

ELEKTROKÉMIA

(Kémiai áramforrások, Elektrolízis, Korrózió)

Az elektrokémia a kémiai átalakulások által előidézett elektromos jelenségekkel, valamint az elektromos áram hatására bekövetkező kémiai változásokkal foglalkozik. Kémiai reakciók segítségével elektromosságot lehet termelni, a fémes szerkezeti anyagokat tönkretévő korrózió túlnyomó része is elektrokémiai folyamatok következménye.

A **galvánelemek** voltak az első számottevő teljesítményű elektromos áramforrások. Bár a nagyteljesítményű áramszolgáltatás területéről kiszorultak, a hálózattól független készülékek üzemeltetése területén ezek a kémiai áramforrások lényegében ma is nélkülözhetetlenek.

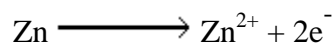
Az **elektrolízis** fogalmkörébe olyan eljárások tartoznak, amelyeknél az elektromos áram elektrolitokban kémiai változásokat hoz létre. Az elektrolízis tehát elsőrendű vezetők (elektronvezetők) és másodrendű vezetők (ionvezetők) határfelületén játszódik le elektromos áram áthaladásakor.

1. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ

Az elektródpotenciál

Ha egy fémlémezt saját ionjait tartalmazó oldatba (pl. cinket cink-szulfát oldatba, vagy rezet réz-szulfát oldatba) merítünk, a fém és az oldat között potenciálkülönbség alakul ki, azaz a fém vagy pozitív, vagy negatív töltésű lesz az oldattal szemben. A potenciálkülönbség a fém (elsőrendű vezető) és az oldat (másodrendű vezető) érintkezési határfelületének nagyon vékony rétegében, az ún. **elektrokémiai kettősréteg**ben jön létre. A potenciálkülönbség kialakulásának oka az, hogy az **elsőrendű vezetőben**, azaz a fém kristályrácsában, a rácspontokat alkotó **fémionok**, valamint a **másodrendű vezetőben lévő fémionok** az egymással érintkező fázisok közül a számukra kedvezőbb, azaz az alacsonyabb energiaszintű hely felé törekszenek. A másik fázisban lévő, de energetikailag kedvezőbb hely elfoglalása ez esetben csak elektron felvétellel (redukció), vagy elektron leadással (oxidáció) történhet. A fáziscsere iránya **elsősorban anyagi minőségtől függ**.

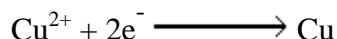
Ha pl. fém cinket merítünk cink-szulfát oldatba, akkor a cinklemez a következő egyenlet szerint oldódik:



Az oldódás eredményeképp a fém felületéről cinkionok lépnek az oldatba elektronjaikat a fémes kristályrácsban hagyva, aminek következtében az eredetileg semleges fémlémezen elektronfelesleg, az eredetileg semleges oldatban cinkion-felesleg képződik.

Az ellentétes töltések elektrosztatikus vonzása elektromos kettősréteg kialakulásához vezet, amely a további fémoldódás egyre nagyobb akadályává válik, mert a cinkionok oldatba-menetele a felhalmozódott pozitív töltések irányában történik, miközben elektronjaikat egy elektronfelesleggel bíró fémes kristályrácsban kell hagyni. **A folyamat eredménye tehát egyensúlyi állapot kialakulása.**

Hasonló, de fordított irányú a helyzet, ha rézlemez merítünk réz-szulfát oldatba.



Ekkor tehát a fémrács preferált a fémionok számára, redukció játszódik le a fémfelületen, amelynek eredményeképpen a fémbe elektronhiány, azaz pozitív töltés, az oldatban anion-felesleg alakul ki, létrejön a kettősréteg, amely gátja a további redukciónak; egyensúlyi állapot alakul ki.

Végeredményben tehát mindkét esetben **elektromos potenciálkülönbség alakul ki az oldat és a fémlemez között.**

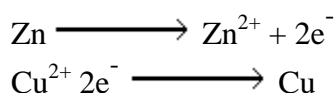
Daniell-elem

Ha az előbbi példákban említett réz- és cinklemezeket valamely külső elsőrendű vezetővel összekötjük, a cinklemezen levő elektronfelesleg és a rézlemezen mutatkozó elektronhiány kiegyenlítődik, majd a folyamat leáll. Ahhoz, hogy az elektronáramlás tartósan fennmaradjon, azaz munkavégzésre használható kémiai áramforrást, **galvánelemet** nyerjünk, a két elektrolitot másodrendű vezetővel kell összekötni. Ilyen másodrendű vezető lehet pl. az ún. sóhíd, amellyel visszaállítható az ionegyensúly, amelyet a szétválasztott áramtermelő folyamatok az ún. félcellákban megbontanak. A másodrendű vezetőkön keresztül a kationok (a cinkionok, valamint — vizes oldatról lévén szó — a hidrogénionok) a cink félcellából a réz félcella irányába, az anionok [a szulfát-ionok (ha réz-szulfát az elektrolit), valamint a hidroxilionok] a réz félcellából a cink félcella irányába vezetik az áramnak koncentrációjuk és ionmozgékonyosságuk által meghatározott részét.

A rézből és cinkből kialakított galvánelem a Daniell-elem (**Zn//Zn²⁺/Cu²⁺//Cu**), amelyben az elektromos áramot az alábbi folyamat termeli:



Ez az önként végbemenő redox reakció játszódik le akkor, amikor cink lemez merítünk réz-só oldatba (= cementálás). **A folyamat akkor válik alkalmassá áram termelésére, ha a cink atomoknak cinkionokká történő oxidációja és a rézionoknak réz atomokká történő redukciója térbelileg elkülönítve megy végbe.**



Definíció szerint a két elektrolitba merülő fém (elektród) közül **anódnak** nevezzük azt, ahol az **oxidáció** (elektronleadás) történik, és **katódnak**, ahol a **redukció** (elektronfelvétel) történik. Esetünkben tehát a cink-elektród az anód és a réz-elektród a katód.

Normál és standard elektródpotenciál

Kérdés, hogy az így kialakított áramforrásunkban mekkora feszültségre számíthatunk. Ez nyilván függ a két félcellában kialakult elektrokémiai kettősréteg potenciálkülönbségétől. Nem lehet azonban egyetlen elektród potenciálját megmérni, mivel sem oxidáció, sem redukció nem játszódhat le önmagában. Emiatt kerestek egy vonatkoztatási alapot. Ez az ún. **standard hidrogén-elektród**, amelyben 1,0 mol/dm³ H⁺ iont tartalmazó oldatba egy finom eloszlású platinával bevont platina elektród merül, amelyre 0,1 MPa nyomású hidrogéngázt vezetünk, és a hőmérséklet 25 °C. Ennek potenciálkülönbségét definíciószerűen nullának tekintjük, és valamennyi elektród potenciálját ehhez hasonlítjuk. Az **elektrodpotenciál** az adott elektródból és a standard hidrogénelektrodból álló galvánelemben mérhető feszültség. Akkor beszélünk **normál elektródpotenciál**ról, ha az adott elektród minden része egységnyi

(1 mol/dm³) koncentrációjú, és akkor **standard elektródpotenciálról** (E^0), ha az adott elektród minden része egységnyi koncentrációjú, és a hőmérséklet 25 °C. Így tehát a hidrogénelektrod standard elektródpotenciálja definíciószerűen $E^0 = 0,00$ volt.

