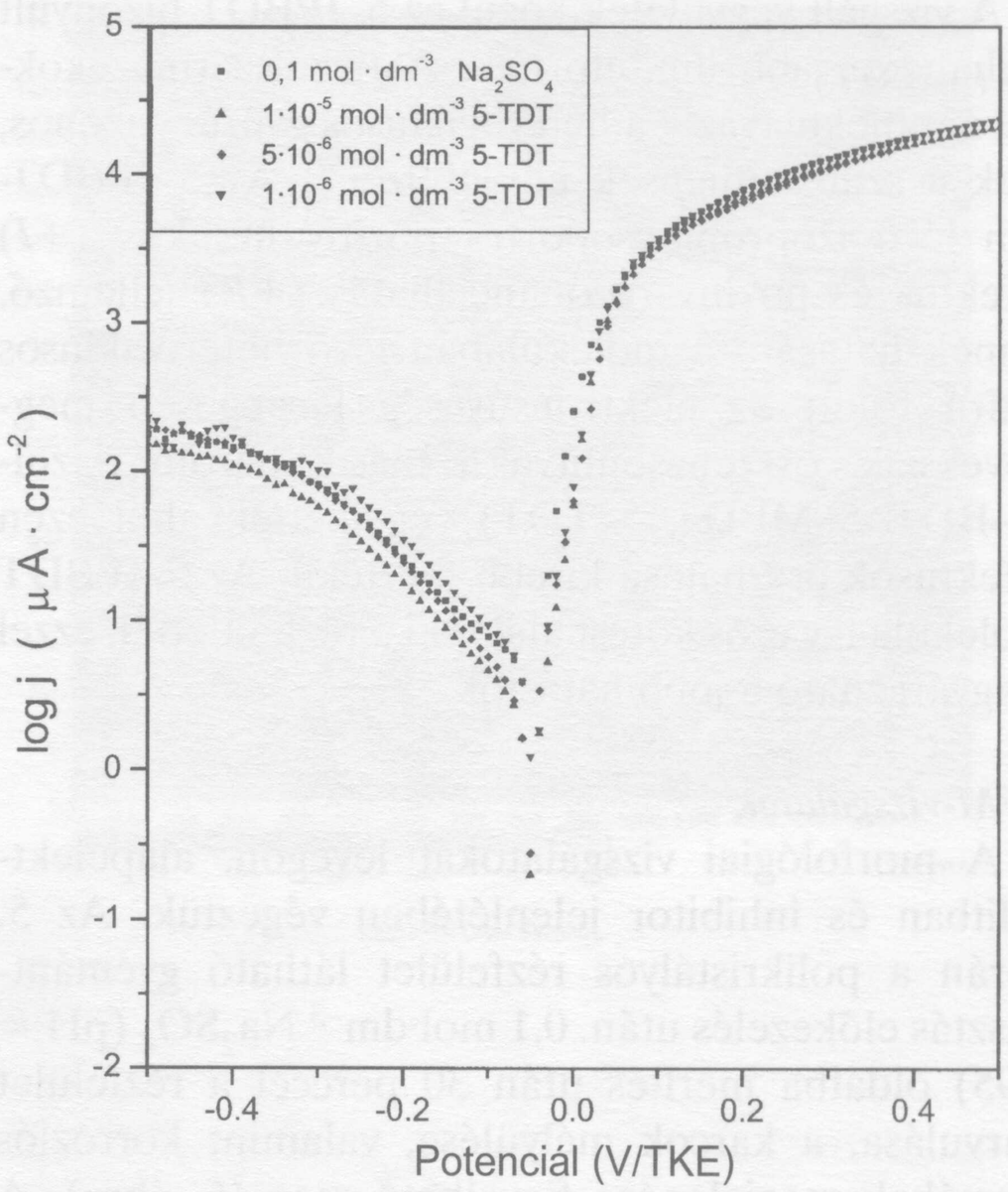
Rézelektród polarizációs görbéi (■) alapoldatban (pH = 2,95) és különböző koncentrációjú 5–BDT esetén: (▲) $1\cdot10^{-5}$ mol·dm^{-3}, (◆) $5\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3}, (▼) $1\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3}. Polarizációs sebesség: 10 mV/perc

szulfáttartalmú savas közegben (0,1 mol·dm^{-3} Na_2SO_4, pH = 2,95) tapasztalható jellegzetes viselkedést mutat. A meghatározott szabad korróziós



3. ábra

Rézelektród polarizációs görbéi (■) alapoldatban (pH = 2,95) és különböző koncentrációjú 5–MBDT esetén: (▲) $1\cdot10^{-5}$ mol·dm^{-3}, (◆) $5\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3}, (▼) $1\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3}. Polarizációs sebesség: 10 mV/perc



4. ábra

Rézelektród polarizációs görbéi (■) alapoldatban (pH = 2,95) és különböző koncentrációjú 5–TDT esetén: (▲) $1\cdot10^{-5}$ mol·dm^{-3}, (◆) $5\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3}, (▼) $1\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3}. Polarizációs sebesség: 10 mV/perc

I. táblázat **Korróziós áramsűrűség (j), katódos Tafel meredekség (b_k) és inhibitorhatékonyság (η) értékek különböző 5–IPBDT inhibitor-koncentrációnál**

