

**RÉZ KORRÓZIÓS INHIBITOROK VIZSGÁLATA
SZULFÁTTARTALMÚ SAVAS OLDATOKBAN**

Elektrokémiai és pásztázó alagútmikroszkópos módszerekkel

PhD értekezés

Szócs Edit

Témavezető:

Prof. Kálmán Erika
a kémiai tudományok doktora
egyetemi magántanár

MTA Kémiai Kutatóközpont
Kémiai Intézet
Budapest
2002

1 Bevezetés, célkitűzések

A réz előnyös tulajdonságai (könnyű megmunkálhatóság, jó elektromos- és jó hővezetés) miatt gyakran használják szerkezeti anyagként. Oxidáló savak jelenlétében igen fontos probléma a réz korróziója oldott oxigén vagy komplexképzők jelenlétében. Ilyen körülmények között a réz korrózióállóságát biztosító passzíváló felületi oxidréteg sérül illetve oldódik, amelynek következtében komoly korróziós károk keletkeznek. A réz ellenállása korrózióval szemben növelhető inhibitorok alkalmazásával. Napjainkban a mérgező vegyületeket egyre inkább kiszorítják a szerves inhibitorok, amelyeket viszonylag kis koncentrációban adagolva a korrozív közeghez, lényegesen lecsökkentik a réz korróziójának sebességét. Erősen savas közegben a réz felületét nem borítja oxidréteg, így az alkalmazható inhibitorok az úgynevezett határfelületi (interface) filmképző inhibitorok, amelyek monomolekuláris (kétdimenziós) védőréteget alkotnak a fém és a korrozív közeg között.

A szerves inhibitorok molekulái legalább egy, az antikorróziós hatás kifejtéséért felelős atomot tartalmaznak, mint például nitrogént-, ként-, oxigénatomot. Az inhibitor molekula ezeken az atomokon keresztül hoz létre kémiai kötést a fémfelülettel.

Az ipari gyakorlatban elterjedt rézkorróziós inhibitorok az azolok, triazolok és származékaik. Ezen vegyületek jó inhibeáló tulajdonságot mutatnak semleges, enyhén savas vagy lúgos közegben, mivel az oxidréteggel borított fémfelületre adszorbeálódnak. Erősen savas közegben azonban ezek a vegyületek csak mérsékelten hatékony réz korróziós inhibitorok, hatékonyságuk azonban adalékanyagokkal növelhető.

Szulfáttartalmú savas közegben rézkorróziós inhibitorok alkalmazásánál és fejlesztésénél egyik szempont az olyan vegyületek kiválasztása, amelyek

molekulája kén atomot tartalmaz. Ezen kívül a molekula szerkezete és mérete is meghatározó tényező az inhibitorhatás mértékében.

Bár az iparban jelentős mennyiségű réz korróziós inhibitor alkalmaznak savas közegben, mégis kevés információ áll rendelkezésünkre hatásmechanizmusokról, az inhibitor-adszorpció lefolyása kevésbé ismert. Kutatómunkám során ezekre a kérdésekre kerestem a választ, új inhibitor-hatású szerves vegyületek tanulmányozásával.

Az értekezés fő célkitűzése réz elektródon, savas ($\text{pH} < 3$) közegben különböző szerves vegyületek inhibeáló tulajdonságainak vizsgálata, valamint az adszorpciós jelenségek és a korróziós inhibíció mechanizmusának vizsgálata és értelmezése. A heterociklusos szerves vegyületek hatékonyságának tanulmányozására potenciodynamikus polarizációs méréseket végeztem. Nagy érzékenyséű elektrogravimetriás méréssel nyomonkövettem a fém felületén bekövetkező tömegvesztést. A réz felületén kialakult inhibitorfilm összetételének meghatározására röntgengerjesztéses fotoelektron-spektroszkópiát alkalmaztam

