

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**ANIONSZORPCIÓ RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZÉSES
VIZSGÁLATA ALUMÍNIUMON ÉS KORRÓZIÓS TERMÉKEIN**

Készítette:

Gáncs Lajos

Készült a *Veszprémi Egyetem Kémia tudományok Doktori Iskolája* keretében

Témavezető:

Dr. Németh Zoltán

Veszprémi Egyetem

Radiokémia Tanszék

Veszprém

2003

I. Előzmények és célkitűzések

A korróziós inhibitorok alkalmazása elterjedt módszer a vizes közegben fellépő lokális alumíniumkorrózió elleni védekezésben. Ezek között is nagy hatékonyságúak azok a szervesetlen vegyületek, amelyek az alumíniumfelület passzív állapotának fennmaradását segítik elő. A kromátok és a foszfátok talán a legtöbbet vizsgált passzivátorok; mégsem sikerült megnyugtató választ találni ez idáig az igen változatos inhibíciós védőhatásukat érintő számos kulcsfontosságú kérdésre. A korróziós inhibitorok hatásmechanizmusának megértéséhez nélkülözhetetlen a szóban forgó anionok korrodálódó alumíniumon lejátszódó szorpciós folyamatainak mélyreható ismerete.

Az alumínium korróziója közben képződő korróziótermékek miatt meglehetősen nehéz eldönteni, hogy a határfelületen lejátszódó szorpciós folyamatok a korróziós termékekhez, vagy a korrózió által nem érintett „szabad” fémfelülethez, esetleg mindkettőhöz rendelhetők-e. Ha ebből a problémából indulunk ki, kézenfekvő, hogy a különböző hatások, jelenségek megkülönböztetése céljából behatóan foglalkozzunk a korróziós termékeken lejátszódó szorpciós folyamatokkal is. Mivel az alumínium korróziótermékei között talán legfontosabbak a felületen képződő oxidok és hidroxidok, indokoltnak tekinthetjük az ezek szorpciós sajátságainak felderítésére irányuló vizsgálatokat.

Az in situ radioizotópos nyomjelzéses módszerek rendkívül hatékony eszközök a szilárd/folyadék heterogén rendszerek határfelületén lejátszódó jelenségek tanulmányozásában; alkalmazásuknak komoly hagyományai vannak a Veszprémi Egyetemen. A radioizotópos nyomjelzéses módszerekkel eleinte a fémek, többek között az alumínium oldódását mérték, eddig lényegesen kevesebb figyelmet szenteltek a korróziós folyamatban résztvevő egyéb komponensek, az oldószer, az oldott agresszív ionok, valamint a korróziós inhibitorok szerepének tanulmányozására.

A kísérleti munka fő célja az volt, hogy in situ módon mért adatok segítségével tisztázzuk a foszfátionok és a kromátionok szorpciós sajátságait az alumíniumon és korróziós termékein. A radioizotópos nyomjelzéses „fólia”-módszer egyes változatai lehetőséget adnak az alumínium korróziója során, illetve a korróziós inhibícióval összefüggésben lejátszódó ionszorpciós jelenségek tanulmányozására. Elsődleges feladataink ezen újszerű mérés- és nyomjelzéstechnikai eljárások kialakítására irányultak. Nevezetesen, a „fólia”-módszert alkalmassá kell tenni a kompakt alumíniumon és a porszerű alumínium-oxid adszorbensen lejátszódó:

- ^{32}P -vel nyomjelzett PO_4^{3-} - (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) szorpció,
- és az ^{51}Cr -el nyomjelzett CrO_4^{2-} - (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) szorpció mértékének, kinetikájának és reverzibilitásának tanulmányozására.

Az irodalmi adatokra és a Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszékén végzett kutatásokra épülő munka két tématerületre összpontosult:

I. Az in situ radioizotópos nyomjelzéses „fólia”-módszer mérés- és alkalmazástechnikai továbbfejlesztése.

II. A specifikus ionszorpciós folyamatok tanulmányozása alumíniumon és korróziós termékein a megfelelően kiválasztott modellrendszerekben.

II. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Az in situ radioizotópos nyomjelzéses technikák egytől-egyig a „fólia”-módszernek az adott szilárd/folyadék heterogén rendszerek határfelületén lejátszódó jelenségek vizsgálatára újonnan kidolgozott verziói. Az anionok specifikus szorpciós folyamatait legalább egy nagyságrenddel nagyobb alapelektrolit-koncentráció mellett, általában $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl-oldatban követtük nyomon. A ^{35}S -el nyomjelzett szulfát- és a ^{32}P -el nyomjelzett foszfátionok β^- -sugárzását β -plasztik, az ^{51}Cr -el nyomjelzett kromátionok kis energiájú K_{α} - (és K_{β}) röntgensugárzását NaI(Tl) vékonykristályos szcintillációs detektorral (Gamma Műszaki Rt.) mértük, a sugárzási spektrum energiaeioszlását számítógépes vezérlésű sokcsatornás Tennelec PCA - Multiport 3 amplitúdó-analizátorral (Oxford Instr., Inc.) rögzítettük. Adsorbensként nagy tisztaságú és műszaki tisztaságú (Al 1100) alumínium-mintákat használtunk, továbbá az ionadszorpciót $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ és Cr_2O_3 por alakú oxidmintákon is mértük.

A radioizotópos nyomjelzéses vizsgálatokkal párhuzamosan mértük a korróziós potenciált, illetve az elektródot anódos irányban polarizáltuk. A kísérleteket EG&G PAR 263A potenciosztáttal végeztük.

A foszfátionok felületi eloszlásáról Physical Electronic Industries, PHI model 660 típusú Auger elektronmikroszkópiás (AES) és pásztázó Auger-mikroszkópiás (SAM) nagyvákuum technikákkal tájékozódunk. A röntgen fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) mérésekkel az alumínium felületének összetételéről, vastagságáról és hidratáltságáról kaptunk információt. A méréseket Axis Ultra és PHI Model 5400 készülékekben (Kratos Analytical, Inc., illetve Physical Electronic Industries) végezték. A felületi atomokat Al vagy Mg K_{α} -sugárzással gerjesztették. Az adszorbeált anionok topográfiai leírására Hitachi S-4700 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készített képeket használtunk. A felületanalitikai mérések az University of Illinois (USA) Center of Microanalysis of Materials intézetében készültek.

Az oldatok alumíniumkoncentrációját Perkin Elmer (Norwalk, CT) ICP 2000 típusú induktív csatolású plazmagerjesztésű atomabszorpciós spektrométerrel (ICP-AAS) mértük.

III. Új tudományos eredmények, tézisek

I. Az ionszorpciós folyamatok vizsgálatára alkalmazott in situ radioizotópos nyomjelzéses „fólia”-módszer fejlesztése terén elért eredmények

I.1. Bizonyítottuk, hogy a kromátszorpció közvetlen (az ^{51}Cr radioizotóp kis energiájú röntgensugárzásán alapuló) mérése szükségessé teszi a sugárzási energiaspektrum detektálását. Bemutattuk, hogy a párhuzamosan mért másodlagos sugárzások (szórt γ -sugárzás, Compton-elektronok, fotoelektronok, fékezési röntgensugárzás) kialakulási valószínűsége megfelelő méréstechnikai kialakítással elért vékonyabb oldatrétegekben minimálisra csökkenthető. Kedvezőtlen hasznos jel-oldatháttér (zaj) viszony fennállása esetén rámutattunk, hogy a karakterisztikus röntgensugárzás nettó jelgyakorisága csak a detektor válaszfüggvényét és a spektrum alakját leíró empirikus fizikai modellel történő dekonvolúciót követően határozható meg [A tézisek alapját képező tudományos közlemények: 4-6].

I.2. Közvetlen módszert dolgoztunk ki a por alakú oxidon lejátszódó kromátszorpció mérésére, melyben az ^{51}Cr radioizotóp kis energiájú röntgensugárzásán alapuló „fólia”-módszer és a porszerű minták vizsgálatára használt radioizotópos nyomjelzéses technika elveit kombináltuk. A kis energiájú röntgensugárzás ($E = 4,9 \text{ keV}$) számottevő sugárgyengülési együtthatója és a nem kívánt másodlagos sugárzási jelenségek szerepére való tekintettel rámutattunk, hogy a pormintát előnyösebb a sugárzás szempontjából végtelen vékony rétegben elosztatva kialakítani [10].