A különböző standard elektródpotenciál értékeket így megmérhetjük, és táblázatba foglalhatjuk. Megállapodás szerint az elektródreakciókat, (félcella reakciókat) redukciós irányban írjuk fel. Néhány példa:

Félcella reakció	elektródpotenciál [volt]
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,50
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	+0,00
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05

A játszódó **reakciók irányát** az egyes elektródpotenciálok egymáshoz viszonyított nagysága dönti el. Két elektródreakció (félcella reakció) közül **mindig a pozitívabb potenciálú játszódik le** (a táblázatban felírt) **redukciós irányba, míg a negatívabb a** (felírttal ellentétes) **oxidációs irányba**.

A galvánelemek cellafeszültsége standard állapotban

Ha két, standard állapotban lévő félcellát összekapcsolunk, a kapott galvánelem feszültsége kiszámolható úgy, hogy **a pozitívabb standardpotenciálból kivonjuk a negatívabbat**. Ez azért tehető, mert a pozitívabb potenciálú félcella reakció a táblázatban felírt irányban játszódik le, a negatívabb potenciálú félcella reakció a felírthoz képest fordított irányban, a standardpotenciál előjele ellenkezőjére vált, azaz a két megfelelő irányban felírt reakciót összeadva megkapjuk a bruttó reakciót.

A cellafeszültség nem standard állapotban

A saját ionjait tartalmazó oldatába merülő fém elektródpotenciálját a **Nernst-egyenlettel** jellemezhetjük:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c \quad \text{[olt}^- \text{]}$$

ahol: **E** az elektródpotenciál, **E⁰** a standard elektródpotenciál, **R** az univerzális gázállandó, **T** az abszolút hőmérséklet, **z** az elektródfolyamatban résztvevő elektronok száma, **F** a Faraday-féle szám (96500 coulomb), **c** a fémionok koncentrációja az oldatban (mol/dm³).

Behelyettesítve az állandók értékét és tízes alapú logaritmusra térve át, az elektródpotenciál 25°C-on a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg c \quad \text{[olt]}$$

Egy tetszőleges galvánelem cellafeszültségét kiszámíthatjuk, ha a Nernst-egyenlet alapján megállapítjuk a félcellareakciók potenciálját, és azt egyesítjük.

A galvánelemek fontos jellemzője az **elektromotoros erő** (e.m.e.), az a cellafeszültség, amely reverzibilis elektródreakciónál árammentes állapotban mérhető. Az elektromotoros erő az **elektródpotenciálok különbségének abszolút értéke**.

A Daniell-elem elektromotoros ereje pl.:

$$e.m.e. = E_{Cu} - E_{Zn} = E_{Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c_{Cu^{2+}} - \left(E_{Zn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c_{Zn^{2+}} \right)$$

A Nernst egyenlet alapján megállapítható, hogy **galvánelem keletkezik, ha eltérő:**

- a két fém anyagi minősége, (akár két azonos, de eltérő kristályszerkezetű fém),
- a hőmérséklet,
- a koncentráció.

Nem-egyensúlyi potenciálok

Áram hatására, nagyságától függő mértékben megváltozik az elektród egyensúlyi (nyugalmi) potenciálja; ezt a jelenséget **polarizációnak** nevezzük.

A polarizált elektród potenciálja (E_p polarizációs potenciál) és az egyensúlyi vagy nyugalmi potenciál (E_0) különbsége a túlfeszültség (η):

$$\eta = E_p - E_0$$

Katódos polarizációnál negatív, anódosnál pozitív a túlfeszültség.

A polarizáció (túlfeszültség) okait az áramtermelő folyamat egyes lépéseinek kinetikus gátlásában kell keresni. Mivel az áramtermelő folyamat számos részfolyamat (diffúzió, adszorpció, deszorpció, elektronátlépés stb.) eredménye, a polarizáció okai (és ennek következtében elnevezései: koncentrációs, átlépési, diffúziós, ellenállási, kémiai stb.) is számosak lehetnek.

Akkumulátorok

Az akkumulátorok szekunder áramforrások, azaz az áramtermelő folyamat (a kisütés) bennük megfordítható (töltés).

Az akkumulátorok létrehozásának feltételei:

- megfordítható kémiai folyamat
- a kiinduló anyag és a termék is szilárd
- azonos elektrolit
- nagy e.m.e.
- kis belső ellenállás
- nagy kapacitás

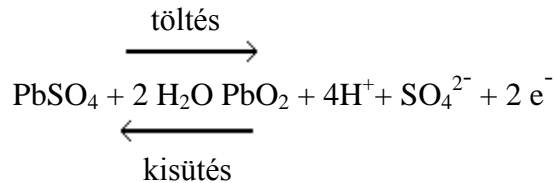
kis tömeg
könnyű kezelhetőség

A kénsavas ólomakkumulátor (PbO₂//H₂SO₄//Pb)

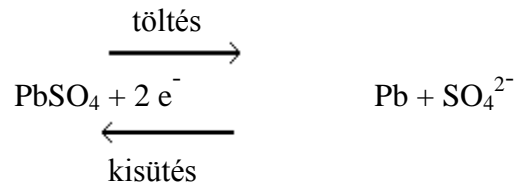
Az ólomakkumulátor aktív anyagai (depolarizátorai) Pb (= anód), illetve PbO₂ (= katód), amelyek kénsav oldatba merülnek.

Az elektródreakciók:

A pozitív elektródon:



A negatív elektródon:



Egy gépkocsi indító akkumulátornak a gépkocsi működtetéséhez, főleg a gyújtáshoz (de a világításhoz és egyéb elektromos berendezésekhez is) szükséges feszültséget szélsőséges terhelési (és időjárási) viszonyok között is biztosítani kell, pl. akkor is, amikor az indítómotor (diesel motoroknál az izzító gyertya felfűtése is) 50-150 amperrel terheli azt.