Koncentrációk mol.dm^{-3}	E_{korr} mV*	j μA· cm^{-2}	b_k mV· dek^{-1}	η %
1.10^{-6}	–41	1,37±0,1	196±1	66
5.10^{-6}	–27	0,32±0,01	200±3	92
1.10^{-5}	–8	0,16±0,01	202±2	96

II. táblázat **Korróziós áramsűrűség (j), katódos Tafel meredekség (b_k) és inhibitorhatékonyság (η) értékek különböző 5–BDT inhibitor-koncentrációnál**

Koncentrációk mol.dm^{-3}	E_{korr} mV*	j μA.cm^{-2}	b_k mV.dek^{-1}	η %
1.10^{-6}	–49	3,18±0,01	178±4	22
5.10^{-6}	–40	2,61±0,01	175±1	36
1.10^{-5}	–38	1,32±0,01	202±2	68

III. táblázat **Korróziós áramsűrűség (j), katódos Tafel meredekség (b_k) és inhibitorhatékonyság (η) értékek különböző 5–MBDT inhibitor-koncentrációnál**

Koncentrációk mol.dm^{-3}	E_{korr} mV*	j μA.cm^{-2}	b_k mV.dek^{-1}	η %
1.10^{-6}	–48	4,14±0,03	188±2	–
5.10^{-6}	–34	3,58±0,02	187±3	12
1.10^{-5}	–21	1,61±0,01	185±3	60

IV. táblázat **Korróziós áramsűrűség (j), katódos Tafel meredekség (b_k) és inhibitorhatékonyság (η) értékek különböző 5–TDT inhibitor-koncentrációnál**

Koncentrációk mol.dm^{-3}	E_{korr} mV*	j μA.cm^{-2}	b_k mV.dek^{-1}	η %
1.10^{-6}	–42	4,34±0,01	176±1	–
5.10^{-6}	–36	2,10±0,05	173±3	48
1.10^{-5}	–30	1,91±0,02	184±2	53

**30 perc bemerítés után mérve*

potenciál 30 perc bemerítés után –51 mV, a korróziós áramsűrűség értéke 4,07 ± 0,01 μA·cm^{-2} volt és a katódos tartományban a Tafel-féle meredekség (b_k) 191 ± 1 mV·dek^{-1} értéket kaptunk.

Mind a négy vizsgált inhibitor csökkenti a korróziós áramsűrűséget az alapoldathoz viszonyítva. Az I. és II. táblázat adataiból látható, hogy az 5–IPBDT és az 5–BDT hatékonysága a koncentráció függvényében növekedik. Az 5–IPBDT-nek $5\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3} koncentrációjánál a hatékonyság eléri a 90%-ot, amely nem mutat lényeges változást a koncentráció kétszeres növelésénél ($1\cdot10^{-5}$ mol·dm^{-3}) sem. Az 5–BDT hatékonysága a koncentráció növelésével monoton növekedést mutatott. A b_k értékek növekednek, ahogy az inhibitor koncentrációja nő. Ez a jelenség az inhibitor adszorpciójára utal, ami a kettős rétegben történő változásokkal magyarázható [13].

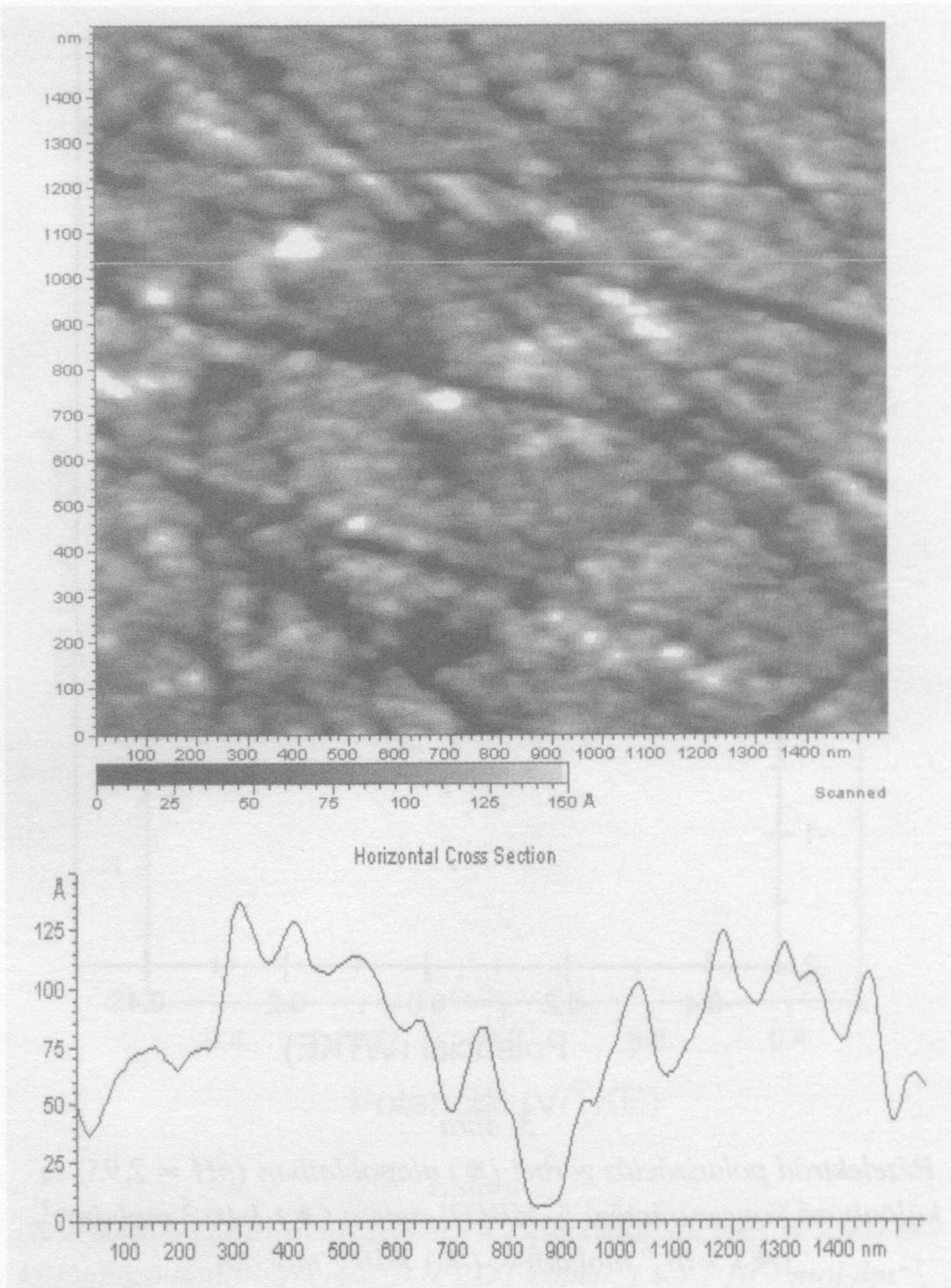
A III. és IV. táblázatban összefoglalt adatok az 5–MBDT és 5–TDT inhibitorokra jellemző értékeket tartalmazzák. A legkisebb vizsgált koncentrációnál ($1\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3} nincs inhibeáló hatás. A koncentráció növelésével észlelhető a korróziós áramsűrűség csökkenése. Ezen anyagok (5–MBDT, 5–TDT) hatékonysága azonban az 5–IPBDT és 5–BDT inhibitorokhoz viszonyítva jelentősen kisebb.