Az inhibitor adszorpciós tulajdonságát vizsgálva a tér mindhárom irányában nagy felbontást biztosító pásztázó alagútmikroszkópiát (STM), illetve ennek az elektrokémiai változatát használtam, amely szükségelteti a pásztázó tűszondák továbbfejlesztését. Az STM alkalmazása a felületfizikában új távlatokat nyitott azáltal, hogy a felület atomi léptékű leképezésére ad lehetőséget, ezért kutatómunkám során erre a technikára összpontosítottam. Réz egykristály (Cu(111)) mintákat használtam a kísérletekhez azért, hogy a felületen végbemenő folyamatok mechanizmusára valamint az adszorpciós jelenségekre minél pontosabb következtetéseket tehessek. A jelenségek értelmezésére kvantumkémiai számításokat alkalmaztunk. Kiegészítő módszerként atomi erőmikroszkópot, pásztázó elektronmikroszkópiát és röntgendiffrakciós méréseket használtam.

2 Az új tudományos eredmények összefoglalása

Az alábbi heterociklusos vegyületek hatását vizsgáltam a réz korróziós folyamatainak inhíbeálására szulfáttartalmú savas ($\text{pH} < 3$) közegben:

- tiazol származékok: az 5-(4'-izopropil-benzilidén)-2,4-dioxo-tetrahidro-1,3-tiazol (**5-IPBDT**) és az 5-benzilidén-2,4-dioxo -tetrahidro-1,3-tiazol (**5-BDT**),
- tetrazol származék: az 5-merkaptó-1-fenil-tetrazol (**5-MFT**).

A kutatási eredményeket az alábbiakban foglalom össze:

1. Potenciodynamikus polarizációs mérések segítségével megállapítottam, hogy szulfáttartalmú savas oldatban mindhárom vizsgált vegyület csökkenti a réz korrózióját. A vegyületek, kis koncentrációban ($< 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), katódos inhibitoroként hatnak, a katódos reakciók sebességét csökkentik. A tiazolok (5-IPBDT, 5-BDT) hatékonysága növekedést mutatott $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ inhibitor-koncentrációig. A tetrazol származék (5-MFT) inhíbeáló hatásának koncentrációfüggését vizsgálva megállapítottam, hogy a hatékonyság egy kritikus koncentráció (C_{krit}) értékig növekedett majd az 5-MFT koncentráció további növelésével az inhíbeáló hatás csökkent. A $C_{\text{krit}} = 5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ koncentrációnál a korróziós áramsűrűség értéke minimális volt.
2. Az elektrogravimetriás mérések alapján megállapítottam, hogy az 5-MFT inhibitor kétdimenziós határfelületi védőfilmet képez a réz felületén, míg az 5-IPBDT és 5-BDT csak részben borítja a felületet. A fotoelektron-spektroszkópiás vizsgálatok igazolták, hogy az 5-MFT-vel kezelt réz felületén Cu(I)-MFT felületi komplex képződik, míg az 5-IPBDT illetve az 5-BDT molekulák csak részben fedik, árnyékolják a réz felületét.

3. A pásztázó alagútmikroszkópia hatékony alkalmazásához az előkészületekkel — tűszondák speciális készítésével, vizsgálati minták atomi szintű mérésekhez alkalmas előkezelésével — foglalkoztam, amelyek eredményei a következők:

- A bemutatott eljárással a tű hegyében "egy atomot" tartalmazó tűszondákat készítettem. A volfrám szálból készült tűk előállítására a már alkalmazott elektrolitikus maratási eljárást továbbfejlesztettem (elektrolit áramlása a cellán, konstans oldat összetétel, állandó áramsűrűség), így a volfrám tűk készítéséhez könnyen használható, stabil körülményeket tudtam biztosítani.

- Különböző módon előállított tiszta, atomi méretekben sík rézfelületek – tömbi rézfelületek és vékony rétegek – előkészítésével foglalkoztam. A tömbi réz egykristály (Cu(111)) felületének előkészítésénél a mechanikai polírozás után elektrokémiai polírozást alkalmaztam, így atomi méretekben sima felületet állítottam elő.

