

Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra, IV.

Váltóáram hatása a Hg—Zn fém pár korróziójára katódvezérlésű folyamat esetén

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF és SZEGEDI RÓBERT

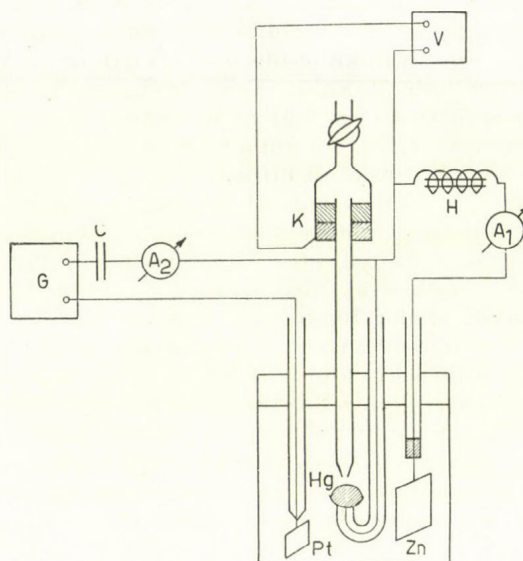
Korábbi közleményeinkben^{1,2} ismertettük, hogy az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram higany elektródon $n\text{H}_2\text{SO}_4$ oldatban csökkenti a hidrogén túlfeszültségét. A túlfeszültségcsökkentő hatás azzal magyarázható, hogy a hidrogén-túlfeszültséget leíró Tafel-egyenlet szerint az elektród polarizálhatósága a pozitív, illetve negatív potenciálok irányába nem egyenlő, ezért a szinuszáram hatására bekövetkező periodikus potenciálváltozások eltolják a túlfeszültség időbeli középvértékét. Az elektród viselkedése jól modellezhető a kettős réteg kapacitásának megfelelő kondenzátorral és vele párhuzamosan kapcsolt, a Tafel-egyenletnek megfelelő karakterisztikájú, nem lineáris ellenállással.

Az említett jelenség — amennyiben más elektródokon és elektrolitoldatokban is fellép — befolyásolhatja a lokális elemek által előidézett elektrolitikus korrózió sebességét. Az irodalom tanúsága szerint szórványosan már vizsgálták váltóáram hatását egyes fémek korróziójára, illetve egyes galvánelemek működésére. Egyesek azt tapasztalták, hogy a váltóáram hatása a vas korróziójára elhanyagolható kicsi³, mások korrózió-növekedést észleltek^{4, 5}. Mérték ezenkívül egyenirányított váltóáramok hatását a vaskorróziójára⁶. A Pb—Fe⁷, illetve a Pt—Fe és Fe—Zn⁸ fém párok alkotta galvánelemekben a váltóáram megnövelte a termelt egyenáramot. Ezek a vizsgálatok azonban nem tarták fel rendszeresen és megnyugtatóan a váltóáram hatását, ezért célul tűztük ki a váltóáram korróziós hatásának rendszeresebb tanulmányozását.

Elsőként a váltóáramnak a Hg—Zn fém pár által alkotott galvánelem működésére, illetve a Zn anód korróziójára kifejtett hatását tanulmányoztuk.

A mérési berendezés és a mérési eredmények

A mérési berendezés elvét az 1. ábra szemlélteti. A korróziót okozó lokális elemeket első közelítésben modellező fém pár 5%-os KCl oldatba merülő kehely alakú üvegedényben levő 1,0 cm² felületű higany elektród és a piceinnel üvegsőbe erősített 62,4 cm² felületű cink elektród volt. A két elektród áramköre, a H 98 H önindukciójú tekercsen és az egyenáram intenzitásának mérésére szolgáló A₁



1. ábra
A mérési berendezés vázlatja

$1 \cdot 10^{-6}$ A/oszt. rész, illetve $1 \cdot 10^{-5}$ A/oszt. rész érzékenységgű galvanométeren záródott.

A G hangfrekvenciás generátor által szolgáltatott változtatható frekvenciájú váltóáramot a C 12 μF kapacitású kondenzátoron és az A₂ váltóáramú intenzitás mérésére beiktatott milliampermérőn keresztül vezettük a Hg elektródra, valamint a szintén az oldatban elhelyezett sima Pt elektródra. A C kondenzátor és a H önindukciós tekercs az egyen- és váltóáramú áramkörök szétválasztására szolgál.