Mivel a tiazolokból szulfáttartamú savas közegben az oldhatósági határ $1\cdot10^{-5}$ mol·dm^{-3} volt és egyben a legjobb hatásfokot ennél a koncentrációnál értük el, ezért ennél a koncentrációnál hasonlítottuk össze a négy vegyületet.

A vizsgált vegyületek közül az 5–IPBDT bizonyult leghatékonyabb inhibitornak. A tiazolszármazékoknál a molekulaváz – a heterociklusos gyűrű – azonos, csak a szubsztituensek különbözőek. Az 5–IPBDT-ban lévő izopropil-csoportra pozitív induktív (+*I*) effektus és pozitív rezonanciahatás (+*R*) jellemző. Ennek hatására a molekulában lévő heterociklusos gyűrű fölött az elektronsűrűség lényegesen megnövekszik, összehasonlítva a másik három tiazol- (5–BDT, 5–MBDT, 5–TDT) vegyülettel, ahol ezen effektusok összhatása kisebb mértékű. Az 5–IPBDT molekula így erős kötést alakít ki a rézfelülettel, ezzel magyarázható a jobb hatásfok.

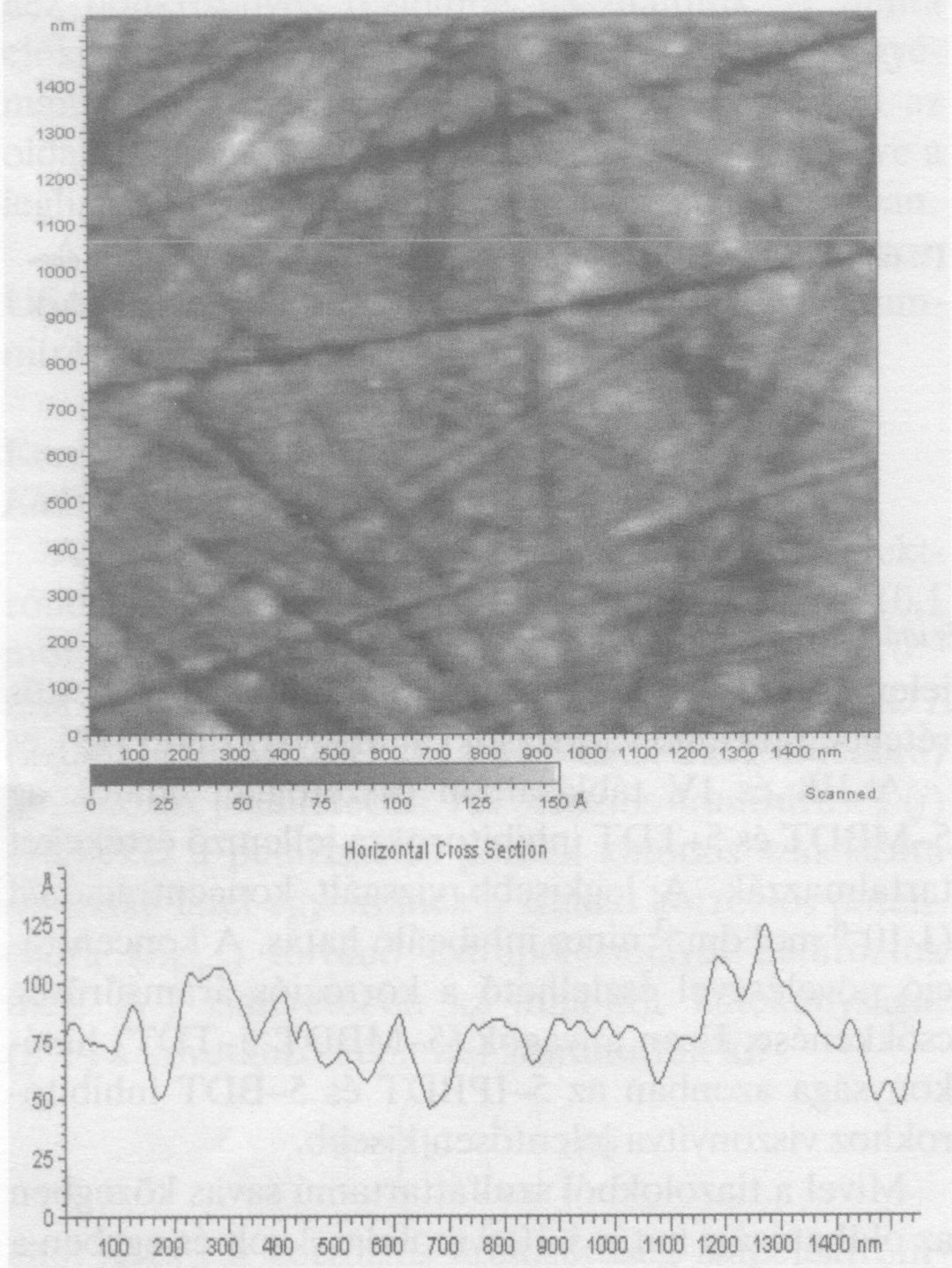
AFM-vizsgálatok

A morfológiai vizsgálatokat levegőn, alapelektrolitban és inhibitor jelenlétében végeztük. Az 5. ábrán a polikristályos rézfelület látható gyémántpasztás előkezelés után. 0,1 mol·dm^{-3} Na_2SO_4 (pH = 2,95) oldatba merítés után 30 perccel a rézfelület durvulása, a karcok mélyülése, valamint korróziós termékek megjelenése figyelhető meg (6. ábra). A 7–10. felvételeken a rézfelület szerkezete látható 1·10^{-5} mol·dm^{-3} inhibitor koncentrációjú oldatokban. Az alapelektrolithoz viszonyítva inhibitoros oldatokban nem észleltünk korróziótermékeket, a rézfelület simább, amint ezt a keresztmetszeti analízis is igazolja. Az inhibitorok hatására a levegőn felvett képhez viszonyítva lényeges morfológiai változást nem figyel-



