



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2023**



**Linearizált elektrokémiai modellek alkalmazása AISI 316L
erősen ötvözött acél vizsgálatára különböző agresszivitású
közegekben**

Készítette: Vidosits Péter Benjamin

Témavezető: Dr. Lukács Zoltán, Dr. Kristóf Tamás

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Természettudományi Központ

Korróziós Kutatócsoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2023.11.06.

Tartalomjegyzék

.....	1
1. Bevezetés.....	1
2. Elméleti és irodalmi háttér	2
2.1 Egyenáramú polarizációs vizsgálatok	2
2.2 Váltóáramú polarizációs vizsgálatok, az elektrokémiai impedancia-spektroszkópia	6
2.3 A lineáris transzformációk jelentősége.....	10
2.4 Az erősen ötvözt acélok korróziójáról.....	12
3. Kísérleti körülmények	14
4. Eredmények és értékelésük	18
4.2 EIS mérések	18
4.3 Egyenáramú mérések.....	22
5. Összefoglaló	33
Irodalomjegyzék.....	34

1. Bevezetés

Korrózió alatt a különböző szerkezeti anyagok átalakulását értjük, amely a környezeti hatások következtében játszódik le. A korrózió teljesen száraz környezetben nem képes kialakulni, viszont ez a kedvező eset a valós ipari-technológiai környezetben kevés helyen áll fenn. A korrózió többnyire víz vagy nedvesség hatására alakul ki, és a savas, lúgos, illetve nagy sótartalmú közeggel való érintkezés jelentős mértékben meggyorsíthatja a korróziós folyamatokat. A korrózió definíció szerint egy anódos elektrokémiai oxidációs folyamat, amellyel egy időben lezajlik egy vagy több redukciós folyamat is, mint például a hidrogén-ion vagy az oldott oxigén redukciója, és/vagy valamilyen galvánkorróziós folyamat. A katódos hidrogénfejlődés gyakran bonyolultabb, mint az anódos fémoldódás, több részfolyamattal, amelyek között a legfontosabb a töltésátlépés, a hidrogénatomok rekombinációja és a képződött hidrogénmolekula deszorpciója. Oxigénredukció esetén a vizes közegben meglehetősen reakcióképes molekuláris oxigén depolarizálja az anódos fémoldódási folyamatokat, ezáltal jelentős mértékben meg tudja gyorsítani a korróziós folyamatokat. Galvánkorrózió akkor következik be, ha két különböző minőségű (standard potenciálú) fém érintkezik és elektrolitikus (ionos vezető) kapcsolat is létrejön közöttük, és a létrejövő galvánelem áramot termel. A létrejövő galvánselemből negatívabb potenciálú tagja anódosan oldódik, és a korróziós folyamatok hatására lassan tönkremegy. Az, hogy melyik fém lesz az anód, illetve a katód, az aktuális koncentrációviszonyoktól is függ, és nem csak a standard potenciáloktól.

A korróziós kutatások és a gyakorlati korrózióvédelem területén az egyik legfontosabb meghatározandó mennyiség a korróziósebesség. A korróziósebesség meghatározása egy komplex feladat, sok bizonytalansági faktorral terhelve, és ezért a gyakorlatban erre sok esetben csak korlátozott pontosságú becsléseket tudunk adni. A korróziósebesség ismerete nélkül az ipari berendezések élettartalmát nem tudjuk megbecsülni, ami az üzemvitel során jelentős kockázatokat eredményez.

A szerkezeti anyagok korróziósebességének a meghatározási pontosságát alapvetően három módon növelhetjük: (i) új mérési eljárások bevezetésével, (ii) a mérési adatok pontosságának a növelésével és (iii) a kiértékelési módszerek javításával. Az elektrokémiai mérési eljárások az elmúlt évtizedekben nem sokat változtak: potenciosztatikus és potenciodynamikus polarizációs módszerekkel, a polarizációs ellenállás egyenáramú (DC) mérésével, illetve elektrokémiai impedancia-spektroszkópia (EIS) segítségével határozhatjuk meg egy rendszernek az elektrokémiai paramétereit. A mérési adatok pontosságának a javítása a méréstechnológia fejlődésével folyamatos, de a mért rendszerek bizonytalanságai ebben a

vonatkozásban korlátokat jelentenek. A legjelentősebb előrelépést a kiértékelési eljárások fejlesztésétől várhatjuk. Munkám ebben az irányban tesz kísérletet újonnan fejlesztett kiértékelési eljárások alkalmazására erősen ötvözt acélok korróziójának a vizsgálatában.

2. Elméleti és irodalmi háttér

2.1 Egyenáramú polarizációs vizsgálatok

Az elektrokémiai és korróziós rendszerek egyik alapvető vizsgálati módszere a polarizációs eljárások, ahol időben kontrollált feszültség- vagy áramjelet szuperponálunk a rendszerre, és a visszamért áram-, illetve feszültségjelből határozzuk meg a rendszer átviteli függvényét, amit az elektrokémiai és korróziós kutatásokban speciálisan polarizációs függvénynek hívunk. Ezen mérés technikát kisebb, illetve nagyobb polarizációs tartományban is használhatjuk, az utóbbi esetben kapott mérési adatokat az úgynevezett Butler-Volmer-Erdey-Grúz egyenlet (a továbbiakban BVEG egyenlet) segítségével lehet feldolgozni, amit az elektrokémiai kinetika alapegyenletének tekinthetünk:

$$J = J_0 \left(\exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(\alpha - 1) z F \eta}{RT} \right] \right). \quad (1)$$

Az (1) egyenlet a BVEG egyenlet egyik gyakran alkalmazott alakja, amelyben J az áramsűrűség, J_0 a csereáram-sűrűség, α az átlépési tényező vagy szimmetriafaktor, η a túlfeszültség, R az egyetemes gázállandó és T a hőmérséklet. Az egyenletet Dickinson és Wain három értelmezésben használja, amelyeket „Engineer’s”, „Practical” és „Electroanalytical” néven említ [1]. E három értelmezés arra az esetre vonatkozik, amikor egyetlen elektrokémiai folyamatot vizsgálunk. Ez a korróziós területen nem használatos, ugyanis a korróziós rendszerekben mindig legalább két elektrokémiai reakció szerepel, egy anódos folyamat (fémoldódás), illetve egy katódos reakció (a fentebb említett kompenzációs reakciók egyike). Emiatt korróziós területen a BVEG egyenlet következő empirikus alakját alkalmazzák [1–5]:

$$J = J_{\text{corr}} \left(\exp \left[\frac{\eta}{b_A} \right] - \exp \left[-\frac{\eta}{b_C} \right] \right), \quad (2)$$

ahol J_{corr} a korróziós áramsűrűség, η itt most a polarizáció (az ohmikus kompenzált elektródpotenciál és a korróziós potenciál különbsége), b_A és b_C pedig az ún. Tafel-merekségek. Bár a (2) egyenlet formailag analóg az (1) egyenlettel, a benne szereplő változók és paraméterek fizikai tartalma eltérő. A b_A és b_C paraméterek fizikai tartalma korróziós folyamatok esetén kevésbé egyértelmű, és egymáshoz nagyon hasonló rendszerekben is nagy

varianciát mutathat, de sok esetben empirikusan jól le lehet írni velük a kísérletileg kapott polarizációs görbéket. A (2) egyenletet ezért a korróziós folyamat egy lehetséges matematikai modelljének tekintjük.