Olyan kémiai áramforrások használhatóságára, amelyeket nem egyenletes terhelés mellett működtetünk, a terhelési görbe, az áramforrást terhelő áramerősség függvényében felvett kapcsolófeszültség ad felvilágosítást. **Abban az áramerősség tartományban használható az akkumulátor, amely terhelési értékek között csekély a kapcsolófeszültség csökkenése.** A terhelési görbe meredeksége nyilvánvalóan az áramforrás belső ellenállásától függ. Mivel az akkumulátor tiszta ohmos ellenállása – amelyet (nem dinamikus igénybevétel esetén) szigorúan véve belső ellenállásnak tekintünk – nem függ a terhelő áram nagyságától, ezért a terhelési görbe

$$V_k = V_0 - IR_b$$

Ahol:

- V_k az akkumulátoron mért kapcsolófeszültség
- V_0 a terheletlen akkumulátoron mért feszültség
- I a mért áramerősség
- R_b az akkumulátor belső ellenállása

Amennyiben ábrázoljuk a mért áramerősséget az akkumulátoron mért feszültség függvényében, akkor egy csökkenő R_b irántangensű egyenest kapunk, tehát összefüggés értelmében V_0 tengelymetszetű (terhelés nélküli, ún. nyitott áramköri feszültség), R_b (belső ellenállás) meredekségű egyenesnek kell lenni.

A tapasztalat az, hogy a kémiai áramforrások terhelési görbéje egyéb, a terhelő árammal nem egyenesen arányos feszültségvesztések (polarizációk) miatt nem teljesen egyenes.

Elektrolízis

A galvánelemekben egy spontán kémiai reakció termel elektromos áramot, az elektrolíziskor az áramot használjuk fel arra, hogy egy nem spontán reakciót hajtsunk végre. Az **elektrolízis** fogalmkörébe olyan eljárások tartoznak, amelyeknél az elektromos áram elektrolitokban kémiai változásokat hoz létre. Az elektrolízis tehát elsődrendű vezetők (elektronvezetők) és másodrendű vezetők (ionvezetők) határfelületén játszódik le elektromos áram áthaladásakor

Elektrolízis közben minőségi és mennyiségi változások játszódnak le. A változás (elektrodfolyamat) minősége az elektród és az oldat között fellépő potenciálkülönbségtől (elektrodpotenciáltól), mennyisége az átfolyt elektromos töltésmennyiségtől (áramerősség \times idő) függ.

Az elektrolízis minőségi vonatkozásai

Ha az egyensúlyi elektrodpotenciálnál – külső feszültségforrás felhasználásával – negatívabb potenciált (elektron többletet) hozunk létre az elektródon, az egyensúly az elektronfelvétel (redukció, fémkiválás) irányába, ha pozitívabb potenciált (elektronhiányt) kényszerítünk az elektródra, az egyensúly az elektronleadás (oxidáció, fémoldódás) irányába tolódik el.

Egy indifferens elektródra tehát minimálisan a leválasztandó fém (Nernst egyenlettel számítható) elektrodpotenciáljának megfelelő feszültséget kell kapcsolni, hogy meginduljon – a dinamikus egyensúlynak megfelelően makroszkópicusan nulla sebességgel – az elektrolízis. Ezt a minimális feszültséget az illető ionfajta **leválási feszültségének** nevezzük.

Amennyiben az elektrolizálandó elektrolit több ionfajtát is tartalmaz (pl. vizes oldatokban mindig jelen van H^+ és OH^-), köztük a leválási sorrendet a leválási potenciálok (első közelítésben a normálpotenciálok) határozzák meg: **a kationok közül a legpozitívabb, az anionok közül a legnegatívabb leválási potenciálú ionfajta vesz előbb részt az elektrodfolyamatban.** Ez azt is jelenti, hogy a negatívabb leválási potenciálú (normálpotenciálú) fém felületén az elektrolitból kiválnak a nála pozitívabb leválási potenciálú (normálpotenciálú) kationok, miközben ekvivalens mennyiségű fém megy oldatba. **A jelenséget cementálásnak nevezzük,** és bizonyos körülmények között felhasználható külső áramforrás nélkül fémbevonatok készítésére.

Fémek korróziója

A természetben a legtöbb fém valamely vegyületeként fordul elő. Ezek oxidok, szulfidok, karbonátok vagy más komplex vegyületek. Az, hogy a fémek legtöbbje csak vegyületek formájában található meg a természetben, valamilyen természeti törvényszerűséget fejez ki. A tiszta fém előállításához jelentős mennyiségű energiát kell befektetnünk, és sajnálattal tapasztaljuk, hogy a fém előbb vagy utóbb spontán végbemenő folyamat során újra valamilyen vegyületté alakul.

A korrózió tulajdonképpen a termodinamika által megfogalmazott **energiaminimumra való törekvés.** A termodinamika szóhasználatában az önként végbemenő folyamatokat az jellemzi, hogy a szabadentalpia-változás (ΔG) előjele negatív, azaz a végállapot szabadentalpiája kisebb, mint a kiindulási állapoté. A szabadentalpia-változás előjele, azonban csak a folyamat termodinamikai lehetőségét adja meg, a folyamat sebességéről semmit nem árul el. A korrózióvédelmi technikák során számos esetben a sebességi folyamat korlátozásával igyekszünk minél hosszabb, de nagyon is véges idejű védelmet biztosítani.

A fémes szerkezeti anyagokat érintő korróziót az alábbi kategóriákba lehet sorolni.

- **Kémiai korrózió.** A fém felületén olyan tisztán kémiai átalakulások mennek végbe, amelyek jelentős tömeg-vesztéssel járnak. A mérnöki gyakorlatban ilyen típusú korrózió játszódik le pl. vanádium tartalmú fűtőolajok égetésekor, amikor is a források felületén kialakuló védőoxid-réteget a felületen kondenzálódó vanádium vegyület folyamatosan feloldja. Hasonló jelenséget okoz a biomassza tüzelésekor a tüztérben elpárolgó, majd a hidegebb helyeken kicsapódó kálium-klorid.

- **Feszültség korrózió.** Más néven anyagfáradás, amely a fémkristályok közötti összetartó erők gyengülésének eredménye. Ez a korrózió típus nem kémiai jellegű, részletes tárgyalására más tantárgyak keretében kerül sor.

- **Elektrokémia korrózió.** A leggyakoribb korróziófajta, amellyel az alábbiakban részletesebben foglalkozunk.

Elektrokémiai korrózió

Az elektrokémiai korrózió is a galvánelemek működésére vezethető vissza, mivel elektrokémiai potenciálkülönbség kiegyenlítődése során bekövetkező korróziós folyamat, amelyek részfolyamatai térben elkülöníthetően (ez lehet nanométeres és méteres nagyságrendű) játszódnak le.