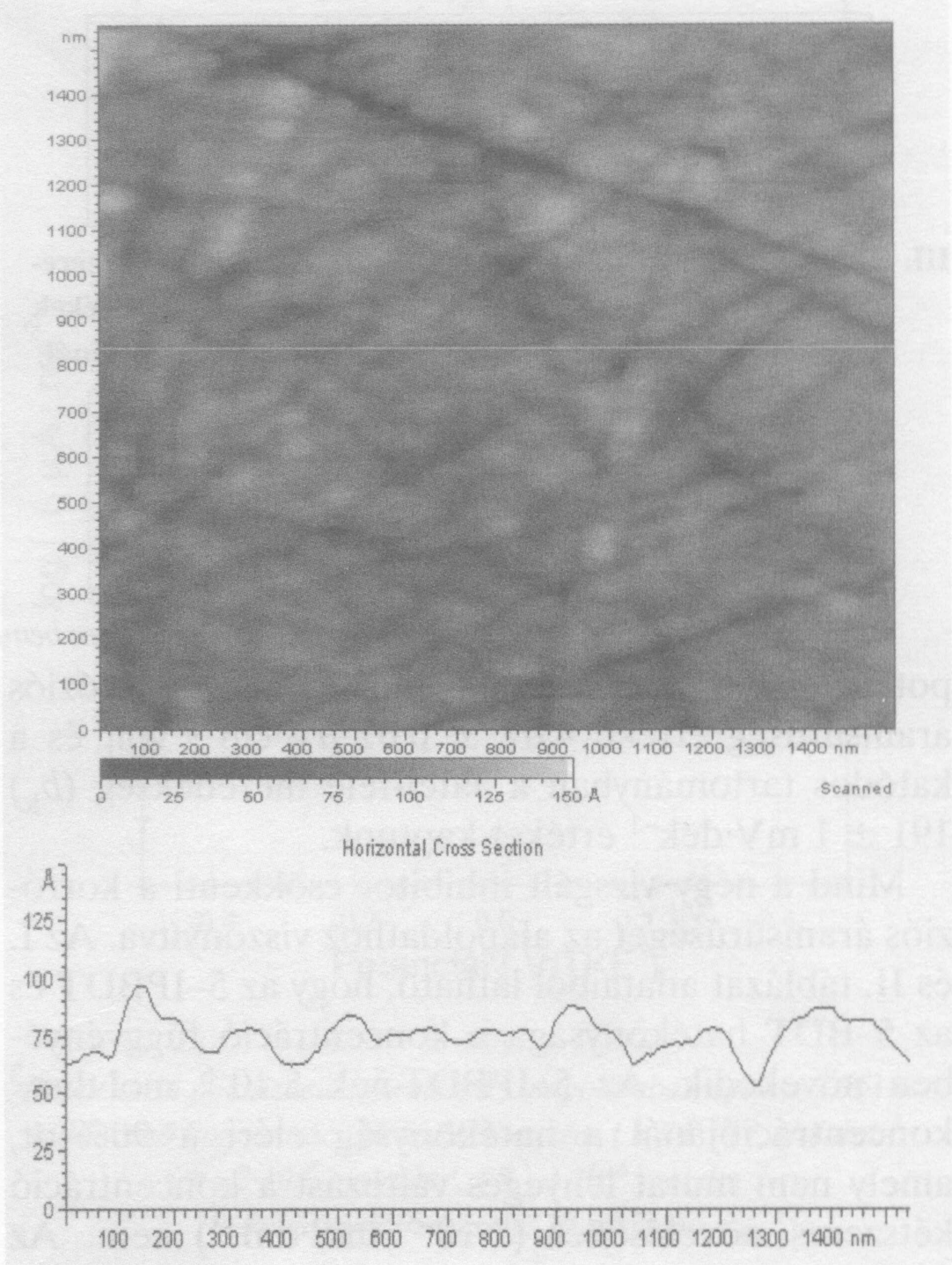
6. ábra

AFM-felvétel a polikristályos réz felületéről 0,1 mol·dm^{-3} Na_2SO_4 oldatban (pH = 2,95)