Matematikai modellnek nevezzük itt azt a konstrukciót, amely kvantitatív összefüggést állít fel a mérhető mennyiségek (a „független változók” és a „függő változók”) között. A matematikai modell, egy egyenlet vagy egyenletrendszer, a változók mellett tartalmaz konstansokat is, amelyeket a modell paramétereinek nevezünk. A (2) egyenlet paramétereinek (U_{corr} , b_A , b_C) a meghatározása matematikai szempontból egy nemlineáris paraméterillesztési feladat. Általánosan, a paraméterillesztés az az eljárás, amelyben a modellparamétereket úgy optimalizáljuk, hogy a modell alapján számított függő változó értékei a legjobban megközelítsék a kísérletileg kapható értékeket. A paraméterek a modell természete szerint lehetnek lineárisak (additív konstansok vagy szorzótényezők) vagy nemlineárisak (pl. transzcendens függvények vagy törtfüggvények argumentumaiban). A lineáris paraméterillesztés („legkisebb négyzetek módszere”) technikailag rendkívül egyszerű, hiszen egy mátrix-invertálás és egy mátrixszorzás eredményeképpen meghatározhatóak a mérési adatokra legjobb illeszkedést biztosító modellparaméterek. Ha a modellfüggvény nemlineáris, akkor sokkal bonyolultabb eljárásokat kell bevetni.

A nemlineáris paraméterillesztést (NLPI) számos tudományágban alkalmazzák, például fizikában, biológiában, kémiai és gazdasági modellezésben, gépészeti tervezésben és sok más területen. Azonban a nemlineáris paraméterillesztés során sok olyan problémával is számolni kell, amelyek a lineáris paraméterillesztés során nem lépnek fel, vagy jelentőségük jóval kisebb. Az alábbi felsorolás ezeket összegzi.

1. Lokális minimumok. A nemlineáris függvények sok lokális minimummal rendelkezhetnek, ezért a paraméterillesztő algoritmus könnyen beragadhat egy lokális minimumba, és nem találja meg a globális minimumot. Ez az eredmény jelentős torzítását eredményezheti.
2. Túlillesztés. A túlillesztés akkor következik be, amikor a modell túl bonyolult, és több paramétert alkalmaz, mint amennyire valóban szükség lenne. Ez a modell túlérzékeny lehet a zajos adatokra, és jelentősen megnövelheti a paraméterek standard hibáját. A túlillesztés tényét gyakran nehéz felismerni, mert az esetek túlnyomó többségében a számolt modellfüggvény nagyon jól illeszkedik a mérési adatokra.
3. Kezdeti paraméterek kiválasztása. Az NLPI algoritmusoknak megfelelő kezdeti paraméterekkel kell indulniuk. Rosszul megválasztott kezdeti paraméterek problémákat okozhatnak, mivel az algoritmusok könnyebben elakadhatnak egy lokális minimumban,

vagy a paraméterek korreláltsága miatt esetleg nem konvergálnak a megfelelő eredményhez. Az NLPI algoritmusok érzékenyek lehetnek a kezdeti paraméterekre: bennük kisebb változtatások is jelentősen más, akár nagyságrendileg eltérő eredményekhez vezethetnek.

4. Numerikus instabilitás. Az NLPI algoritmusok néha numerikus instabilitást mutathatnak, ami illesztési hibákat vagy divergenciát eredményezhet.
5. Korlátozott adatok. Amikor a rendelkezésre álló adatok száma viszonylag korlátozott, komoly nehézségek merülhetnek fel a megfelelő nemlineáris modell illesztésében, a paraméterek megbízható becslésében. A korróziósebesség meghatározásában könnyen véthetünk akár nagyságrendi hibát is.
6. Számítási erőforrások. Az NLPI algoritmusok jellemzően nagyobb számítási erőforrásokat, illetve körülményesebben használható vagy drága szoftvereket igényelnek, különösen bonyolult modellstruktúrák vagy nagy adathalmazok esetén.

Ezek alapján tehát a nem lineáris paraméterillesztés során fontos gondoskodni a megfelelő kezdeti paraméterek kiválasztásáról, az illesztési folyamat megfigyeléséről és ellenőrzéséről, valamint az eredmények megfelelő értékeléséről/értelmezéséről, beleértve a megfelelő érzékenységvizsgálatokat, és a megoldások megfelelő dokumentálását. A rosszul meghatározott vagy fizikailag irreális paraméterek használata részben elkerülhető a kapott paraméterek (relatív) standard hibájának az értékelésével: ha valamely paraméter relatív standard hibája kiugróan nagy, akkor okkal gyanakodhatunk arra, hogy a nemlineáris paraméterillesztés egyik csapdájába estünk. Mivel lineáris paraméterillesztés esetén a fenti problémák kevés kivétellel (pl. túlillesztés) nem lépnek fel, ezért általános szabályként elmondható, hogy ha egy modellnek lehetséges a lineáris transzformációja, akkor azt érdemes alkalmazni.

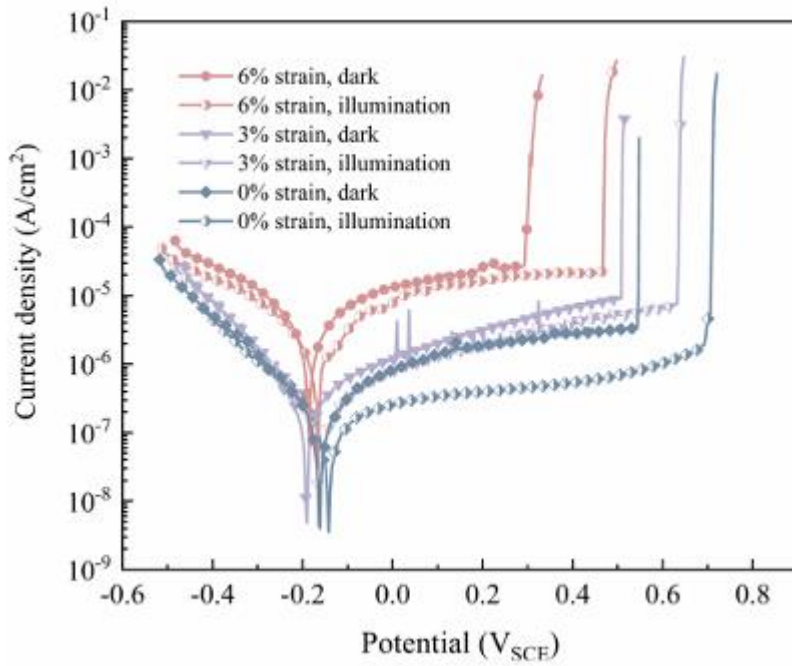
Mindezek fényében nem meglepő, hogy a nemlineáris paraméterillesztést annak ellenére is legfeljebb elvétve alkalmazták az elektrokémiai polarizációs görbék elemzésére, hogy a *teljes* görbe kiértékelése csak ezzel a módszerrel volna lehetséges. Ma leggyakrabban az úgynevezett féllogaritmikus transzformációt alkalmazzák, mivel ez a kiértékelési módszer lineáris, bár hátránya, hogy csak nagy túlfeszültségen/polarizációnál működik megbízhatóan. A módszer alkalmazását az teszi lehetővé, hogy nagymértékű polarizációnál, azaz, ha teljesül a $\eta \gg b_A$ vagy a $-\eta \gg b_C$ feltétel, a (2) egyenlet nagyon jó közelítéssel átalakítható a következő két egyenletté:

$$\lg J = \lg J_0 + \frac{\eta}{b_A}, \quad (3a)$$

illetve

$$\lg |J| = \lg J_0 - \frac{\eta}{b_C}. \quad (3b)$$

A polarizációs görbék féllogaritmikus változatainak az ábrázolását, illetve az ezzel kapcsolatos problémákat a Pengfei közleményéből [6] származó 1. ábra mutatom be.