Az elektrokémiai potenciálkülönbség kialakulásához vezető körülményekről a Nernst egyenlet értelmezése adhat segítséget. Korábban már bemutattuk, milyen körülmények okozhatnak elektrokémiai potenciálkülönbséget.

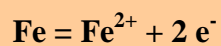
A korróziós folyamatot elindító potenciálkülönbség csak bizonyos feltételek egyidejű teljesülésekor valósul meg, így az elektrokémia korrózió egyidejűleg szükséges és elégséges feltételei az alábbiakban fogalmazható meg.

1. Legyen két különböző elektródpotenciálú hely egymással fémes összeköttetésben.
2. Ezt a két elektródpotenciálú helyet kösse össze mozgásképes ionokat tartalmazó elektrolit.
3. Depolarizátor jelenléte.

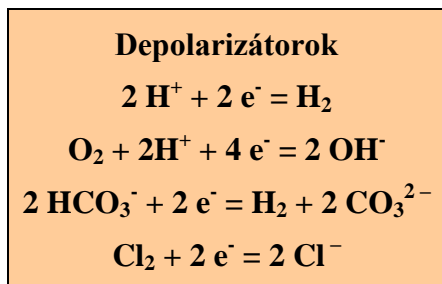
Az **első feltétel** megvalósulását a Nernst egyenlet alapján értelmeztük, azaz két különböző fém vagy ötvözet érintkezésekor potenciálkülönbség alakulhat ki. Potenciálkülönbséget okozhat az oldott oxigénkoncentráció különbség (koncentrációs elem) vagy egy hajlítás is, amellyel fémrács torzulást okozunk.

A **második feltétel** általában olyan vizes oldatok jelenlétét igényli, amelyek viszonylag könnyen mozgó ionokra disszociáló sókat tartalmaznak (NaCl, Na₂SO₄ stb.).

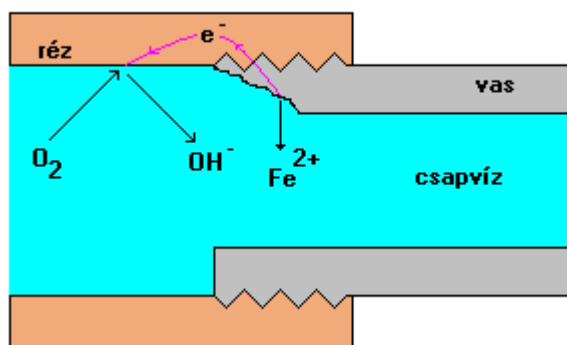
A **harmadik pont** egy kicsit részletesebb magyarázatra szorul. A korrózió tulajdonképpen egy fém pl. a vas oldatba menetelét jelenti.



A folyamat elektron leadással jár, tehát **oxidáció**. Ahogyan már értelmeztük, az oxidációs folyamatokat az elektrokémiában **anódos** folyamatoknak nevezzük. Oxidáció azonban önmagában nem valósulhat meg, kell egy folyamatnak lenni, amely a képződő elektronokat felhasználja. Ez a folyamat elektron felvétel, tehát **redukció**, (az elektrokémiában: **katódos** folyamat). Minden olyan anyagot, amely a korrózió anódos folyamatát elősegíti azáltal, hogy a képződött elektronokat felveszi, azaz redukálódni tud az adott körülmények között, depolarizátoroknak nevezzük. A mérnöki gyakorlatban az elektrokémiai korróziós esetek túlnyomó többsége négy depolarizátor jelenlétére vezethető vissza (hidrogénion, oldott oxigén, oldott széndioxidból képződött hidrokarbonácion, és oldott elemi klór), amelyek az alábbi redukciós folyamattal biztosítják az anódos oldódás lehetőségét, azaz a korróziót.



réz és vascső összeépítésekor lejátszódó korrózió

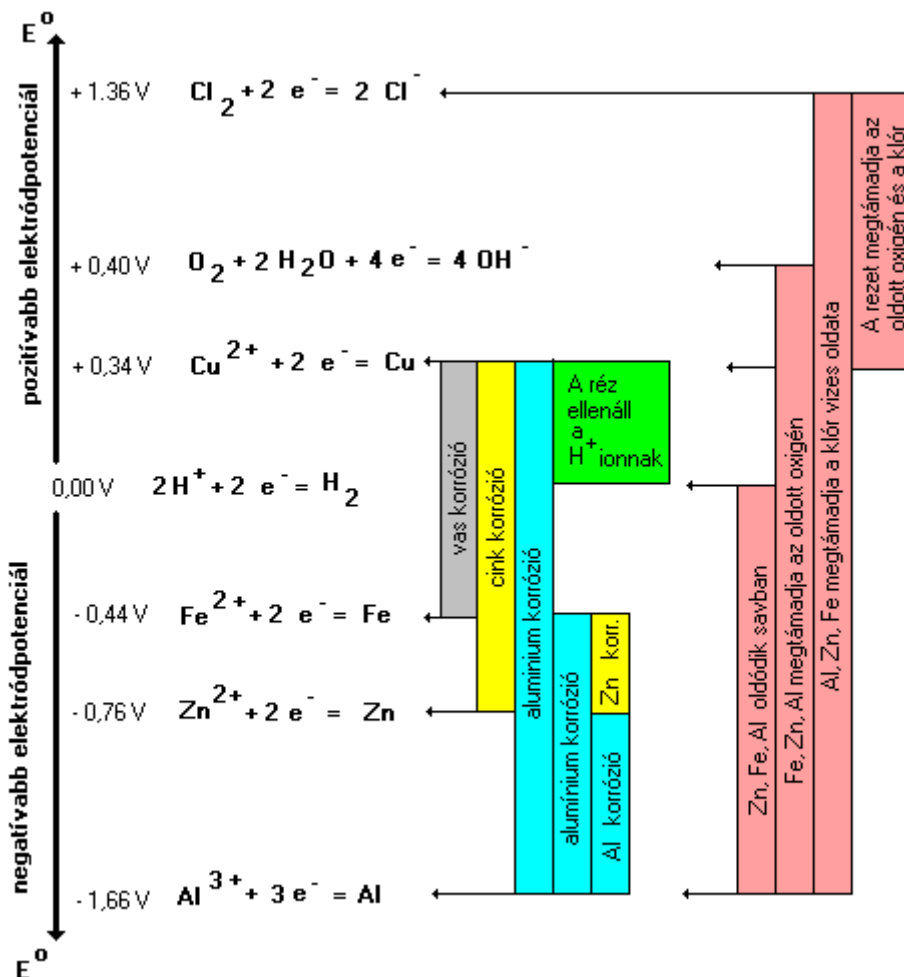


Ha a felsorolt három feltétel közül bármelyik hiányzik, a korrózió nem valósul meg. Pl. a központi fűtési rendszerek közel zárt rendszerek, így az oldott oxigén elfogyása után megáll a korrózió annak ellenére, hogy a fűtővíz elektrolit tartalmú, és rézcsövek érintkeznek alumínium vagy vaslemez radiátorokkal.