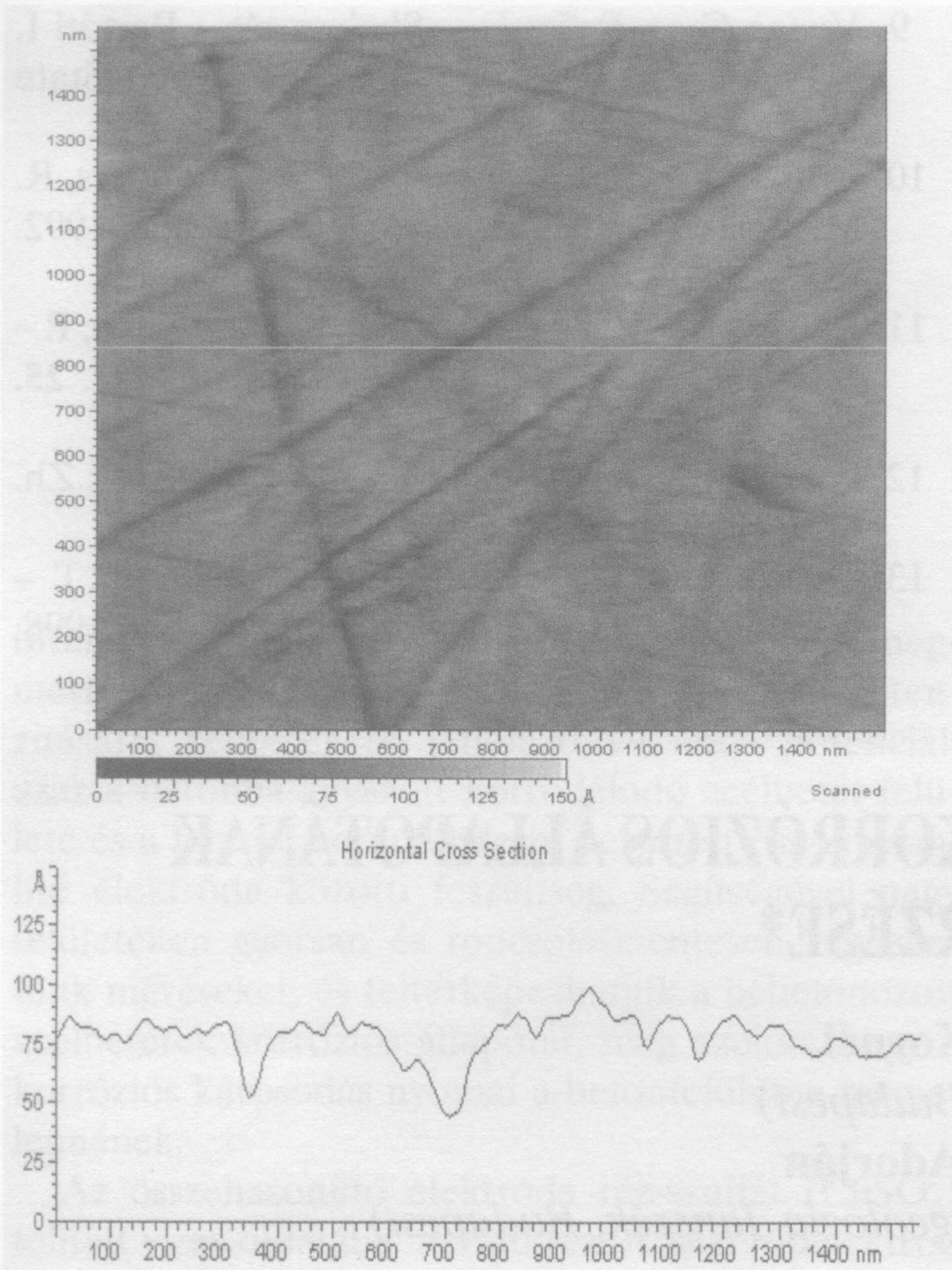
5. ábra

AFM-felvétel a polikristályos réz felületéről gyémántpasztás előkezelés után

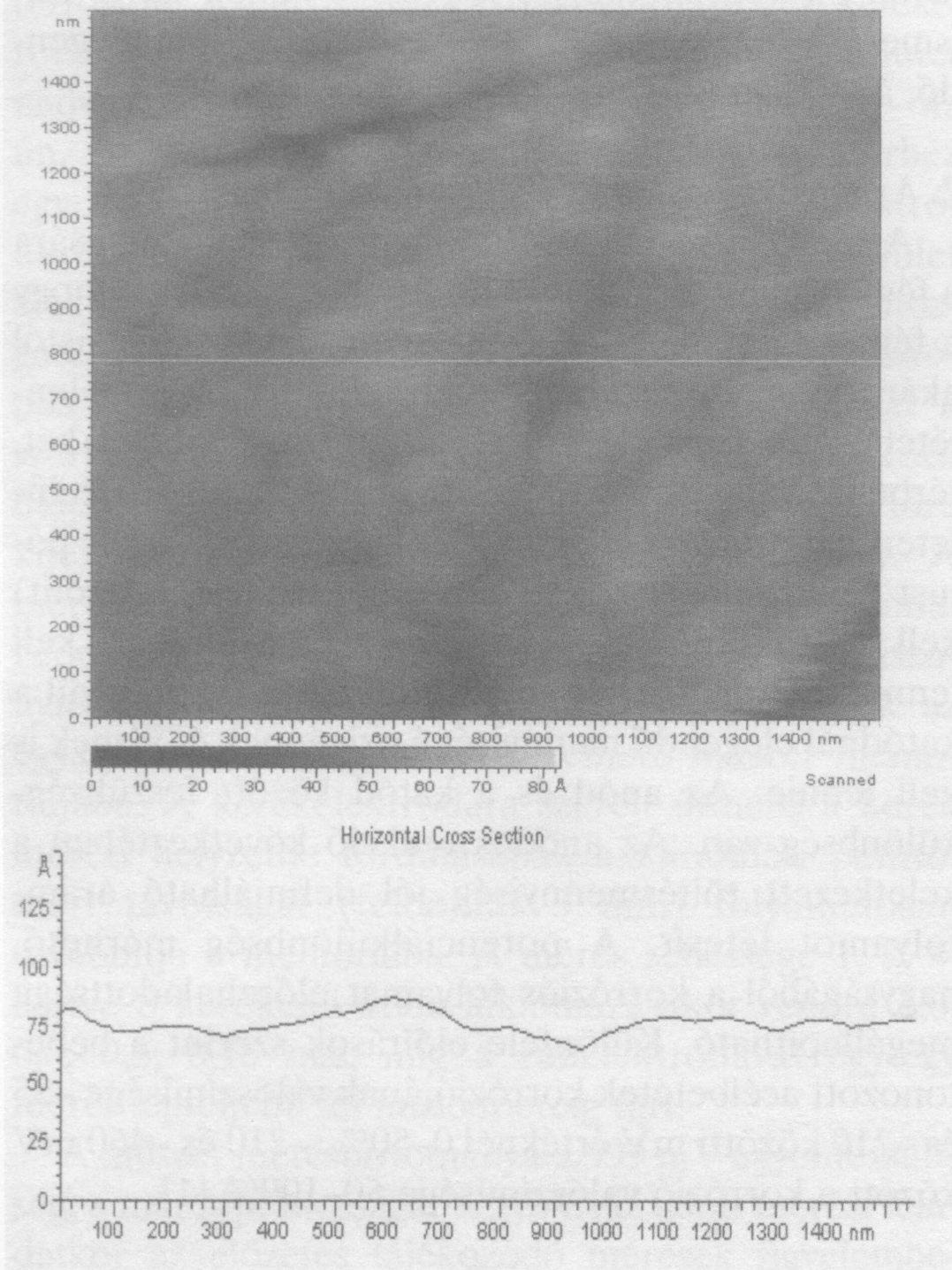


7. ábra

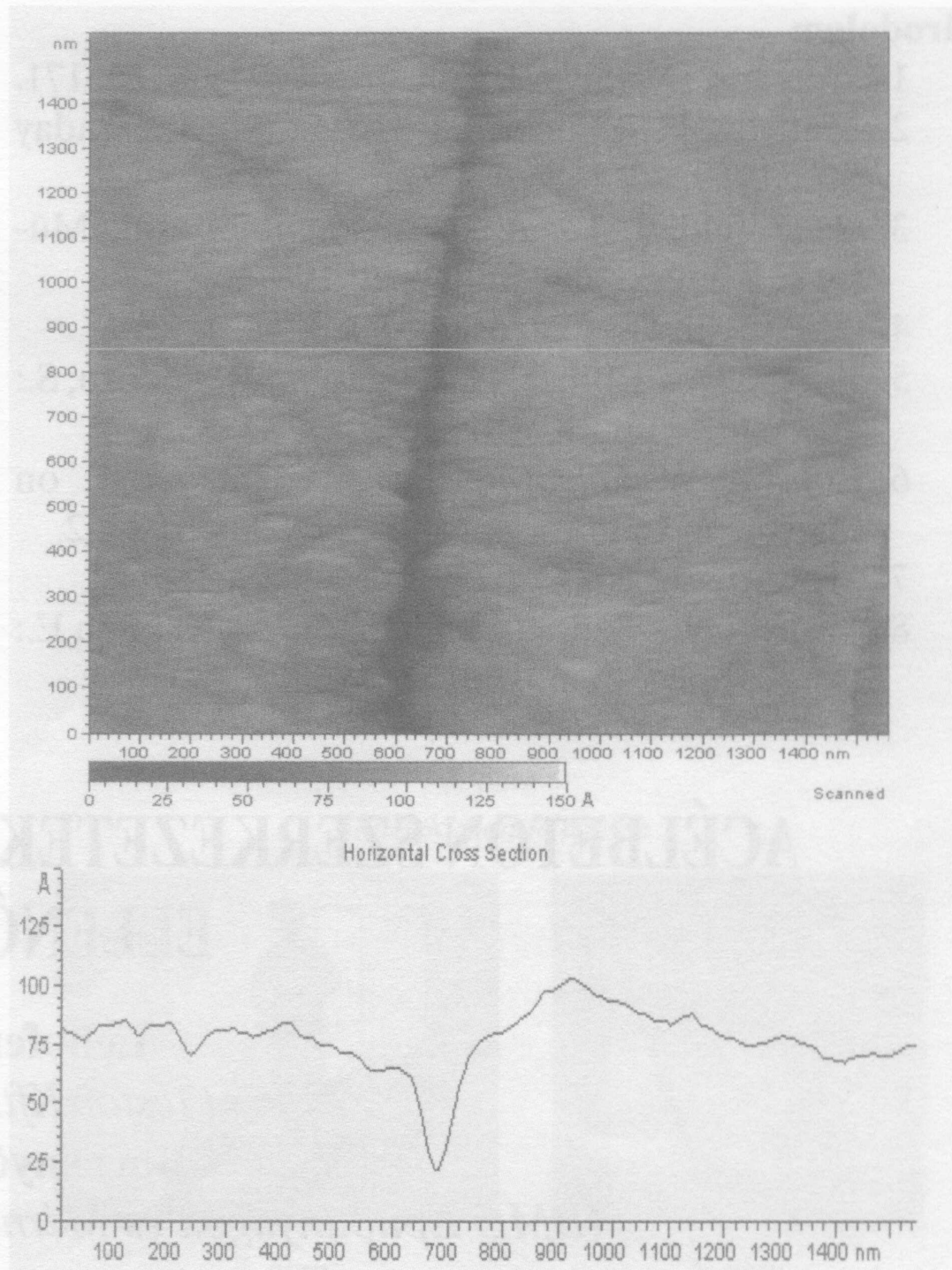
AFM-felvétel a polikristályos réz felületéről 1·10^{-5} mol·dm^{-3} 5–IPBDT tartalmú alapoldatban



8. ábra
AFM-felvétel a polikristályos réz felületéről $1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} 5–BDT tartalmú alapoldatban



9. ábra
AFM-felvétel a polikristályos réz felületéről $1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} 5–MBDT tartalmú alapoldatban



10. ábra