1. ábra. Féllogaritmikus transzformáció során kapott polarizációs görbék.

Ezen az ábrán azt is láthatjuk, hogy az anódos polarizációs görbék egyetlen résztartományára sem lehet jó egyenest illeszteni, és a katódos görbék egy részére is csak nagy pontatlansággal. További probléma lehet az esetek nagy részében, hogy ha lehet is egyenest illeszteni mind a katódos mind az anódos Tafel-szakaszokra, a két szakasz extrapolációja a korróziós potenciálra nagyon eltérő korróziós áramokat eredményez. Az 1. ábrán az anódos polarizáció során az áram egy széles potenciáltartományban csak kis mértékben változik, ami az ún. passzíválódás következménye. Ebben a tartományban a felületi passzív védőfilm kiépülése a potenciál pozitív irányú változása ellenében is megakadályozza az anódos áram növekedését. Egy bizonyos potenciál-értéknél („letörési potenciál”) a passzív film letörik és az áramsűrűség, illetve a korróziós folyamat sebessége hirtelen nagymértékben megnő. Ez a példa is alátámasztja annak a szükségességét, hogy a korróziós potenciálon érvényes paraméterek meghatározásához a korróziós potenciál szűkebb tartományából származó adatokat értékeljük ki, jelentős részben azokkal az adatokkal dolgozva, amelyeket a féllogaritmikus transzformáció nem használ. Ha

ugyanis a féllogaritmikus transzformáció kivitelezéséhez a rendszert a korróziós potenciáltól erősen elpolarizáljuk, a rendszerparaméterek a nem feltétlenül maradnak ugyanazok, mint a korróziós potenciál szűkebb környezetében. Ez a korróziósebesség hibás becsléséhez vezethet.

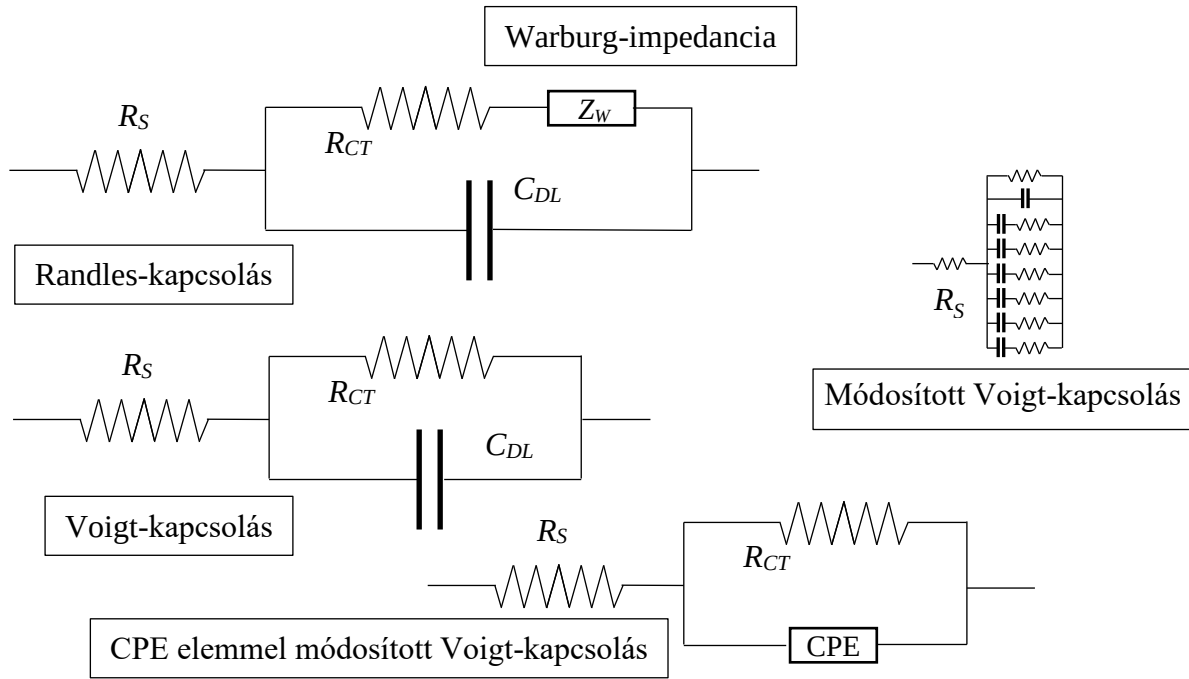
Ezt a problémát hagyományosan a polarizációs ellenállás (R_p) meghatározásával tudjuk áthidalni, a következő összefüggés alkalmazásával:

$$\left. \frac{dJ}{d\eta} \right|_{\eta=0} = \frac{1}{R_p} = j_{corr} \left(\frac{1}{b_A} + \frac{1}{b_C} \right). \quad (4)$$

Ezt a lineáris egyenletet szűk polarizációs tartományban (max. 15-20 mV) felvett DC mérések kiértékelése során használjuk, annak érdekében, hogy meg tudjuk határozni R_p értékét, majd ennek segítségével a korróziós áramot és annak felhasználásával a korróziósebességet. Jól látható azonban, hogy ez utóbbihoz a Tafel-meredekségek értékei is szükségesek. Egy erősen leegyszerűsített, de gyakran alkalmazott megoldása a problémának, különösen az ipari korróziós monitoring eljárásokban (lineáris polarizációs ellenállás, LPR mérés), hogy a kísérleti meghatározás helyett a Tafel-meredekségeket hipotetikus értékekkel helyettesítik. Ugyanakkor a kísérleti tapasztalatok alapján a Tafel-meredekségek nagyon hasonló körülmények között is széles tartományban változhatnak, nagyjából 40 mV és néhány száz mV között [7, 8]. A korróziósebesség pontos meghatározásához tehát a Tafel-meredekségek kísérleti meghatározása elengedhetetlen.

2.2 Váltóáramú polarizációs vizsgálatok, az elektrokémiai impedancia-spektroszkópia

Alternatív megoldásként az elektrokémiai és korróziós rendszerekben a polarizációs ellenállás EIS mérésekkel is meghatározható. A vizsgált rendszert az egyensúlyi vagy korróziós potenciál értékéről (vagy ritkábban valamely stacionárius polarizált állapotból) egy kisebb (5-10 mV) amplitúdójú szinuszos potenciáljellel perturbálják. Ennél a váltóáramú (AC) potenciáljel-amplitúdónál feltételezzük, hogy az elektrokémiai kinetikai rendszer átviteli függvénye lineáris, azaz lineáris áramköri elemekből álló, úgynevezett ekvivalens vagy helyettesítő áramkörrel (equivalent circuit, EC) reprezentálható. A legegyszerűbb ilyen áramkör az úgynevezett Voigt-kapcsolás (2. ábra), amely egy párhuzamosan kapcsolt ellenállást és kapacitást tartalmazó áramkör (RC), amit az oldat ohmikusnak tekinthető ellenállását reprezentáló ellenállással kiegészítünk [9]. Az ábrán a Randles-kapcsolás is megtalálható, amely a Voigt-kapcsolás kibővítése egy diffúziós taggal, amit Warburg-impedanciának nevezünk. Ezek az áramkörök sok esetben jól modellezik az elektrokémiai rendszer átviteli függvényét.