Korróziós károsodás két fém érintkezésekor. Melyik fém milyen közeget visel el?

Tiszta fémek esetében közelítésként a fémek standard elektródpotenciál táblázatát alkalmazhatjuk. Két fém érintkezésekor, ha a korábban említett feltételek fennállnak mindig a negatívabb potenciálú fém fog korrodálódni. Ha a fém önállóan merül valamilyen oldatba, csak akkor fog korrodálódni, ha elektródpotenciálja negatívabb, mint az oldatban megvalósuló redukciós folyamaté.

A következő rajzon néhány fém és depolarizátor elektródpotenciáljainak sorrendjét tüntettük fel.



A feltüntetett potenciálviszonyok alapján megállapítható, hogy levegővel érintkező vizes közegben az oldott oxigén minden nálánál negatívabb potenciálú fém korrózióját idézheti elő. Sok esetben nem tudjuk elkerülni különböző fémek összeszerelését, ilyenkor mindig célszerű szem előtt tartani, hogy az összeépítendő fémek között minél kisebb legyen a potenciálkülönbség, és az anyagválasztást úgy végezzük el, hogy lehetőleg mindig a nagyobb felületű szerkezeti anyag legyen a negatívabb potenciálú, azaz az anód. Az nagy felületen történő korrózió sokkal kisebb (mm/év-ben kifejezett) korróziósebességet fog előidézni, mint egy kis felületen.

Ötvözetek korróziója

A fémek standard elektródpotenciál táblázatából csak a tiszta fémek korróziós hajlamára vonhatunk le következtetéseket. A mérnöki gyakorlatban azonban általában ötvözeteket használunk, amelyek nem biztos, hogy saját ionjaikat tartalmazó oldatba merülnek, amint az a standard elektród potenciálok esetén előírás.

A tanultak azonban ugyanúgy alkalmazhatók, azaz mindig a negatívabb potenciálú fog anódként viselkedni, azaz korrodálódni. Az ötvözetek nagy száma és a velük érintkező vizes elektrolit oldatok szinte végtelen változatossága miatt táblázatos adatok csak ritkán állnak rendelkezésünkre. Ilyenkor nincs más lehetőség, mint meg kell mérnünk a potenciálkülönbséget.

Ha csak két fémről, ötvözetről van szó, akkor a két fémes anyagból készült, megfelelő nagyságú mintát egymástól elkülönítve olyan oldatba merítjük, amellyel várhatóan érintkezni fog. A voltmérővel megmért potenciálkülönbség nagysága a korróziós hajtóerővel lesz arányos, a mért potenciálkülönbség előjele alapján pedig meghatározható, hogy várhatóan a kettő közül melyik szerkezeti anyag fog korrodálódni.

Ha nagyszámú ötvözetpárt akarunk megvizsgálni egy adott oldatban, akkor célszerű mindegyik fémes anyag potenciálját egy referenciaként választott konstans potenciálú elektródhoz képest (pl. kalomel) megmérni. (A kalomel elektród tulajdonképpen ugyanazt a célt szolgálja, mint a standard elektródpotenciál mérésnél a standard hidrogén elektród, csak jóval egyszerűbb mérni vele). Az eredményeket táblázatba foglalva tetszőleges ötvözet összeépítés esetén megbecsülhetjük a korróziós tulajdonságokat.

Korróziósebesség meghatározása mm/év –ben.

Két tetszőleges folyadékba mártott fémes mintadarab korróziósebességét is megbecsülhetjük, ha a két fém között az egyensúlyi folyamatok beállta után meghatározzuk a mérhető áramot és az anódfolyamatban résztvevő felületet. Az egymáshoz képest negatívabb potenciálú fém lesz anód (anódfolyamat: $\text{Fém} = \text{Fém}^{n+} + n\text{e}^-$), míg a katódfolyamat savas oldatok esetén a H^+ ionok, semleges oldatok esetén az oldott oxigén redukciója.

2. MÉRÉSI FELADATOK

2.1. Elektrokémiai rézleválasztás külső áramforrás nélkül (cementálás)

Ahogy az elméleti összefoglalóban is bemutattuk, a cementálás során fémkiválás történik külső áramforrás nélkül. Amennyiben egy negatívabb normálpotenciálú fém merül pozitívabb normálpotenciálú fém sójának oldatába, akkor a szilárd lemeztől fémionok mennek az oldatba (elektronok hátrahagyásával), míg helyükre az oldatból fém ionok (az elektronokat felvéve, fémként) válnak ki. Ha a negatívabb normálpotenciálú fém felületét a pozitívabb normálpotenciálú fém beborítja, további fémleválás nincs. Ezért így csak nagyon vékony fémréteg tud leválni.

Felület-előkészítés

- **Csiszolópapírral eltávolítjuk a laza oxid réteget** a munkadarab (kb. 30 x 40 mm-es vaslemez, furattal) felületéről.

- A furat felhasználásával **rögzítjük a munkadarabot** a befogóban.

Az ezt a műveletet követő zsirtalanítástól kezdve a lemezhez kézzel nem nyúlhatunk, a rögzítést (fémes kontaktus!) nagyon gondosan kell végezni.

- Szerves oldószerrel (alkohol) **zsirtalanítjuk**, és szárító segítségével megszáritjuk.

- Analitikai mérlegen tized milligramm pontossággal **mérjük a kiinduló tömeget** (befogóval együtt).

Cementálás

A már ismert tömegű (letárazott) munkadarabot savanyú réz-szulfát oldatba merítjük, és enyhe mozgatóssal, 15 másodpercig végezzük a cementálást.

Befejező műveletek: Desztillált vizes, majd – a szárítás megkönnyítésére – alkoholos öblítés és alapos szárítás után visszamérjük a megváltozott tömeget.

Számítás

Számítsa ki a $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ reakcióegyenlet segítségével, a relatív atomtömegek [Fe: 55,85 (kerekítve 56); Cu: 63,54 (kerekítve 64)] felhasználásával

a) a cementálódott réz mennyiségét (g), és

b) a munkadarab felülete és a réz sűrűsége (8,92 g/cm³) ismeretében a levált réteg vastagságát!

A cementálódott réz mennyisége: A cementálásnál a lemez felületén a vas és a réz helyet cserél, ami azt jelenti, hogy a lemez tömege a réz és a vas tömegkülönbségével változik.

Mivel töltés nem veszt el, és mind a két fém kétértékű, ha gramm atomtömegnyi réz válik ki, akkor gramm atomtömegnyi vas megy oldatba. Tehát a lemez tömege $64 - 56 = 8$ g-mal növekszik. A 8 g-nyi tömegnövekedéskor 64 g réz válik ki a vaslemeze és 56 g vas megy az oldatba.