I.3. Bizonyítottuk, hogy a por alakú alumínium-oxidon lejátszódó kromátmegkötődés in situ tanulmányozására lehetőséget ad az indirekt nyomjelzős technika is. A radioaktív indikátornak választott nyomjelzett szulfátionok és a kromátionok versengő szorpciós folyamatai közvetett információt szolgáltatnak a kromátionok adszorpciójának alapvető tulajdonságairól (pl. reverzibilitás, koncentrációfüggés) [3].

I.4. Rámutattunk, hogy a „fólia”-módszer esetén a detektált jelgyakoriság oldatrétegből származó sugárzási összetevője a vizsgálni kívánt tömbszerű alumíniummintára helyezett indifferens műanyagfólián végzett adszorpciós vizsgálatnál pontosan határozható meg. Az oldatháttér-sugárzás előzetes mérésével azonnal számítható a radioaktívan nyomjelzett adszorptívumok felületi többletkoncentrációja [1, 2, 5, 7-9].

II. Alumíniumon és korróziós termékein lejátszódó ionszorpciós és ionfelhalmozódási folyamatok vizsgálata terén elért eredmények

II.1. Megállapítottuk, hogy a foszfátionok felhalmozódásának sebességét és mértékét alumíniumon jelentősen befolyásolja az elektrolitoldat pH-értéke. A $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ -ionok felületi többletkoncentrációja harang alakú görbe szerint változik a pH-érték függvényében; a foszfátborítottság

maximumát $\text{pH} = 4$ oldatban mértük. Bizonyítást nyert, hogy a foszfátionok döntő része irreverzibilis folyamat útján halmozódik fel [1, 7, 9].

II.2. Kimutattuk, hogy az alumíniumfelületen bekövetkező foszfátfelhalmozódást specifikus módon befolyásolják az alapelektrolit anionjai. Megállapítást nyert, hogy az anionok az alumíniumra kifejtett korróziós vagy inhibíciós hatásuk révén befolyásolják a foszfátionok felhalmozódását [2].

II.3. A foszfátionok felhalmozódása kloridtartalmú oldatban több, egyidejű folyamat szuperpozíciójának az eredménye alumíniumon. A kloridionok jelenlétében tapasztalt foszfátmegkötődés magában foglalja az adszorpciós folyamatokat az alumínium-oxid, -hidroxid korróziós termékeken és az alumínium-hidroxofoszfát réteg képződését a korróziótermékek által nem borított felületen. Ezzel szemben, a foszfátionok főképpen szorpciós folyamatok (adszorpció, inkorporáció) útján halmozódnak fel a passzív alumíniumfelületen oxoanion-tartalmú vagy tiszta foszfátoldatokban. Eredményeink igazolják, hogy a foszfátmegkötődés vizsgálatával indirekt módon, érzékenyen nyomon követhető az alumíniumkorrózió [8].

II.4. Igazoltuk, hogy az alumíniumon lejátszódó kromátmegkötődés kinetikájára és mértékére egyaránt jelentős hatást gyakorol az elektrolitoldat pH -értéke. Savas ($\text{pH} \leq 4$) vagy lúgos ($\text{pH} > 10$) közegben az első pár percben gyorsnak tapasztalt HCrO_4^- / $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ / CrO_4^{2-} -megkötődés sebessége lelassul, és csak órák után alakul ki a Cr-tartalmú vegyületek kvázistacioner mennyisége a felületen. A felületi borítottság két lokális maximumát $\text{pH} = 2$ és $\text{pH} = 10$ oldatokban találtuk. A Cr-tartalmú vegyületek jelentős felületi mennyiségéből arra a következtetésre jutottunk, hogy a kromátionok erősebb kölcsönhatásba lépnek a passzív alumíniumfelülettel, mint a kloridionok. A felületi kromátmennyiség elsősorban irreverzibilis folyamat révén alakul ki, az alumíniumfelületen megkötődött Cr-tartalmú specieszek csak kis mennyisége (max. 15 %-a) mobilizálható inaktív társaikkal. A cserélődési sebesség függ az elektrolitoldat pH -értékétől, $\text{pH} = 4$ oldatban maximális [5].