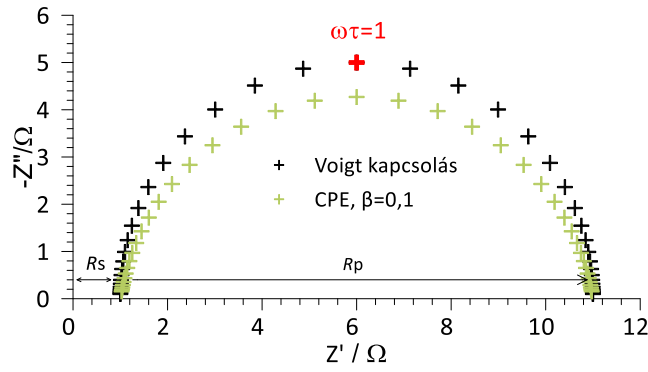


2. ábra. Az elektrokémiai rendszerek modellezésében leggyakrabban alkalmazott ekvivalens áramkörök [9].

A 2. ábra és a következő egyenletekben R_S az oldat ohmikus ellenállását, R_p a polarizációs vagy töltésátlépési (charge transfer) ellenállást reprezentáló kapcsolási elem, C_{DL} pedig a határfelületi kettősréteg kapacitása. A Voigt-kapcsolás átviteli függvénye az alábbi egyenlettel írható le:

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_p}{1 + i\omega\tau}, \quad (5)$$

ahol i az imaginárius egységet, ω a körfrekvenciát és $\tau = R_p C_{DL}$ az RC áramkör időállandóját jelöli. A (5) egyenlet egy ideális elméleti modellt ír le, és a reprezentált impedanciagörbék tökéletes félkört adnak az úgynevezett Nyquist-diagramon (3. ábra). Az $f = 1/2\pi\tau$ mennyiség a rendszer karakterisztikus frekvenciája: ennél a frekvenciaértéknél van az impedancia képzetes részének a maximuma.



3. ábra. A 2. ábra középső (Voigt-kapcsolást ábrázoló) modelljének Nyquist diagramja, ahol az impedancia valós részének a függvényében ábrázoljuk a képzetes részét.

Az R_S értékét a nagyfrekvenciás adatokból (~ 10 kHz - 1 kHz) határozhatjuk meg. Ebben a frekvenciatartományban a töltésátlépés, aminek a karakterisztikus frekvenciája tipikusan 100 Hz-nél kisebb, nem járul hozzá jelentős mértékben az impedanciához:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = R_S. \quad (6)$$

Ha adszorpció, diffúzió vagy egyéb folyamatok nem befolyásolják a görbét, akkor a kisfrekvenciás adatokból meghatározható az oldat- és a töltésátviteli ellenállások összege:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = R_S + R_P, \quad (7)$$

továbbá a legnagyobb képzetes impedanciájú adathoz rendelhető frekvenciából számítható az RC áramkör időállandója. A gyakorlatban a mért impedancia-spektroszkópiai Nyquist-diagramok mindig enyhén lapítottak, és ez úgy modellezhető, ha a (5) egyenlet frekvenciafüggő tagjában 1-nél kisebb hatványt alkalmazunk:

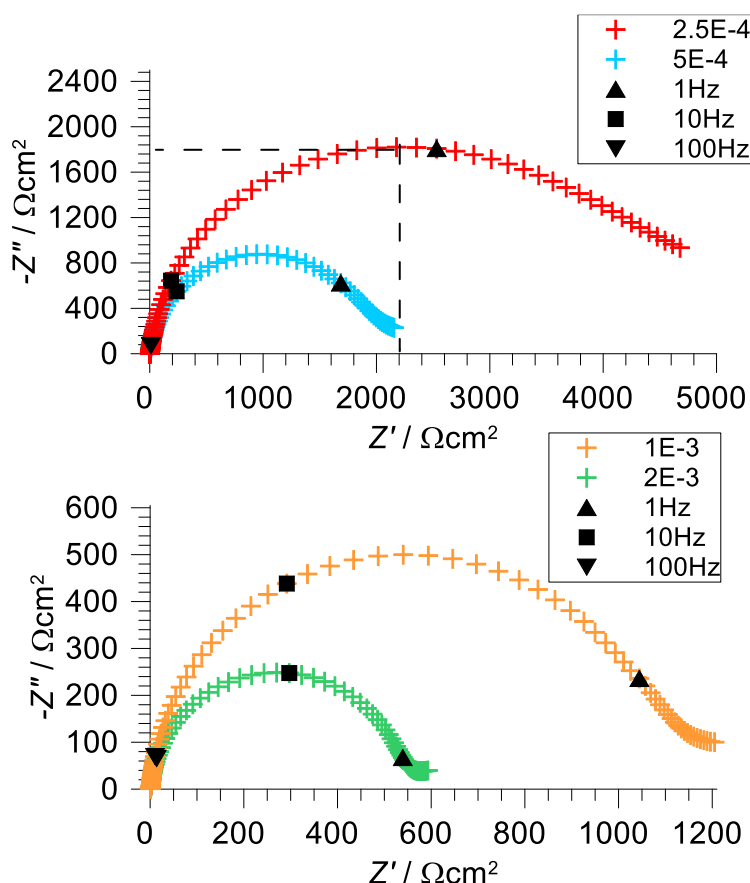
$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_P}{1 + (i\omega\tau)^{1-\beta}}, \quad (8)$$

ahol $0 < \beta < 1$ a konstans fázisú koefficiens jelöli.

A (8) egyenlettel jól modellezhető a nem ideális kapacitás viselkedése és nagyon sok kísérleti rendszer, és a helyettesítő kapcsolásban alkalmazott új elemet konstans fázisú elemnek (constant phase element, CPE) is nevezik. A 2. ábra alján lehet látni a CPE-t alkalmazó áramkört is. A CPE és a kapcsolatos jelenségek kutatása több évtizedes múltra tekint vissza [10–16]. Bár a CPE megjelenésének végső okára vonatkozóan évtizedek alatt sem sikerült a szakirodalomban igazi konszenzusra jutni, sok eredmény utal arra, hogy az egyik lehetséges ok a vizsgált elektródanyagok felületi porozitása, inhomogenitása, illetve az érdekessége következtében a kinetikai paraméterek egyfajta eloszlása, diszperziója egy szélesebb

frekvenciatartományban. A 3. ábrán látható egy a CPE jelenséget prezentáló Nyquist görbe, abban az esetben, ha a (8) egyenletben szereplő β értéke 0,1.

A 4. ábrán bemutatok egy a gyakorlatban jellemző példát a CPE jelenségre, ahol különböző koncentrációjú, kinhidront tartalmazó vizes elektrokémiai redox-rendszerek esetén az EIS-görbék lapított félkörökként jelennek meg [17].



4. ábra. Kinhidron rendszer EIS görbéi különböző koncentrációk esetében [17], a jelmagyarázatban szereplő számok koncentráció értékek mol/dm³ mértékegységgel.