A mért tömegnövekedéshez pedig x g rézkiválás tartozik.

Egyenes arányosság szerint

$$\frac{8}{64} = \frac{\text{mért tömegnövekedés}}{x}$$

b) A levált réteg vastagságának számítása az eddig tanultak alapján elvégezhető.

2.2. Elektrokémiai nikkelezés külső áramforrással (galvanizálás)

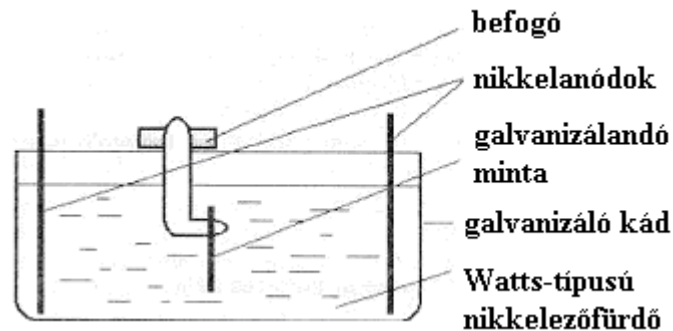
Emlékeztetőül: Galvanizálással a katódnak (negatív pólus) kapcsolt fém alkatrész felületére – külső áramforrás segítségével – a bevonó fém ionjait tartalmazó elektrolitból, fémbevonatot választanak le. A pozitív pólus – az anód – legtöbbször oldódó és a bevonó fémből van.

Felület-előkészítés

Ha a munkadarab az előzőek szerint rezeztetett vaslemez, további felület-előkészítés nem szükséges, a minta közvetlenül nikkelezhető.

Galvanizálás

A galvanizáláshoz használt plexi cella rajza a következő ábrán látható:



Galvanizáló cella

Helyezzük el a munkadarabot egyenlő távolságra a két anódtól.

Töltsük meg a galvanizáló kádat Watts-típusú nikkelező fürdővel úgy, hogy a munkadarabot kb. 1 cm-rel fedje.

Kössük össze az elektródokat megfelelő polaritással az egyenáramforrással.

A vaslemezt a (tartó segítségével) az áramforrás negatív sarkához kapcsoljuk. Azért a negatívhoz, mert a nikkelt pozitív ionokat képez az oldatban, és így leválasztani csak a negatív póluson lehet. Iktassuk közbe az ampermérőt. (Vigyázat a vezetéket úgy kell kötni, hogy a mutatójának kitérése a helyes irányba történjen.) Az ampermérővel mérjük az elektrolízisnél átfolyt áram erősségét, ami a számításokhoz szükséges.

Az áramforrás pozitív sarkát kössük a nikkelező fürdőbe merülő két nikkelt lemezhez. Ehhez a 3 banándugós vezetéket használjuk!

Kapcsoljuk be az egyenfeszültséget és végezzük az elektrolízist 5-30 percig (mérésvezető utasítása szerint).

Befejező műveletek

Az elektrolízis után emeljük ki a munkadarabot a fürdőből, desztillált vízzel és alkohollal öblítsük le, szárítsuk és mérjük vissza a megváltozott tömeget.

Számítás

Számítsa ki a $\text{Ni}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Ni}$ reakcióegyenlet segítségével a nikkelt relatív atomtömege (58,69 kerekítve 59), sűrűsége ($8,90 \text{ g/cm}^3$), a munkadarab felülete, valamint az átment töltésmennyiség (áramerősség x idő) ismeretében a leválasztott nikkelt réteg vastagságát, és az elektrolízis hatásfokát.

a) a leválasztott nikkelréteg vastagsága

Szoros összefüggés van az áthaladt töltésmennyiség és az elektródokon átalakult anyagmennyiség között. Az elektrolízis mennyiségi vonatkozásával a Faraday-törvény foglalkozik.

A $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ elektrokémiai folyamat egyenlete azt jelenti, hogy egy mol Ni^{2+} (M_{Ni}) fém nikkellé alakításához 2 molnyi [azaz $2 \times 96500 \text{ C}$ ($2 \times 26,8 \text{ Ah}$)] töltés szükséges. Adott árammennyiség ($Q = I \cdot t$) hatására leválasztható nikkel mennyisége (m_{Ni}) a következőképpen számítható:

$$M_{\text{Ni}} (59\text{g}) : 2 \times 96500 \text{ As}$$
$$M_{\text{Ni}} : I \cdot t$$

----- a nikkel tömege grammokban:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{M_{\text{Ni}} \cdot I \cdot t}{2 \cdot 96500} = k \cdot I \cdot t \quad \left(k = \frac{M}{z \cdot F} \right)$$

b) az elektrolízis hatásfoka

Elektrolíziskor az áthaladt töltésmennyiség egy része nem a kívánt elektródfolyamatra, hanem más, az elektrolízis szempontjából haszontalan mellékfolyamatokra (pl. hidrogénfejlődésre, – az elektrolit ellenállásától és az elektrolizáló áram erősségétől függő mértékben – az oldat melegítésére) fordítódik.

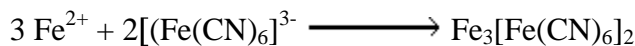
Az elektrolízis hatásfokán a hasznos elektródfolyamatra fordítódott és az összes áthaladt töltésmennyiség arányát értjük.

$$\eta = \frac{Q_{\text{hasznos}}}{Q_{\text{összes}}} \times 100\%$$

Az elektrolízis hatásfoka a mindig fellépő irreverzibilitások miatt – bár egyes esetekben megközelítheti, – nem érheti el a 100%-ot.

A levált védőbevonat minősítése (a mérésvezető végzi)

A védőbevonat porozitás-vizsgálatát az ún. ferroxil-próbával az alábbiak szerint végezzük el. Kb. 1 cm^2 (mért) felületű szűrőpapírt műanyag csipesszel ferroxil-reagensbe (vörösvérلúgsó $\text{K}_3[(\text{Fe}(\text{CN})_6]$ és NaCl vizes oldata) mártva megnedvesítjük, majd a vizsgálandó felületre simítjuk. A pórusok helyén a reagens érintkezik az alapfémrel és ott korróziós oldódás indul meg. A keletkezett vas-ionok a vörösvérلúgsóval a



reakció egyenlet szerint kék elszíneződést adnak. Az elszíneződés helye utal a pórusokra, száma a bevonat minősítésének alapja.