Vizsgálataink közben a Hg elektródnak a K kalomel elektródra vonatkoztatott potenciáljának időbeli középvértékét a V egyenfeszültségű csővoltmérővel mértük. A K elektród kapilláris végződésének nyílását a Hg elektród felületéhez közel helyeztük el, hogy a nyílás és az elektródfelület közti oldatrész ohmikus ellenállásán az áram által okozott feszültségesés minél kisebb legyen. Az oldatokat pro anal. minőségű KCl-ből és desztillált vízből készítettük. A Hg elektród vákuumban desztillált higany volt. A Zn elektród 99%-os tisztaságú volt, az elektródfelületet mérés előtt dörzspapírral tisztítottuk, n HCl oldatban 10 percig marattuk, s desztillált vízben való lemosás után használtuk fel. A felhasznált oldat levegővel érintkezett. A tulajdonképpeni mérések megkezdése előtt a Hg és Zn elektród áramkörét 3 óra hosszat rövidre zárva tartottuk, mert tapasztalataink szerint ennyi idő alatt gyakorlatilag beállt a stationárius állapot (a fém pár alkotta galvánelem által szolgáltatott egyenáram stationáriussá vált).

Méréseinkből kitűnik, hogy a Zn anód felületének az eredeti nagyság egyharmadára való csökkentése az áramkörben folyó egyenáram intenzitását (i_{-}) gyakorlatilag nem befolyásolja. Ez azt

¹ Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasy I. és Horányi Gy.: Magyar. Kém. Folyóirat, 67. 244. 1961.

² Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasy I. és Mészáros L.: Magyar. Kém. Folyóirat, 67. 378. 1961.

³ F. Bergius, P. Krassa: Z. Elektrochem., 15. 712. 1909.

⁴ A. J. Allmand, R. H. D. Barklie: Trans. Faraday Soc., 21. 1. 1926.

⁵ S. Kikuchi, T. Aoki: J. Chem. Soc. Japan, 51. 132. 1948.

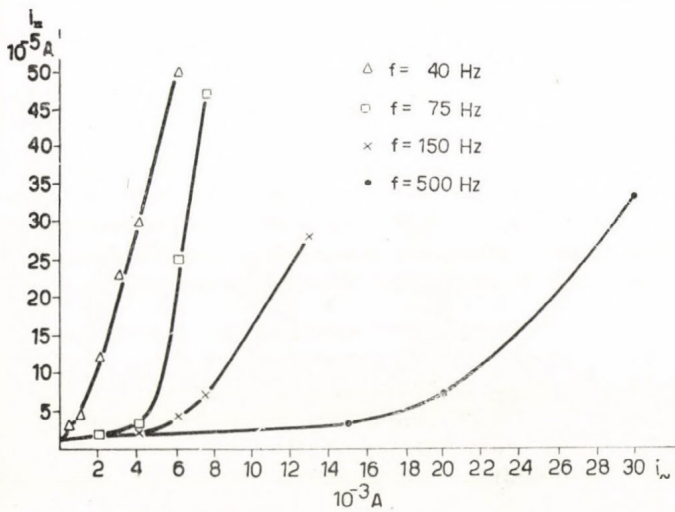
⁶ S. Fujitaka, S. Kikuchi, Y. Sakaguchi: J. Chem. Soc. Japan, 51. 134. 1948.

⁷ L. Amy, C. Mounjos: Rev. gén. elec., 66. 187. 1957.

⁸ M. Smialowski: Korrosion u. Metallschutz, 10. 166. 1934.

bizonyítja, hogy a galvánelem működésében a katódfolyamat a sebességmeghatározó, a Zn oldódásának sebességét főleg az oldott oxigén következtében a Hg elektródon fellépő depolarizációs folyamatok sebessége szabja meg (katódos vezérlés).

Abban az esetben, ha a Hg katódon i_{\sim} effektív intenzitású váltóáramot is vezetünk át, a Zn korróziója (oldódása) által megszabott i_{\sim} megnő. A korróziós egyenáram intenzitásának változását a szuperponált f frekvenciájú váltóáram i_{\sim} intenzitásának függvényeként a 2. ábra szemlélteti. Meg-

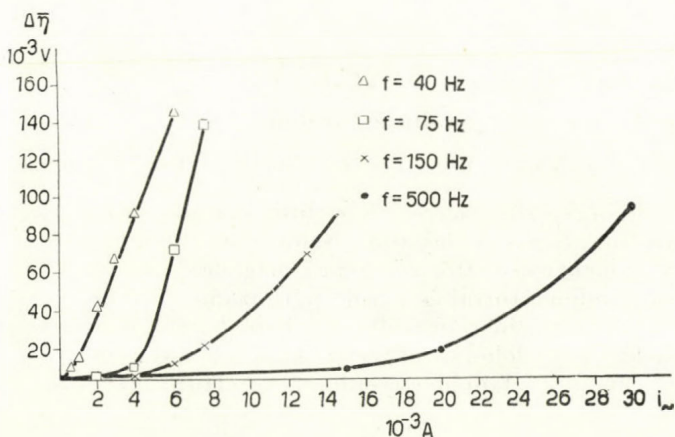


2. ábra

A váltóáram hatása a Hg—Zn galvánár által szolgáltatott egyenáramra

figyelhetjük, hogy a szinuszáram annál nagyobb mértékben növeli a Zn oldódási sebességet, minél nagyobb az intenzitása és minél kisebb a frekvenciája.