Az EIS alkalmazása az elektrokémiai kutatások széles körében általánossá vált, az elektrokémiai kinetika [18–20] vagy az elektródok felületszerkezetének vizsgálatában [21], a korróziós vizsgálatokban [22–28] és az elektrokémia számos más területén, beleértve pl. az akkumulátorfejlesztéseket is. A korróziós vizsgálatoknál az EIS mérést gyakran kombinálják egyéb vizsgálati eljárások alkalmazásával, mint például pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) [29–37] és energiadiszperzív röntgenspektroszkópiás (EDX) [29, 35, 37], röntgendiffrakciós (XRD) [30], vagy röntgen fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) [30] [29, 35, 37] vizsgálatokkal. A CPE alkalmazása a fenti hivatkozásokban kivétel nélkül szerepel, és használata általános módszer az elektrokémiai és korróziós kinetikai jelenségek modellezésében [9].

Az EIS átviteli függvények (impedancia függvények) hagyományosan alkalmazott alakjai kivétel nélkül nemlineáris függvények, ezért az adatok kiértékelése során itt is az NLPI problémáiba ütközünk. Emellett, ha a görbe nem teljesen követi a lapított félkör alakzatot, tehát nem görbül szimmetrikusan, ami főleg az kisfrekvenciás tartományokban teljesen általános (v.ö. 4. ábra), akkor nagyon nagy lehet az R_p érték meghatározásának a hibája. Ez utóbbi esetben a helyettesítő kapcsolást további elemekkel kell bővíteni, ami az átviteli függvény bővítését is maga után vonja, aminek könnyen túlillesztés lehet a következménye.

2.3 A lineáris transzformációk jelentősége

Az NLPI és korróziós paraméterek meghatározásának problémáit a Pannon Egyetem Természettudományi Központ Korróziós Kutatócsoportja is vizsgálta, és a nemlineáris egyenletek transzformálásával lineáris egyenleteket állítottak elő, mind az EIS, mind a DC polarizációs adatok kiértékelésének a céljából. Az EIS mérések átviteli függvényének a kutatócsoport által kidolgozott lineáris transzformációit a (9a) és (10a) egyenletek tartalmazzák [38]:

$$Y_C' = Y_p + \omega C_D \sum_{k=1}^K \frac{1}{\frac{1}{\omega \tau_{D,k}} + \omega \tau_{D,k}}, \quad (9a)$$

$$Y_C' = Y_p + \omega G. \quad (9b)$$

Ezekben az egyenletekben Y_C' az ohmikusán kompenzált admittancia valós része, $Y_p = 1/R_p$ jelöli a principális admittanciát, ami fizikailag a polarizációs ellenállás reciprokával azonosítható, ω a körfrekvencia és a G érték az úgynevezett diszperziós összeg, ami széles frekvenciatartományban lehet közel állandó [38] (ahol a τ_D sűrűségfüggvénye maximumot ér el). Az egyenletben szereplő $\tau_{D,k}$ értékek a 2. ábrában található Módosított Voigt-kapcsolás modell soros RC köreinek az időállandói. Mivel a tengelymetszet meghatározása pontatlan lehet, ha egy távoli extrapoláció eredményeképpen kapjuk, ezért érdemes az egyenleteket ω -val leosztani:

$$\frac{Y_C'}{\omega} = \frac{Y_p}{\omega} + C_D \sum_{k=1}^K \frac{1}{\frac{1}{\omega \tau_{D,k}} + \omega \tau_{D,k}} \quad (10a)$$

$$\frac{Y_C'}{\omega} = \frac{Y_p}{\omega} + G. \quad (10b)$$

Ily módon az Y_p értékét egy tengelymetszetből az $\frac{1}{\omega}$ lineáris függvényének meredekségévé alakítjuk. A linearitás akkor tökéletes, ha a G paraméterben szereplő diszperziós összeg a (10b) egyenletben valóban állandó. Ez jó közelítéssel csak egy korlátozott frekvenciatartományban teljesül, de változása a frekvencia függvényében meglehetősen „lassú”, ezért az (10b) egyenletben a bal oldalra történő lineáris illesztésnek a változása az $\frac{1}{\omega}$ függvényében alapvetően a principális admittanciának tulajdonítható [38]. Mindezt figyelembe véve a teljes mért frekvenciatartományt résztartományokra bontva meg kell vizsgálni, és abból a résztartományból kell Y_{PR} értékét meghatározni, ahol a (9b), illetve a (10b) egyenlet linearitása a legjobb.

A Korróziós Kutatócsoport a BVEG egyenlet lineáris transzformációjára is javasolt megoldást [39]. A (2) egyenlet alaposabb szemrevételezés után egy másodrendű, lineáris, homogén differenciálegyenlet megoldásának tűnik. Némi számolással bizonyítható volt [39], hogy a (2) egyenletnek megfelelő differenciálegyenlet az alábbi:

$$\frac{d^2 J}{d\eta^2} = \left(\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b_C} \right) \frac{dJ}{d\eta} + \frac{J}{b_A b_C}. \quad (11)$$

A javaslat szerint a (11) egyenletet nem oldjuk meg a differenciálegyenletek standard eljárásai szerint, hanem meghagyjuk ebben az alakjában, mivel az áram-feszültség függvény feszültség szerinti deriváltja elvileg a mérési adatokból meghatározhatók. Ily módon az aszimmetrikus $\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b_C}$ és a szimmetrikus $\frac{1}{b_A b_C}$ paraméterből b_A és b_C értékének a számítása egy lineáris illesztési feladatra vezethető vissza. Gyakorlati probléma a (11) egyenlettel, hogy a differenciálás jelentős mértékben megnöveli a véletlen mérési hibák hatását, ezért az egyenlet kétszeri integrálásával egy célszerűbb egyenlethez jutunk:

$$J(\eta) = \frac{J}{b_A b_C} \int_0^\eta \int_0^{\epsilon_2} J d\epsilon_1 d\epsilon_2 + \left(\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b_C} \right) \int_0^\eta J d\epsilon + \frac{\eta}{R_p}. \quad (12)$$

Ez az összefüggés nem tartalmaz differenciálást, csak integrálást, amely a véletlen mérési hibákat lényegében kiátlagolja, és ezért nagyon sima, zajmentes görbéket kaphatunk. A (12) egyenlet így gyakorlati szempontból is eredményes paraméter-meghatározást tesz lehetővé. Mivel a (12) egyenlet alkalmazásával a polarizációs ellenállás értéke is kiadódik, a (4) egyenlet felhasználásával a korróziós áramsűrűség a kapott paraméterekből számolható.

A kiértékelésben zavaró tényező lehet a kapacitív áramok fellépése, különösen nagy polarizációsebességek esetén. Lineáris potenciálváltoztatást használva azonban a kapacitív áramot jó közelítéssel egy konstans tényezővel vehetjük figyelembe:

$$J(\eta) = \frac{J}{b_A b_C} \int_0^\eta \int_0^{\epsilon_2} J d\epsilon_1 d\epsilon_2 + \left(\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b_C} \right) \int_0^\eta J d\epsilon + \frac{\eta}{R_p} + J_C, \quad (12a)$$

ahol J_C a kapacitív áramsűrűség.