II.5. A kromátionok hosszú ideig elhúzódó és döntően irreverzibilis megkötődési folyamatai alapján megállapítottuk, hogy a kromátionok adszorpciójával szimultán más folyamat is lejátszódik. A kromátmegkötődés pH -függésének jellege és az oxidréteg folyamatos vastagodása arra enged következtetni, hogy a kromátionok beépülnek a passzív réteg szerkezetébe. Mindemellett kimutattuk, hogy a felületi krómvegyületek jelentős része a krómot +3 oxidációs állapotú formában tartalmazza, és ezek kromátionokhoz viszonyított aránya az oxidfilmben a fém/oxid határfelület közelében a legnagyobb [5].

II.6. Megállapítottuk, hogy a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 4$) NaCl -oldatban $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációban lévő NaCrO_4 már jelentősen csökkenti az oxidfilm

vastagságát és hidratáltságát. A kloridmentes oldatokban kialakuló oxidréteg jóval nagyobb krómtartalma alátámasztja a kromácionok és a kloridionok szorpciók folyamatai közötti versenyt [5].

II.7. Bizonyítottuk a szulfácionok és a kromácionok kompetitív adszorpcióját, és igazoltuk a kromácionok adszorpciójának reverzibilitását az alumínium-oxidon. Bemutattuk, hogy az Langmuir-izotermával leírható. Megállapítottuk, hogy a kromácionok adszorpciója a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por felületén $\text{pH} = 7$ értéken kezdődik meg, majd a kromátborítottság $\text{pH} = 5$ -nél maximumot mutat. A passzív alumíniumfelületen mért pH -függés jellegével összhangban arra a következtetésre jutottunk, hogy a kromácionok adszorpciója fontos szerepet játszik az alumíniumon történő felhalmozódási folyamatokban [3, 10].

II.8. A kromácionok redukciójának eredményeképpen az alumínium felületén keletkező vegyes összetételű oxidréteg szorpciók sajátságait a szulfát/króm-oxid és a szulfát/alumínium-oxid modellrendszereken tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a szulfácionok adszorpciója a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -on és a Cr_2O_3 -on egyaránt a protonálódott felületi centrumokon történik, és jellege mindkét esetben jól írható le Langmuir-izotermával. Arra következtetésre jutottunk, hogy a mindkét oxidot tartalmazó filmek általános szorpciók sajátságait $\text{pH} > 4$ oldatokban az alumínium-oxid határozza meg [3].

IV. A tézisek alapját képező tudományos közlemények

Tudományos közlemények

1. Németh, Z., L. Gáncs, G. Gémes, A. Kolics: pH Dependence of Phosphate Sorption on Aluminum. In: Corrosion Science, Vol. 40 (1998), No. 12, pp. 2023-2027.
2. Kolics, A., P. Waszczuk, L. Gáncs, Z. Németh, A. Wieckowski: Enhancement and Inhibition of Phosphate Deposition on Aluminum. In: Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 3 (2000), No. 8, pp. 369-372.
3. Horányi, G., L. Gáncs: Indirect radiotracer study of the adsorption of chromate ions on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and direct study of the adsorption of sulfate ions on Cr_2O_3 using ^{35}S -labelled H_2SO_4 . In: Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 6 (2002), No. 7, pp. 485-489. (Elektronikus publikáció: DOI 10.1007/s10008-001-0252-5.)
4. Varga, K., I. Szalóki, L. Gáncs, R. Marczona: Novel application of an in situ radiotracer method for the study of the formation of surface adlayers in the course of Cr(VI) reduction on a gold electrode. In: Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 524-525 (2002), No. 1-2, pp. 168-175.