A váltóáram hatására az egyenáram intenzitásának növekedésével párhuzamosan csökken a túlfeszültség a higany elektródon. A váltóáram hatása alatt kialakuló túlfeszültség időbeli középértéke és a váltóáram nélküli túlfeszültség közti különbséget (vagyis a $\Delta\eta$ túlfeszültség-csökkenést) a 3. ábrán tüntettük fel i_{\sim} függvényeként különböző



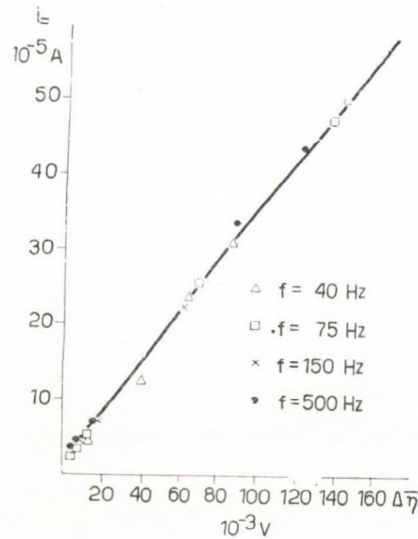
3. ábra

A Hg elektródon fellépő túlfeszültség-változás a váltóáram intenzitásának függvényében

frekvencia esetében. Látjuk, hogy a higany elektródon észlelhető túlfeszültség-csökkenés is annál nagyobb, minél nagyobb i_{\sim} és minél kisebb f .

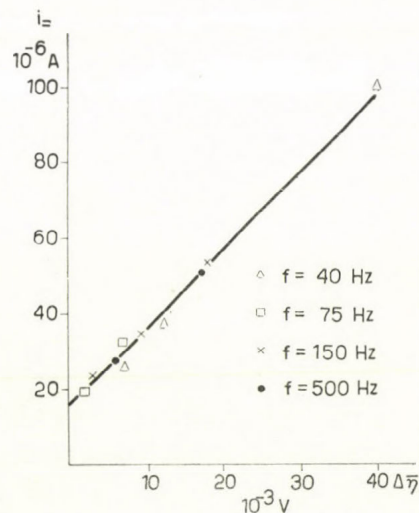
Az eredmények értelmezése

A fentiekből nyilvánvaló, hogy a váltóáram által előidézett túlfeszültség-csökkenés és i_{\sim} növekedése között szoros összefüggés van. Ezt az összefüggést a 4. és 5. ábra mutatja be, melyekből ki-



4. ábra

A váltóáram által okozott túlfeszültség-csökkenés és a Hg—Zn galvánár által szolgáltatott egyenáram összefüggése
A galvanométer érzékenysége $1 \cdot 10^{-5}$ A/oszt. rész



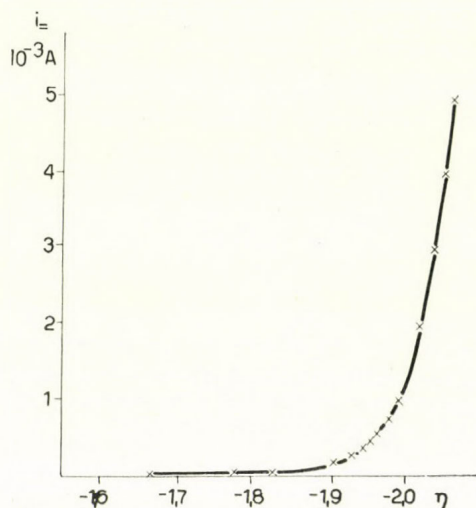
5. ábra

A váltóáram által okozott túlfeszültség-csökkenés és a Hg—Zn galvánár által szolgáltatott egyenáram összefüggése
A galvanométer érzékenysége $1 \cdot 10^{-5}$ A/oszt. rész

tűnik, hogy $\Delta\eta$ és i_{\sim} között lineáris az összefüggés, ami arra mutat, hogy Ohm törvénye érvényes. A váltóáram tehát azáltal növeli meg i_{\sim} -t, hogy a Hg—Zn galvánelem polarizációját a Hg elektródon fellépő túlfeszültség csökkentésével mérsékli. Ez a körülmény megerősíti azt a következtetést, hogy a folyamat katódvezérlésű. A 4. és 5. ábra egyenesei-

nek iránytangense és az ezekből számítható ellenállások (R) a két esetben nem egyenlők ($R = 296 \Omega$, illetve $R = 492 \Omega$), aminek az az oka, hogy a két kísérletsorozatban a galvanométer belső ellenállása (söntölés folytán) különböző volt.