2.4 Az erősen ötvöztött acélok korróziójáról

A korrodálódó szerkezeti anyagok közül az egyik legellentmondásosabb az erősen ötvöztött acélok csoportja. Ezekre általánosan jellemző a rendkívül kicsi egyenletes korrózió, ugyanakkor ezek az anyagok nagyon érzékenyek a lokális korrózióra, ami bizonyos feltételek mellett nagyon rövid idő alatt képes tűszúráshoz hasonló lyukadásokat ("pinhole corrosion") előidézni [24, 26, 27, 30, 40–43]. A hajlamosító tényezők közül a leggyakrabban előforduló a klorid-ion, ezért az erősen ötvöztött acélok korróziós vizsgálata klorid-ionok jelenlétében alapvető fontosságú. A leggyakrabban vizsgált erősen ötvöztött acélok közé tartozik az úgynevezett „300-as sorozat” két legismertebb tagja, az AISI 304 és az AISI 316L jelű acél. Az AISI 304 jelű acél kisebb ötvözőanyag-tartalommal rendelkezik, lényegesebben olcsóbb, és az irodalmi adatok, valamint a gyakorlati tapasztalatok alapján erősen hajlamos a klorid-ionok által okozott lokális korrózióra [44, 45]. Az utóbbi munkában ([45]) például különböző bevonatokkal, 3%-os NaCl oldatban végeztek EIS kísérleteket AISI 304 acélon, ahol a védőbevonat ellenére megjelent a lokális korrózió a mintatestek felületén. Az erősebben ötvöztött és kis széntartalmú AISI 316L jelű acél klorid-ion-állósága sokkal jobb, lokális korrózióra való hajlama kevésbé kifejezett [26, 37]. Az utóbbi acélt sokat vizsgálták már a legkülönbözőbb anyagvizsgáló és elektrokémiai módszerekkel [6, 36].

Ezekre a szerkezeti anyagokra jellemző, hogy ha a katódos polarizáció során hidrogénfejlődés lép fel, az az anyag hidrogén-ridegedésnek nevezett károsodásához vezethet. Emellett a fémfelület képes spontán passzíválódásra, illetve anódos polarizáció hatására jellemzően passzíválódás történik az anyag felületén. A passzíválódás a DC polarizációs görbéken jól felismerhető változásokat okoz. A DC mérésekhez hasonlóan az EIS méréseknél (10 Hz) is léphetnek fel anomáliák: a jellemzően nagy időállandók miatt a Nyquist-félkör az EIS méréseknél szokásosan megvalósítható mérési frekvenciák tartományában (≥ 10 mHz) nem tud teljesen kialakulni, ezért gyakran csak nagy hibával határozható meg az R_p értéke [6, 36].

A [6] publikáció ábráin például a fent említett jelenségek és problémák egy 3,5%-os NaCl oldatban végzett kísérletsorozat esetén jól megfigyelhetők.

Az AISI 316L acél korróziós sajátságainak a vizsgálata gyakorlati szempontból nagy jelentőségű, ezért a fentebb már ismertetett linearizált modellek ellenőrzését ezen a szerkezeti anyagon végeztem el. Feltételeztem, hogy a DC mérések során kapott polarizációs adatokból, valamint az EIS mérések során a nagyobb frekvenciák tartományában nyert adatokból a linearizált eljárásokkal elegendő pontossággal meghatározhatók lesznek a kinetikai paraméterek.

3. Kísérleti körülmények

A 316L erősen ötvözött acélt négy elektrokémiai rendszerben vizsgáltam, EIS, illetve DC mérési módszerekkel. Az egyes oldatösszetételek és a dolgozatban használt jelöléseik az 1. táblázatban találhatóak, a vizsgált acél összetételét pedig a 2. táblázat mutatja. Láthatjuk, hogy az erősen ötvözött 316L acél Ni és a Cr koncentrációja jelentős.

1. táblázat. A laboratóriumi mérések során alkalmazott négy oldatösszetétel.

Rendszer	Oldatösszetétel
5NaCl	5% NaCl
5NaCl1HAc	5% NaCl + 1% ecetsav
1HCl	1 m/v% sósav
10HCl	10 m/v% sósav

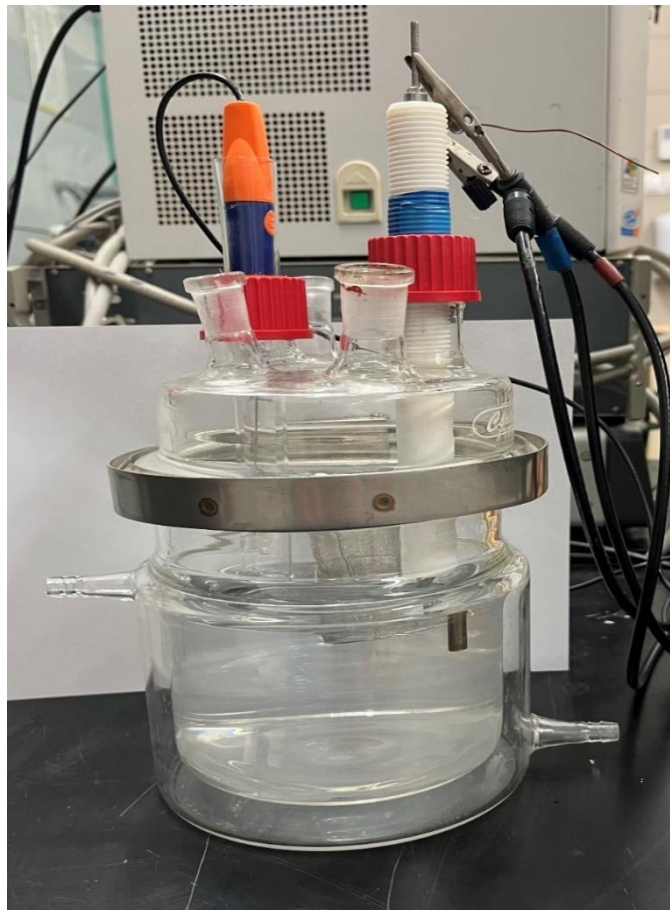
2. táblázat. A 316L kémiai összetétele.

AISI 316L		
Kémiai összetevők	C / %	≤0,3
	Ni / %	10,00 - 13,00
	Cr / %	16,50 - 18,50
	Mo / %	2,00 - 2,50
	Mn / %	≤2
	Si / %	≤1
	P / %	≤0,045
	S / %	≤0,015
	N / %	≤0,011

A mérések elvégzéséhez a Metrohm Autolab PGSTAT 302N típusú elektrokémiai mérőberendezést (potenciosztát/galvanosztátot) használtam. Tekintettel a viszonylag alacsony áramsűrűségekre, illetve a jól vezető elektrolitokra, ohmikus kompenzációra nem volt szükség.

Az 5. ábrán látható a kísérleti cella, a munkaelektróddal, az ellenelektróddal és a referencia-elektróddal. A cella ösztérfogata megközelítőleg 1000 cm³. Az acél munkaelektrodot #400-as, majd #600-as vizes csiszolópapírral csiszoltam, ezután lúgos zsírtalanító oldattal zsírtalanítottam, majd 5 percig 10%-os sósavoldatban marattam. Az említett műveletek végeztével csapvíz alatt, majd desztillált vízzel mostam le az elektród felületét, és ezután helyeztem az elektrokémiai cellába. A korróziós potenciál a vizsgált rendszerekben mintegy 5 perc alatt viszonylag pontosan beállt, és utána nem változott számottevően. A

munkaelektrod 30mm hosszú és 6 mm átmérőjű, 6 cm² felületű henger volt, ami menetesen, tömítőgyűrűvel csatlakozott a teflon elektrodtartóhoz. Referencia-elektrodként telített ezüst/ezüst-klorid elektrodot, ellenelektrodként pedig nagy felületű platinahálót alkalmaztam.



5. ábra. A használt elektrokémiai cella és elektrodok az elektrokémiai rendszerek vizsgálatához.