Pórus/ dm^2	minősítés
0	hibátlan
1 - 4	jó
5 - 12	elfogadható-
> 12	elégtelen védőhatás

Számítási példák a 2.1. és 2.2. mérésekhez:

Mérési eredményeket a következőképpen adjuk meg:

1. Vaslemez tömege: 25,0000 g
2. Rézbevonatú vaslemez tömege 25,0005 g
3. Nikkelezett rézbevonatú vaslemez tömege 25,1005 g
4. Galvanizálás ideje 1200 s
5. Átfolyó áram 0,3 A

Kiértékelés:

1. A vaslemez felületére cementálódott réz mennyiségének kiszámítása:

A rézbevonattal a vaslemez tömege 0,0005 g-mal növekedett (25,0005 g – 25,0000 g)

A cementálás fejezetben leírtak szerint:

$$\frac{8}{64} = \frac{\text{mért tömegnövekedés}}{X} \quad \text{azaz} \quad \frac{8}{64} = \frac{0,0005}{X}$$

Tehát $X = 0,004\text{g}$ azaz a vaslemez felületére 0,004 g réz vált ki. (Ennek moláris mennyisége: $n_{\text{Cu}} = 0,004\text{ g} / 64\text{ g/mol} = 6,25 \cdot 10^{-5}\text{ mol Cu}$)

2. A rézbevonatú vaslemezre elektrolízissel kiválasztott nikkelt tömegének kiszámítása:

A nikkelt tömege m_{Ni} megállapítható, ha a nikkelezett rézbevonatú vaslemez tömegéből kivonjuk a rézbevonatú vaslemez tömegét.

$$m_{\text{Ni}} = 25,1005 - 25,0005 = 0,1000\text{ g}$$

Tehát az elektrolízis során 0,1000 g nikkelt vált ki a lemez felületére. (Ennek moláris mennyisége: $n_{\text{Ni}} = 0,1000 / 59 = 1,69 \cdot 10^{-3}\text{ mol Ni}$)

3. Az elektrolízis hatásfokának kiszámítása

Elméletileg kiválasztott nikkelt mennyiségét az $m = k \cdot I \cdot t$ képlettel (vagy aránypárral) lehet kiszámítani az elektrolízis hatásfokában leírtak szerint:

$$\text{A képlettel:} \quad m \equiv \frac{59}{2 \cdot 96500} \cdot I \cdot t \equiv \frac{59}{2 \cdot 96500} \cdot 0,3 \cdot 1200 = 0,1101\text{g}$$

A tényleges, a mérleggel megmért nikkelt tömegnövekedés a vaslemez felületén 0,1000 g

$$\text{hatásfok} \quad \eta = \frac{\text{kivált tömeg}}{\text{elméletileg g kivált tömeg}} = \frac{0,1001}{0,1101} = 0,909 \quad \text{azaz } 90,9\%$$

Aránypárral: Tudjuk, hogy Faraday számnyi töltés gramm-ekvivalensnyi mennyiségű fémet választ le.

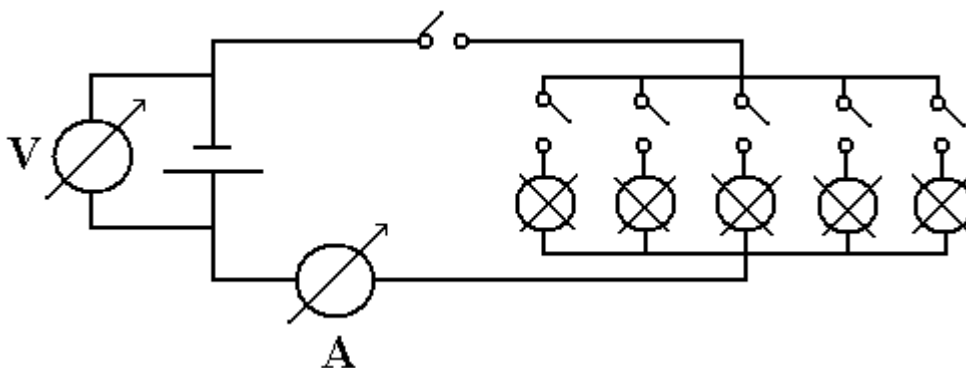
$$\begin{array}{ll} 96500\text{ C töltés leválaszt} & 59/2\text{ g nikkelt} \\ 0,3\text{ A} \cdot 1200\text{ s} = 360\text{ C töltés leválaszt} & X\text{ g nikkelt} \end{array}$$

$$X = \frac{0,3 \cdot 1200 \cdot 59}{2 \cdot 96500} = 0,1101\text{g}$$

azonos eredményt ad.

2.3. Kénsavas ólomakkumulátor terhelési görbéjének felvétele, a belső ellenállás meghatározása.

Az akkumulátor terhelési görbéjét az alábbi kapcsolási rajz szerint összeállított terhelő áramkör segítségével készítjük el:



Az áramforrást növekvő számú, párhuzamosan kapcsolt izzókkal terheljük, és mérjük az összetartozó kapocsfeszültség-áramerősség értékeket.

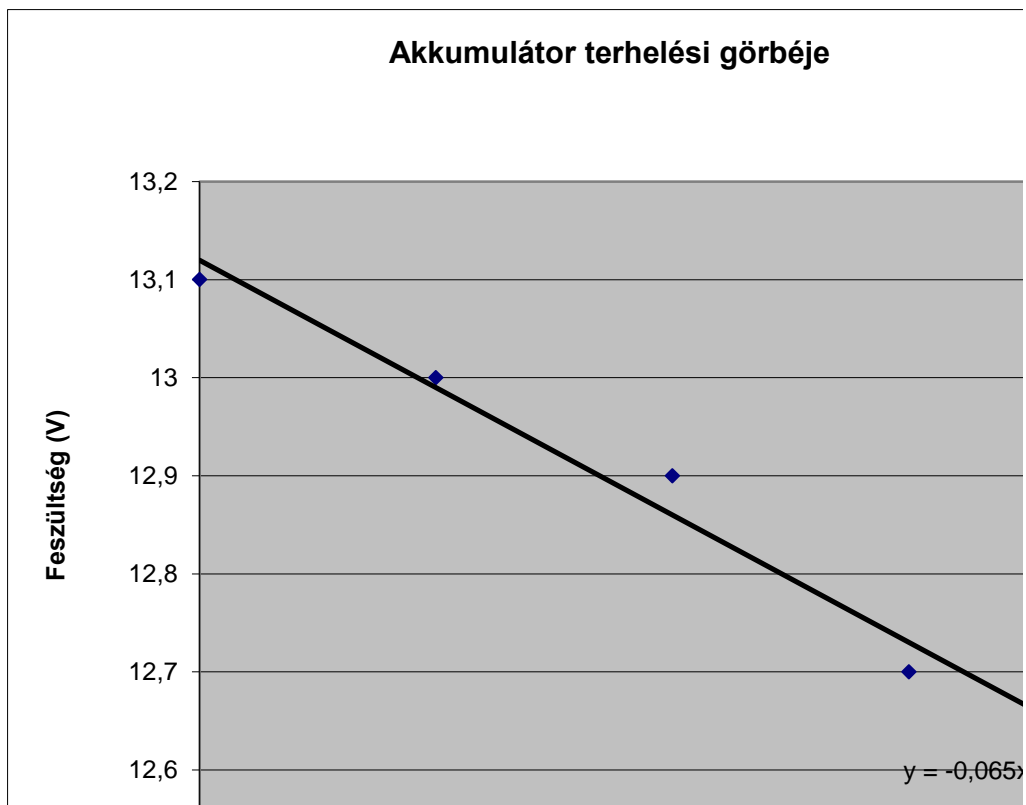
Ábrázolja milliméter papíron a V-A érték párokat, illesszen egyenest a mért pontokra, határozza meg az ábrázolt terhelési görbe meredeksége alapján a belső ellenállást!