Vákuumpárolgatott vékony rézrétegek vizsgálatánál összefüggést találtam a vákuumpárolgatás körülményei és a kialakult rézréteg topográfiája között. Röntgendiffrakciós mérések alapján megállapítottam, hogy e technikával előállított rézréteg felülete (111) orientációjú.

4. Pásztázó alagútmikroszkópos vizsgálataim segítségével összefüggést találtam az 5-MFT inhibitor védőhatása és a rézfelület topográfiája között. Alapoldatban nyomonkövettem a felületi oxidréteg oldódását és az inhibitort kritikus koncentrációban ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) alkalmazva teraszos szerkezetű rézfelületet figyeltem meg.

5. A rézfelület szerkezete és az 5-MFT inhibitor adszorpciós tulajdonsága közötti kapcsolat *in-situ* tanulmányozásához elektrokémiai pásztázó alagút-

mikroszkópiás módszert alkalmaztam. A kettősréteg-tartományban megfigyeltem az inhibitorfilm kialakulását és megállapítottam, hogy -400 mV-nál (vs. SCE) negatívabb potenciálon a kialakult védőfilm eltávolítható a rézfelületről.

6. Összefüggést találtam a pásztázó alagútmikroszkópos felvételeken megfigyelt réz egykristály felületére adszorbeálódott 5-MFT molekula szerkezete és a kvantumkémiai számításokból adódó molekulaméret között. Az STM vizsgálatokból meghatározott molekula hossz, $0,95$ nm, jól egyezik a kvantumkémiai számítások alapján meghatározott izolált 5-MFT molekula mérettel (hossza $0,96$ nm és átmérője $0,6$ nm).
7. 5-MFT molekuláknak a réz egykristály felületén való elrendeződését modelleztem. A modell a rézfelületen kialakult határfelületi kétdimenziós inhibitorfilm szerkezetét mutatta.
8. A réz oldódását vizsgálva lényeges különbséget állapítottam meg alapoldatban és inhibitorot tartalmazó elektrolitoldatban. Míg a réz egykristály (Cu(111)) kénsavas oldatban történő oldódása a teraszok szélein kezdődött, addig inhibitor jelenlétében az inhibitor blokkolja a teraszok széleit. Állításaimat az atomi felbontásban készített STM felvételek támasztják alá, ahol a szoros illeszkedésű 5-MFT molekula sorok ($a = 0,7$ nm) zárják a teraszok széleit. Az oldódás a védőfilmben lévő hibahelyeken kezdődik, amely a felület durvulásához vezet.

3 Publikációs lista

3.1 Megjelent és megjelenés alatt álló közlemények:

1. R.Kazinczi, **E.Szócs**, E.Kálmán, P.Nagy, Novel methods for preparing EC-STM tips, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 535
2. **E.Szócs**, Gy.Vastag, A.Shaban, G.Konczos, E.Kálmán, Investigation of corrosion inhibition by STM and EQCM techniques, *J. Appl. Electrochem.* **29** (1999) 1339
3. Vastag Gy., **Szócs E.**, Shaban A., Konczos G., Kálmán E., 5-merkaptó-1-feniltetrazol inhibitor hatásának vizsgálata elektrogravimetriás és pásztázó alagútmikroszkópos módszerekkel, *Magyar Kémiai Folyóirat* **106** (2000) 110
4. Gy.Vastag, **E.Szócs**, A.Shaban, I.Bertóti, K.Popov-Pergal, E.Kálmán, Adsorption and corrosion protection behavior of thiazole derivatives on copper surfaces, *Solide State Ionics* **141-142** (2001) 87
5. Gy.Vastag, **E.Szócs**, A.Shaban, E.Kálmán, New inhibitors for copper corrosion, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 1861
6. **E.Szócs**, Gy.Vastag, A.Shaban, E.Kálmán, Electrochemical behavior of inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Sci.* (közlésre beküldve) 2002
7. L.Sziráki, **E.Szócs**, Zs.Pilbáth, K.Papp, E.Kálmán, Study of initial stage of white rust formation on zinc single crystal by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3743
8. Pilbáth Zs., Sziráki L., **Szócs E.**, Papp K., A cink-oxid korróziós védőképessége a gyakorlati alkalmazások tükrében, *Korróziós Figyelő* **41**(1) (2001) 3