Az EIS méréseket 10 mV potenciál-amplitúdóval, frekvencia dekádonként 20 mérési ponttal, a 10 kHz és 10 mHz közötti frekvenciatartományban végeztem el. Az adatok feldolgozása Excel programban történt, ahol a nyers adatok transzformálását követően a fent ismertetett egyenletekhez szükséges adatsorokat állítottam elő. Az EIS mérések kiértékelése során a transzformált adatokat ötféle verzióban értékeltem ki, ezen kiértékelések az alkalmazott frekvenciatartomány szélességében, illetve az alkalmazott modellegyenletben tértek el egymástól. Az M10 és M20 verzióban a (9b) egyenletnek megfelelően transzformált 11, illetve 21 adatpontnak (fél, illetve egy nagyságrend frekvenciatartomány) számoltam ki a lineáris függvény meredekségét és korrelációját, majd a legnagyobb korrelációs koefficiensű tartományból az Excel linest függvényének a segítségével kaptam meg a kívánt adatokat (a

paraméterek értékei mellett a korrelációs együtthatót és a standard szórásokat). A T10-T40- ig ugyanezt az eljárást hajtottam végre, azzal a különbséggel, hogy a (10b) egyenletnek megfelelően transzformált adatoknak számoltam ki a tengelymetszetét és a korrelációját, 11, 21, illetve 41 pontot figyelembe véve. A verziók paramétereit a 3. táblázat ismerteti.

3. táblázat. Az egyes kiértékelési verziókban felhasznált modellegyenletek és a kiértékelt tartományok.

Kiértékelés verzió (index)	Modell-egyenlet	Pontok száma	Frekvenciatartomány (nagyságrend)	Megjegyzés
M10	9b	11	0,5	Meredekségből, 10 pont (fél nagyságrend) felhasználásával
M20	9b	21	1	Meredekségből, 20 pont (egy nagyságrend) felhasználásával
T10	10b	11	0,5	Tengelymetszetből, 10 pont (fél nagyságrend) felhasználásával
T20	10b	21	1	Tengelymetszetből, 20 pont (egy nagyságrend) felhasználásával
T40	10b	41	2	Tengelymetszetből, 40 pont (két nagyságrend) felhasználásával

Az egyes verziók megfelelőségét az Y_{PR} illetve az R_p értékekre kapott százalékos relatív standard hiba alapján értékeltem. Ezek után a ZView kiértékelő programmal, amely egy általánosan ismert és elfogadott szoftver, ellenőrzésképpen nemlineáris paraméterillesztést is végeztem. A kiértékelésekhez a 2. ábra konstans fázisú elemet is tartalmazó, nagyon gyakran alkalmazott, alsó helyettesítő kapcsolását használtam. A nemlineáris paraméterillesztésnél minden esetben a nagyfrekvenciás negyedkör adattartományát használtam, így a kétféle módszerrel kapott eredmények közvetlenül összehasonlíthatóak voltak.

A kísérletek során az EIS mérések után kétféle potenciodynamikus DC mérést hajtottam végre, amelyek a polarizáció potenciáltartományában különböztek egymástól. A szűk potenciáltartományú mérések -50 mV és +50 mV között, míg a széles potenciáltartományú mérések -300 mV és +200 mV között történtek. Mind a kétfajta mérést 1, 2, 4, illetve 8 mV/s polarizációsebességgel végeztem el. Mind a négy esetben 5 adatsort kaptam, és ezeknek az adatsoroknak a jellemzőit a 4. táblázat mutatja be.

4. táblázat. A DC mérések adatsorainak jellemzői.

Adatsor jelölés	Kezdési pont	Végpont
0-N1	Korróziós potenciál	negatív végpont
N1-P1	negatív végpont	pozitív végpont
P1-N2	pozitív végpont	negatív végpont
N2-P2	negatív végpont	pozitív végpont
P2-0	pozitív végpont	Korróziós potenciál

Mivel a potenciál idő szerinti deriváltja az egyes polarizációs szakaszokon belül konstans, ezért a kapacitív áramokat egy additív konstansként vettem figyelembe (a (12a) egyenletnek megfelelően). Minden mérés előtt több perces nyílt áramköri potenciálmérést (open circuit potential, OCP) hajtottam végre, annak érdekében, hogy mindegyik mérés a stacioner állapot beállása után kezdődjön. A DC mérések során kapott eredmények kiértékelése is az Excel alkalmazásban történt. A mérési adatokból öt görbét (adatsort) állítottam elő (a 4. táblázattal összhangban), amelyek két fél (a korróziós potenciáltól a negatív végpontig, illetve a pozitív végponttól a korróziós potenciálig) és három egész (a negatív és a pozitív végpontok között) polarizációs tartományt tartalmaztak, minden rendszer (oldat), illetve minden polarizációsebesség esetében. A görbék analízise után kiválasztottam azt, amelyik a legjobban illeszthető volt a BVEG egyenlettel, és a továbbiakban csak azt dolgoztam fel (5. táblázat). A kiválasztott görbékkel (egy rendszeren és adatsoron belül mind a négy polarizációsebességgel felvett görbét kiértékeltem) létrehoztam a transzformált adatokat a (12a) egyenletnek megfelelően. A (12a) modellfüggvény illesztésével megkaptam az aszimmetrikus és a szimmetrikus lineáris paramétereket (itt is az Excel linest függvényét használtam az illesztéshez), majd a nemlineáris paramétereket (a Tafel-meredekségeket) ezekből számoltam. Ezután a korróziós áram értékét a Tafel-meredekségek és a polarizációs ellenállás értékeiből határoztam meg a (4) egyenlet felhasználásával.

5. táblázat. Az egyes rendszerek esetén illesztett DC adatsorok.

Rendszer	Illesztett adatsor
5NaCl	N1-P1
5NaCl1HAc	P1-N2
10HCl	N1-P1

4. Eredmények és értékelésük

4.1 Nyíltáramköri potenciál mérések

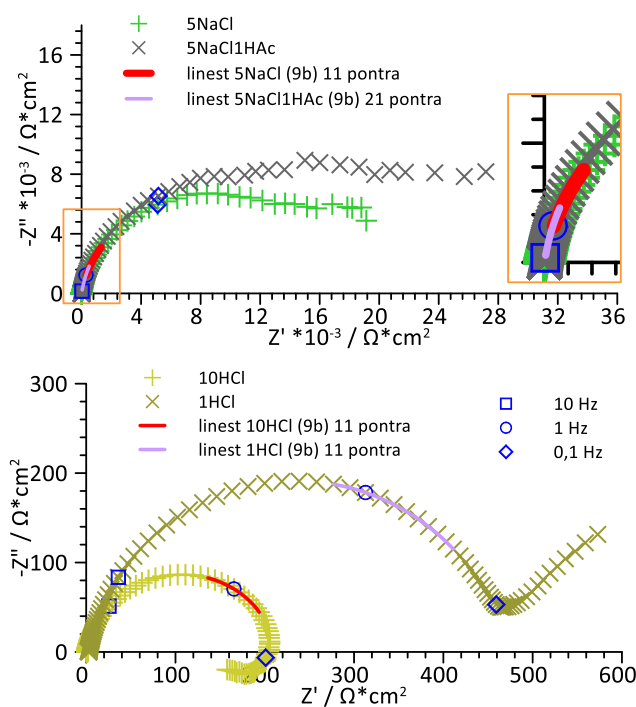
Az EIS, illetve a DC polarizációs mérések előtt nyíltáramköri potenciál méréseket végeztem. Az eredmények az 6. táblázatban vannak összefoglalva. Látható, hogy a nyíltáramköri potenciálok az elméleti várakozásokkal összhangban a közeg agresszivitásának (savasságának) a növekedésével negatív irányban változnak.