AFM-felvétel a polikristályos réz felületéről $1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} 5–TDT tartalmú alapoldatban

hettünk meg, vagyis a réz oldódása valamint vastag védőfilm képződése nem következik be. Valószínű, hogy a vizsgált tiazolszármazékok szulfáttartalmú savas közegben monorétegben adszorbeálódnak a réz felületén [9].

Összefoglalás

A réz oldódását és tiazolszármazékok adszorpciós tulajdonságait tanulmányoztuk 0,1 mol·dm^{-3} Na_2SO_4 (pH = 2,95) oldatban, potenciosztatikus mérések, *in situ* atomi erőmikroszkópos (AFM) kísérleti technika alkalmazásával.

Potenciosztatikus polarizációs mérések segítségével megállapítottuk, hogy szulfáttartalmú savas oldatban mind a négy vizsgált vegyület koncentrációtól függően csökkenti a réz korrózióját. A leghatékonyabb inhibitorkoncentrációban ($1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3}) mind a négy inhibitor az oxigén redukcióját gátolja.

A tiazolszármazékok védőképessége a következő sorrendben csökkent:

5–IPBDT > 5–BDT > 5–MBDT > 5–TDT

Atomi erőmikroszkópos eredmények alapján megállapítottuk, hogy mind a négy inhibitor vékony (monoréteg) filmet képez a réz felületén. Alapoldatban korróziós termékeket és durva felületet figyeltünk meg.