9. A.Vértés, Gy.Vakó, Z.Németh, Z.Klencsár, E.Kuzmann, Z.Homonnay, F.H.Kármán, **E.Szócs**, E.Kálmán, Nanostructure of vapor-deposited ^{57}Fe thin films, *Langmuir* **18** (2002) 1206
10. **E. Szócs**, I. Felhősi, U. Schmidt, P.Nagy, J.Telegdi, E. Kálmán, Dynamic behavior of the inhibitor adsorption on Au(111) studied by in situ STM, *Werkstoffe und Korrosion* **56**(9) (2002) 631

3.2 Előadások és poszterek jegyzéke

1. R.Kazinczi, **E.Szócs**, E.Kálmán, P.Nagy, Novel methods for preparing EC-STM tips, *9th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques STM'97*, Hamburg, Németország, Abstract Tu PDP01 (1997)
2. **Szócs E.**, Kálmán E., Korróziós inhibitor adszorpciójának vizsgálata pásztázó tűszondás mikroszkóppal, *I. Doktori Iskola*, Mátraháza (1998)
3. **E.Szócs**, I.Felhősi, U.Shmidt, E.Kálmán, Dynamic behaviour of the inhibitor adsorption on Au(111) studied by in-situ Scanning Tunneling Microscopy, *193rd Meeting of Electrochemical Society*, San Diego, USA (1998)
4. I.Felhősi, P.Baradlai, G.Hirshberg, **E.Szócs**, E.Kálmán, In situ radiotracer and voltametric study of HEDP inhibitor adsorption on polycrystalline gold, *49th Annual meeting of ISE*, Kitakyushu, Japán (1998)
5. Gy.Vastag, **E.Szócs**, A.Shaban, G.Konczos, E.Kálmán, Investigation of corrosion inhibition of Cu(111) by EC-STM and EQCM techniques, *Eurocorr '98*, Utrecht, Hollandia, Abstract 69 (1998)

6. **E.Szőcs**, E.Kálmán, Corrosion inhibition study of Cu(111) by STM, *2nd Hasliberg Workshop*, Hasliberg, Svájc (1998)
7. **E.Szőcs**, A.Shaban, E.Kálmán, Investigation of copper corrosion inhibition in acidic solutions by 5-mercapto-1-phenyl-tetrazole, *50th Annual meeting of ISE*, Pavia, Olaszország, Abstract 844 (1999)
8. **Szőcs E.**, Kálmán E., Nanoszerkezeti rétegek vizsgálata pásztázószondás mikroszkópos módszerekkel, *BME Ipari Napok*, Budapest (1999)
9. Gy.Vastag, **E.Szőcs**, A.Shaban, K.Popov-Pergal, E.Kálmán, Inhibition of copper corrosion in acidic sulphate containing solution by thiazole derivatives, *Eurocorr '99*, Aachem, Németország, Abstract 21 (1999)
10. Sziráki L., **Szőcs E.**, Pilbáth Zs., Papp K., Kálmán E., A fehérrozsda képződés kezdeti stádiumának vizsgálata egykristály cinkelektrodokon EIS, STM/AFM és SEM/EDS vizsgálatokkal, *Országos Anyagtudományi, Anyagvizsgálati és Anyaginformatikai konferencia és kiállítás*, Balatonfüred, Abstract 197 (1999)
11. **Szőcs E.**, Vastag Gy., Shaban A., Kálmán E., A réz korróziója és inhibíciója nanométeres tartományban, *Országos Anyagtudományi, Anyagvizsgálati és Anyaginformatikai konferencia és kiállítás*, Balatonfüred, Abstract 126 (1999)
12. Gy.Vastag, **E.Szőcs**, A.Shaban, E.Kálmán, Heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for copper, *Fachgruppentagung 1999 der GDCh-Fachgruppe Angewandte Electrochemie, "Metalle in der Electrochemie – Gewinnung, Abscheidung, Korrosion"*, Freiburg, Németország, Abstract 25 (1999)
13. **Szőcs E.**, Kálmán E., A felület orientációjának hatása a vas korróziójára, *II. Doktori Iskola*, Mátraháza (2000)