A 6. ábrán a Hg elektród egyenáramú polarizációjakor fellépő túlfeszültség és i_- közti összefüggést tüntettük fel.



6. ábra

A Hg elektród egyenáramú polarizációs görbéje

A mérési eredményekből kitűnik, hogy a katódvezérlésű Hg—Zn galvánelem által szolgáltatott egyenáram intenzitását s ezzel együtt a Zn anód korrózióját a váltóáram azáltal növeli meg, hogy csökkenti a Hg elektród polarizációját. A hidrogénfejlődés túlfeszültségének csökkenése Hg elektródon ugyanilyen módon függ a váltóáram intenzitásától és frekvenciájától, amint azt korábban tapasztaltuk¹, tehát a csökkenés oka valószínűleg ugyanaz, a Hg elektród pozitív és negatív irányú polarizálhatóságának aszimmetriája. Ez az aszimmetria tükröződik a 6. ábrán közölt egyenáramú polarizációs görbén is: a negatívabb potenciálok felé való polarizációnak határt szab az ezeken a potenciálokon egyre nagyobb mértékű depolarizáció, a

pozitív irányú polarizációkor fellépő depolarizáció viszont az alkalmazott áramerőségekre képest elhanyagolható, így a pozitív irányú potenciálváltozásokat gyakorlatilag csak az elektród kettős rétegének kapacitása szabályozza.

A Hg—Zn fém pár a lokális elemek működése modelljének tekinthető. A fentiek szerint katódvezérlésű folyamatban a katód polarizálhatóságának aszimmetriája esetében a váltóáram megváltoztathatja a korrózió sebességét.

Összefoglalás

A Hg—Zn galvánelem által katódvezérlésű folyamat esetében szolgáltatott egyenáram intenzitása s ezzel együtt a Zn anód korróziója megnövekszik, ha váltóáramot vezetünk át a katódon. A korrózió növekedése annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram intenzitása és minél kisebb a frekvenciája. A jelenséget a Hg katód aszimmetrikus polarizálhatósága okozza, aminek következtében a szinuszáram hatására csökken a hidrogénfejlődés túlfeszültsége.

Die Wirkung von Sinusstrom auf Elektrodenprozesse, IV. Die Wirkung von Wechselstrom auf die Korrosion vom Galvanpaar Hg—Zn bei kathodischer Kontrolle. T. Erdey-Grúz, J. Dévay und R. Szegedi

Die Korrosion der Zn Anode und der vom Galvaneelement Hg—Zn bei kathodischer Kontrolle gelieferte Strom wird vergrößert, wenn durch die Kathode ein Wechselstrom fließt. Die Zunahme der Korrosion ist desto größer, je größer die Intensität und je kleiner die Frequenz des Wechselstromes ist. Die Erscheinung wird von der asymmetrischen Polarisierbarkeit der Kathode verursacht, infolgedessen die Wasserstoffüberspannung vom Wechselstrom herabgesetzt wird.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Kutató Csoportja.

Érkezett: 1961. III. 28.

Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra. V.

A higany katódon váltóáram által előidézett túlfeszültség-változás számítása

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF, VAJASDY IRMA, HORÁNYI GYÖRGY és MÉSZÁROS LAJOS

Előző közleményünkben¹ megállapítottuk, hogy az elektródon nagy amplitudójú periódikus potenciálingadozásokat előidéző váltóáram hatására a higany elektródon n H₂SO₄ oldatban fellépő hidrogén-túlfeszültség csökken. A túlfeszültség-változás annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram áramsűrűsége, és minél kisebb a frekvenciája. Az eltolódás első közelítésben a szinuszáram által előidézett periódikus elektródpotenciál-változás amp-

litudójának függvénye. Közelítő számításokkal igazoltuk, hogy az elektród viselkedése jól leírható egy az elektród kettős rétegének megfelelő kapacitású kondenzátorral és a vele párhuzamosan kapcsolt, a hidrogén túlfeszültségét leíró Tafel-egyenletnek² megfelelő karakterisztikájú ellenállással. Ezen modell alapján egyenletet vezettünk le³ a

² J. Tafel : Z. Phys. Chem., 50. 641. 1905.

³ Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasy I. és Mészáros L. : Magyar Kém. Folyóirat, 67. 378. 1961.

¹ Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasy I. és Horányi Gy. : Magyar Kém. Folyóirat, 67. 244. 1961.