Köszönetnyilvánítás: *Köszönetet mondunk a National Project 1689 Yu. által nyújtott támogatásért.*

Irodalom

1. Tromans, D. – Silva J. C.: Corrosion 1997. **53.** 171.
2. Mattson, E. – Bockris, J. O. M.: Trans. Faraday Soc. 1959. **40.** 1586.
3. Rozenfeld, I. L.: A korrózió inhibitorai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
4. Trabanelli, G.: Corrosion, 1989. **45.** 1.
5. Kuron, D. – Rother, H. J. – Holm, R. – Storp, S.: Werkstoffe und Korrosion 1986. **37.** 83.
6. Lorenz, W. J. – Mansfeld, F.: Int. Conf. on Corrosion Inhibition, NACE, Dallas, 1983. 2.
7. Schmitt, G.: Br. Corros. J. 1984. **19.** 165.
8. Vastag Gy. – Szőcs E. – Shaban, A. – Kálmán E.: Pure Appl. Chem. 2001. **73.** 1861.
9. Vastag Gy. – Szőcs E. – Shaban, A. – Bertóti I. – Popov-Pergal K. – Kálmán E.: Solid State Ionics 2001. **141.** 87.
10. Cruickshak, B. J. – Gerwith, A. A. – Rynders, R. M. – Alkire, R. C.: J. Electrochem. Soc. 1992. **139.** 2829.
11. Kautek, W. – Geuss, M. – Sahre, M. – Zhao, P. – Mirwald, S.: Surf. and Interf. Aanal. 1997. **25.** 548.
12. Popov-Pergal, K. – Cekovic, Z. – Pergal, M.: Zh. Obshch. Kim. 1991. **61.** 2112.
13. Quartarone, G. – Moretti, G. – Bellomi, T. – Capobianco, G. – Zingales, A.: Corr. Sci. 1998. **54.** 606.

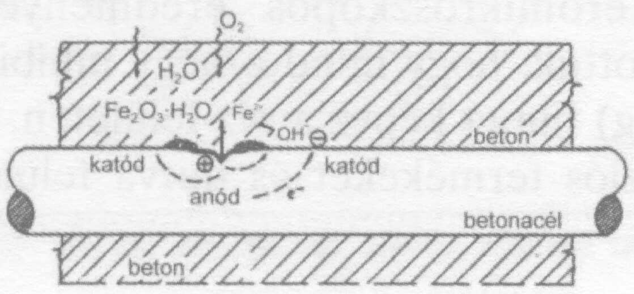
ACÉLBETON SZERKEZETEK KORRÓZIÓS ÁLLAPOTÁNAK ELLENŐRZÉSE*

Lehofer Kornél
(Testor Kft., Budapest)
Borosnyói Adorján
(BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék, Budapest)

1. Bevezetés

A környezeti szennyező- és időjárási hatásoknak kitett, nagy felületű acélbeton szerkezetek (pl. közúti hídszerkezetek, vízépítési műtárgyak) károsodásának egyik fontos folyamata a betonba ágyazott és a teherviselésben meghatározó szerepet betöltő acélbetétek korróziója. Ez alapvetően elektrokémiai folyamat, hiszen az acélbetét szilárd elektrolitba (a betonba) van ágyazva, amely kapilláris pórusain és esetleges repedésein keresztül át is nedvesedhet. Az acélbetétek korróziós állapotának ismerete ezért mind a teherviselő szerkezet biztonsága, mind az állapot-ellenőrzésen alapuló karbantartás szempontjából fontos.

Az acélbetétek korróziós károsodása a szerkezet szabad felülete mentén nem egyenletesen megy végbe, mivel a folyamat szempontjából kedvező zónák helyzetét nem csak a szerkezet betonjának jellemzői és igénybevétele, hanem a kivitelezési helytől függő minősége is befolyásolja. Ezért az időszakonkénti állapotellenőrzést a szerkezet egész szabad felületére célszerű kiterjeszteni, hogy időben felismerjük a korrózió szempontjából veszélyeztetett részeket. A korrózióra veszélyes területeken szükség szerint elvégzett kiegészítő vizsgálatokat – pl. ultrahangos repedésvizsgálat, a felületi betonréteg szilárdságvizsgálata – követően a további károsodást lassító javítások végezhetők. A korróziós zónák korai felismeréshez az egyszerű szemrevételezés nem elegendő, általában műszeres vizsgálatra van szükség.



1. ábra
Bebetonozott acélbetét korróziójának elvi ábrája

2. Az elektrokémiai feszültségmérés alapelvei

A fémkorrózió alapvető jellemzője, hogy hatására a fémes jelleg megszűnik. Ez úgy következik be, hogy a fémes rácsból vasion és elektron lép ki (egymástól akár több méteres távolságban) elektrolit (víz) jelenlétében. A korrózió két lépésben, az acélbetét két, térben elválasztott helyén, az anód- és a katódfelületen megy végbe (1. ábra). A korrózióhoz a két pólust elektromosan vezetőképes betonnak (elektrolit) kell összekötnie és fémesen is kapcsolatban kell lenniük. Utóbbi a betonacél által adott. Ezen kívül a katódnál elegendő mennyiségű oxigénnek és víznek is kell lennie. Az anód és a katód között feszültségkülönbség van. Az anódos reakció következtében a keletkezett töltésmennyiség jól definiálható áramfolyamot létesít. A potenciálkülönbség mérhető, nagyságából a korróziós folyamat előrehaladottsága megállapítható. Különféle előírások szerint a bebetonozott acélbetétek korróziójának valószínűsége –25 és –210 közötti mV értéknél 0–50%. –210 és –460 mV között a korrózió valószínűsége 50–100% [1].

3. A CANIN korrózióelemző műszer [2]

A svájci Poceq SA cégnél kifejlesztett CANIN (corrosion analysing instrument) műszer (2. ábra) egy

*Az előadás elhangzott a Korrózióvédelem és Anyagvizsgálat Szemináriumon (Budapest, 2002. május 7–8.)