Számítási példa a méréshez:

Az akkumulátor terhelésekor mért adatok:

sorszám	Amper	Volt
1.	0	13,1
2.	2	13,0
3.	4	12,9
4.	6	12,7
5.	8	12,6

Az akkumulátor belső ellenállásának kiszámítása excel program segítségével:



A táblázat adatait ábrázoljuk, majd az egyenes meredeksége adja meg az akku belső ellenállását.

$$R_b = \frac{U}{I} = 0,065 \Omega$$

2.4. Korróziós potenciálsor meghatározása

Mérje meg különböző fémek és fémötvözetek elektródpotenciáját kalomel elektródhoz képest az előkészített elektrolitban.

- Írja fel az elektrolit fajtáját, mérje meg a hőmérsékletét!
- Helyezze az elektrolitba a mérendő fémot és a referencia elektródot (kalomel)!
- Mérje meg a kettő közötti elektródpotenciált a megfelelő állásba kapcsolt multiméterrel! (A leolvasást a mérőkör összekapcsolása után egy perccel végezze el!)
- Olvassa le az előjeles mért értéket és jegyezze fel mértékegységgel együtt!
- Vegye ki a fémot, mossa le és törölje szárazra!
- Új fém mintával folytassa a méréseket!

A mérési eredményeket diagram papíron oszlopdiagramban sorba rendezve ábrázolja. Ne feledjen el a diagramnak címet adni, feltüntetni a mérési eredményt befolyásoló, de a mérés során nem változó paramétereket, mértékegységet rendelni az egyes tengelyeken feltüntetett értékekhez.

2.5. Korróziósebesség meghatározása

Mérje meg két különböző fém érintkezésekor várható korróziósebességet egy adott elektrolitban.

- Válasszon ki két fém mintát és mérje mindkettőt az előkészített elektrolitba.
- A két között mérje meg a korróziós folyamatot kísérő áramot a multiméter megfelelő kapcsolásával. (A mért áram a mérés kezdete után folyamatosan csökken, majd stabilizálódik.) Körülbelül egy-két perc után jegyezze fel a mérhető áramot mértékegységgel.
- Az előző mérés során kapott potenciál adatokból határozza meg, hogy a két szerkezeti fém összeépítésekor várhatóan melyik fog korróziót szenvedni. Az eredményt ellenőrizze le a multiméterrel. (Mindig a negatívabb potenciálú fém korrodálódik!!!!)
- A mérje le annak a fémnek az elektrolitba merült felületét, amely várhatóan korróziót szenved.

Számítsa ki a korróziósebességet [$\text{g/m}^2\text{év}$] és [mm/év] mértékegységben!

Számítási példa a 2.4. és 2.5. korróziós mérésekhez:

Tegyük fel, hogy réz és vas elektródok merülnek 2 tömeg %-os nátrium klorid oldatba. A két fém között mérhető áram a stabilizálódás után 0,2 mA. A kalomel elektródhoz képest potenciálok alapján megállapítható, hogy a vas negatívabb potenciálú a rézhez képest, így az előbbi áramtermelő folyamatban a vas fog oldódni, azaz korrodálódni. A vas elektród folyadékkal érintkező felülete 20 cm^2 .

A vas sűrűsége: $7,86 \text{ g/cm}^3$ a vas atomtömege 56 a Fe-ion töltésszáma: 2

Számítsuk ki a vas korróziósebességét mm/év -ben!

1. A FARADAY törvény alapján számítsuk ki az egy év alatt oldatba ment vas tömegét

$$m = k \cdot I \cdot t \quad k \text{ értéke: } k = \frac{M}{z \cdot F} = \frac{56}{2 \cdot 26,8} = 1,044 \text{ g/Aó}$$

$$m = 1,044 \text{ g/Aó} \cdot 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 365 \cdot 24 \text{ ó} = 1,824 \text{ g}$$

2. A felületről távozó tömegáram azaz korróziósebesség $\text{g/m}^2\text{év}$ egységben

$$v = m / A \cdot t \quad v = 1,824 \text{ g} / (20 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2) \cdot 1 \text{ év} = 911,96 \text{ g/m}^2\text{év} \quad (\text{a } t \text{ most } 1 \text{ év !})$$

3. A korróziósebesség számítása mm/év egységben

$v' = v \cdot 1/\rho$ azaz a tömegáramot szorozzuk meg a sűrűség reciprokával (vigyázat a dimenziókra !)

$$v' \text{ mm/év} = 911,96 \text{ g/m}^2\text{év} \cdot 7,86 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{g} \cdot 1000 \text{ mm/m} = 0,116 \text{ mm/év}$$

A legkisebb pontossággal az áramot mértük így az eredmény 0,12 mm/év

Beugró kérdések a méréshez:

Mit értünk oxidáció és redukció alatt?

Melyik elektródot nevezzük anódnak, melyiket katódnak?

Hogyan állíthatunk össze standard hidrogén elektródot?

Mi az elektródpotenciál, a normál potenciál és a standard potenciál?

Melyik félcella reakció játszódik le az elektródpotenciál táblázatban felírt irányban?
Milyen paramétereiktől függ az elektródpotenciál?
Mi a Faraday szám?
Mi az elektromotoros erő?
Hogyan jön létre kation és anion?
Mi a kénsav, szulfát-anion, nikkell-kation képlete?
Mi a pozitív és negatív elektródja a kénsavas ólomakkumulátornak?
Mi az akkumulátor terhelési görbéje?
Mi az elektrolízis, mi a cementálás?
Hogyan definiáljuk az elektrolízis hatásfokát?
Milyen feltételek szükségesek és elégségesek az elektrokémiai korrózióhoz?
Mik a leggyakoribb depolarizátorok?