5. Gáncs, L., A. S. Besing, R. Buják, A. Kolics, Z. Németh, A. Wieckowski: Interaction of Chromate with Aluminum in NaCl Solutions. In: Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 5 (2002), No. 4, pp. B16-B19.
6. Marczona, R., L. Gáncs, I. Szalóki, K. Varga: A novel radiotracer method to study the formation of surface adlayers in the course of Cr(VI) reduction of a gold electrode. In: Czechoslovak Journal of Physics, 2002- (in press). (Csak kivonatban megjelent konferencia-előadás: 14th Radiochemical Conference, Mariánské Lázně, Czech Republic, 14-19 April 2002.)
7. Gáncs, L., Z. Németh, A. Kolics, A. Wieckowski: Accumulation of Phosphate on Aluminum. In: Full papers on CD-ROM of EUROCORR '99 The European Corrosion Congress, Eurogress Aachen, Germany, 30 August-2 September 1999.; 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research EMCR'2000 Proceedings CD-ROM, Budapest, Hungary, May 28-June 1, 2000. Paper No. 123.
8. Kolics, A., P. Waszczuk, P. Baradlai, L. Gáncs, Z. Németh, A. Wieckowski: Investigation of the Oxide Film on Aluminum in NaCl Solution. In: The Electrochemical Society Proceedings Series. Oxide Films, Eds. K. R. Hebert, R. S. Lillard, B. R. MacDougall. Vol. IV, Pennington, NJ, USA, 2000. pp. 179-189.
9. Gáncs L., Németh Z., Kolics A.: Foszfátionok megkötődésének vizsgálata alumíniumfelületen in situ radioizotópos nyomjelzéssel. In: Magyar Kémiai Folyóirat, Vol. 108 (2002), No. 7, pp. 305-310.
10. Gáncs L., Buják R., Reichstetter L., Németh Z.: Kromátionok szorpciós viselkedésének vizsgálata gamma-alumínium-oxidon direkt, in situ radioizotópos nyomjelzéses módszerrel. In: Magyar Kémiai Folyóirat, Vol. 108 (2002), No. 7, pp. 334-340. Csak kivonatban megjelent konferencia-előadás: Őszi Radiokémiai Napok 2001, Mátraháza, Magyarország, 2001. október 17-19.

Kivonatban megjelent konferencia-előadások és posztterek

1. Kolics, A., L. Gáncs, Z. Németh, J. Polkinghorne, A. Wieckowski: Phosphate Accumulation on Aluminum. The 195th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Seattle, USA, May 1999.
2. Gáncs L., Németh Z., Kolics A.: Foszfátionok megkötődésének vizsgálata alumíniumon radioizotópos nyomjelzéssel. Őszi Radiokémiai Napok'99, Kecskemét, Magyarország, 1999. október 13-15.
3. Kolics, A., P. Waszczuk, P. Baradlai, L. Gáncs, Z. Németh, A. Wieckowski: Effect of Anions on the Film Growth on Aluminum in

Aqueous Media. The 197th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Toronto, Canada, May 14-18, 2000.

4. Gáncs, L., P. Waszczuk, A. Kolics, Z. Nemeth, A. Wieckowski: Interaction of Phosphate Ions with Aluminum in Aqueous Media. The 197th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Toronto, Canada, May 14-18, 2000.
5. Gáncs L., Németh Z., Kolics A., Wieckowski A.: Szervetlen inhibitorok megkötődésének vizsgálata alumínium felületen radioizotópos nyomjelzéses „fólia”-módszerrel. Őszi Radiokémiai Napok 2000, Hévíz, Magyarország, 2000. okt. 18-20.
6. Gáncs L., Marczona R., Baradlai P., Szalóki I., Varga K.: Szimultán elektroszorpciós folyamatok vizsgálata aranyelektrodon β -, illetve röntgensugárzás detektálásán alapuló in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszerrel. Őszi Radiokémiai Napok 2000, Hévíz, Magyarország, 2000. október 18-20.
7. Varga, K., I. Szalóki, L. Gáncs, R. Marczona: A Novel Radiotracer Method to Study the Formation of Surface Adlayers in the Course of Cr (VI) Reduction on a Gold Electrode. International Conference on Electrified Interfaces, Acadia University Wolfville, Nova Scotia, Canada, July 8-13, 2001.
8. Marczona R., Gáncs L., Szalóki I., Varga K.: A Cr(VI)-redukció mechanizmusának vizsgálata polikristályos aranyelektrodon in situ radioizotópos nyomjelzéses módszerrel. Őszi Radiokémiai Napok 2001, Mátraháza, Magyarorsz., 2001. okt. 17-19.
9. Gáncs, L., Z. Németh, G. Horányi: Novel In Situ Radiotracer Methods for the Direct and Indirect Study of Chromate Adsorption on Alumina. 14th Radiochemical Conference, Mariánské Lázně, Czech Republic, 14-19 April 2002.