14. **E.Szócs**, Gy.Vastag, A.Shaban, I.Bertóti, E.Kálmán, Adsorption and corrosion protection behavior of thiazole derivatives on copper surfaces, *14th International Symposium on the Reactivity of Solids*, Budapest, Abstract 126 (2000)
15. A.Shaban, **E.Szócs**, Gy.Vastag, E.Kálmán, Investigation of copper corrosion inhibition at nanometer scale, EMCR'2000, *7th International Symposium on Electrochemical Methods In Corrosion Research*, Budapest, Abstract 128 (2000)
16. L.Sziráki, **E.Szócs**, Zs.Pilbáth, K.Papp, E.Kálmán, Study of the initial stage of the white rust formation on single crystal zinc by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques. EMCR'2000, *7th International Symposium on Electrochemical Methods In Corrosion Research*, Budapest, Abstract 138 (2000)
17. **Szócs E.**, Kálmán E., Korróziós folyamatok in-situ megfigyelése pásztázó alagútmikroszkóppal, *MTA VEAB, "kutatói utánpótlás"*, Veszprém (2000)
18. **E.Szócs**, A.Shaban, Gy.Vastag, E.Kálmán, A réz korróziója és inhibíciója nanométeres tartományban, *MTA KKKI napok*, Budapest (2000)
19. I.Felhösi, E.Kálmán, P.Póczik, **E.Szócs**, Layer formation by self-assembling molecules – A study of the corrosion protection effect, KCSC 200, 3rd Kurt Schwabe Corrosion Symposium "*Novel Materials and Methods for Improvement of Corrosion Resistance*", Zakopane, Poland, Proceeding 315 (2000)
20. **E.Szócs**, A.Shaban, Gy.Vastag, E.Kálmán, Investigation of copper corrosion inhibition in acidic media at nanometer scale, KCSC 200, 3rd Kurt Schwabe Corrosion Symposium "*Novel Materials and Methods for Improvement of Corrosion Resistance*", Zakopane, Poland, Proceeding 325 (2000)

21. I. Felhósi, P. Póczik, **E. Szócs**, E. Kálmán, Mechanism of corrosion inhibition of self-assembling molecules, *51st Annual Meeting of ISE*, Warsaw, Poland, Abstract 68 (2000)
22. **E. Szócs**, A. Shaban, E. Kálmán, Investigation of nano-structured inhibitor layers on Cu(111) surface using EC-STM *3rd Hasliberg Workshop On Nanoscience*, Hasliberg, Svájc, Abstract 59 (2000)
23. **E. Szócs**, A. Shaban, Gy. Vastag, E. Kálmán, Electrochemical behavior of inhibitor film formed on copper surface, *Eurocorr'01*, Riva del Garda, Olaszország, Abstract 210 (2001)
24. Gy. Vastag, **E. Szócs**, A. Shaban, E. Kálmán, Thiazole derivatives as corrosion inhibitors for copper, *Eurocorr'01*, Riva del Garda, Olaszország, Abstract 209 (2001)
25. Gy. Vastag, **E. Szócs**, A. Shaban, E. Kálmán, New chemicals as potential inhibitors for copper corrosion, IUPAC Workshop „*Electrochemistry and Interfacial Chemistry in environmental Clean-up and green chemical processes*”, Coimbra, Portugália, Abstract L-6 (2001)
26. **E. Szócs**, Gy. Vastag, A. Shaban, E. Kálmán, Electrochemical behavior of inhibitor film formed on copper surface, *201th Meeting of the Electrochemical Society*, Philadelphia, USA, Abstract 290 (2002)

Díj: Kurt Schwabe alapítvány III. díja, A cink-oxid korróziós védőképessége a gyakorlati alkalmazások tükrében (2000)