6. táblázat. Az egyes rendszerekben a kísérletek indításakor mért nyíltáramköri potenciálok.

Rendszer	Nyíltáramköri potenciál / mV
5NaCl	-99
5NaCl1HAc	-103
1HCl	-279
10HCl	-315

4.2 EIS mérések

Az EIS kísérleti eredmények Nyquist-diagramjai a 6. ábrán láthatók.



6. ábra. Az EIS mérések során kapott Nyquist diagramok. A linest jelölés az illesztett görbéket jelzi.

A 6. ábra felső részén látható, hogy a nagyobb pH-jú közegekben az erősen ötvözött acélokra jellemző lefutású, elnyúló Nyquist-görbéket kaptam. A kisfrekvenciás tartomány gyakorlatilag értelmezhetetlen. A két savas rendszer esetében (alsó ábrarészlet) viszont már a görbék majdnem a standard félkör alakot mutatják, és a kisfrekvenciás tartományban jelentkező eltérések az ideális félkör alaktól jól értelmezhetőek a szokásos helyettesítő kapcsolási elemekkel. A 10HCl rendszer esetében egy negatív hurok van a görbe kisfrekvenciás végén, ami adszorpciós folyamatokra vezethető vissza és gyakori a korróziós rendszerekben, az 1HCl rendszer esetében pedig a kisfrekvenciás tartományban egy jól szeparált második relaxáció lép fel. Az ábrákon külön szimbólumokkal jeleztem a frekvenciaértékek nagyságrendi változását, így látható, hogy mind a négy oldat esetében 1 Hz környékén kaptam a legjobb illeszkedést a (9b) egyenlettel, 11, illetve 21 ponttal (v.ö. 7. táblázat). Fontos különbség, hogy a nagyobb pH-jú rendszerekben, ahol a kisfrekvenciás pontok nehezen értelmezhető alakot vesznek fel, a lineáris illesztés során legjobb illeszkedést adó frekvenciatartomány az origó közelében helyezkedik el, abban a nyolcadkörben, amiből a nemlineáris illesztés csak nagy hibával tud paramétereket meghatározni (ha egyáltalán...). A kapott eredmények az 7. táblázatban vannak összefoglalva.

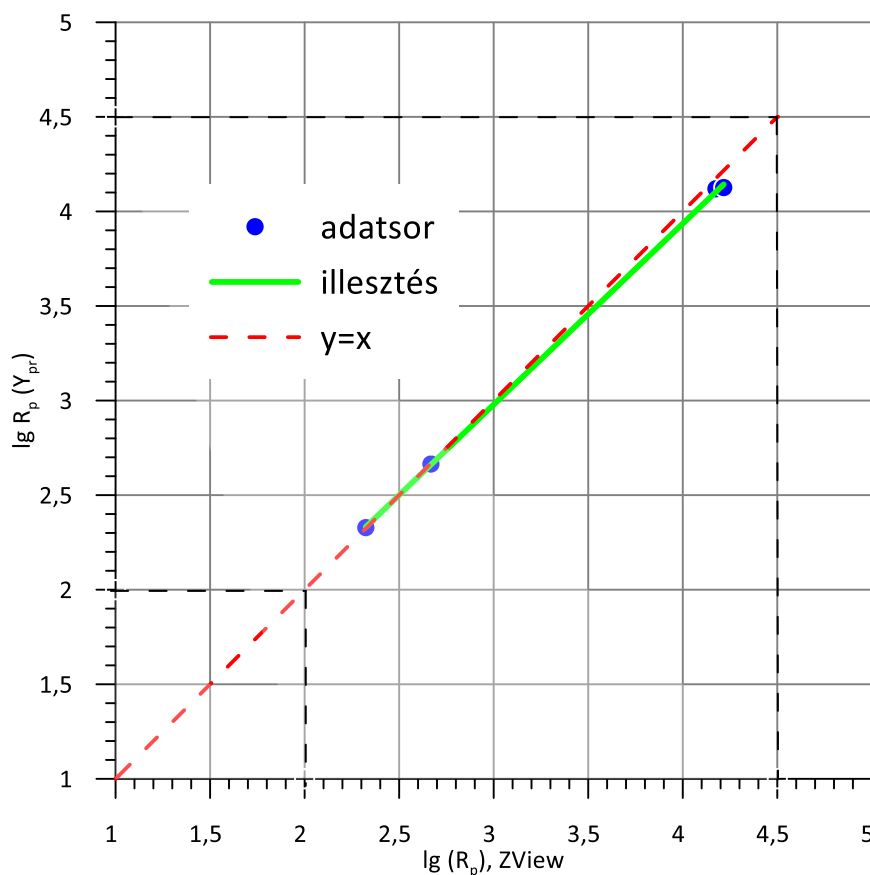
A (9b) és (10b) egyenletekből kiszámolt R_p értékeket összevetettem a ZView program által kiszámolt R_p értékekkel. Az így kapott adatokat is a 7. táblázatban mutatom be. A kísérleti körülményeknél ismertetett módon foglaltam táblázatba az öt kiértékelési verziót, illetve mindegyik verzió esetében, minden oldalra a kapott adatokat (R_p , relatív-, illetve abszolút hiba értékeket). Félkövérrrel a legkisebb relatív hibát adó eredményeket jelöltem.

A linearizált egyenletekkel kapott paraméterek közül a legkisebb relatív hibával rendelkezőt (tehát a félkövérrrel szedetteket) korreláltattam a ZView program segítségével, nemlineáris illesztéssel meghatározott paraméterekkel. Az eredmények 7. ábrán láthatóak. A kétféle módon kapott eredmények (i) nagyon erősen korrelálnak, (ii) a korreláció lineáris, azaz logaritmikus ábrázolásban a meredekség közel egységnyi és (iii) nagyon pontosan illeszkedik az $y=x$ egyenesre. Megállapítható, hogy a két módszer által meghatározott paraméterek közel azonosak, ami nagyban valószínűsíti, hogy a linearizált egyenletekkel kapható eredmények megbízhatóak az ismertetett rendszerek esetében.

7. táblázat. EIS mérés során használt (9b) és (10b) egyenletek segítségével kapott eredmények.

Paraméterek		Rendszer			
Kiértékelés verzió index*	Megnevezés	5NaCl	5NaCl1HAc	1HCl	10HCl
M10	$R_p / \Omega\text{cm}^2$	13178	13695	462	213
	abszolút hiba / Ωcm^2	57	41	0,32	0,114
	relatív hiba / %	0,44	0,30	0,070	0,054
M20	$R_p / \Omega\text{cm}^2$	13400	13371	463	212
	abszolút hiba / Ωcm^2	94	35	0,35	0,15
	relatív hiba / %	0,70	0,26	0,075	0,072
T10	$R_p / \Omega\text{cm}^2$	9188	13635	444	184
	abszolút hiba / Ωcm^2	99	41	0,32	0,42
	relatív hiba / %	1,08	0,30	0,071	0,23
T20	$R_p / \Omega\text{cm}^2$	9742	14320	447	186
	abszolút hiba / Ωcm^2	102	114	0,65	0,51
	relatív hiba / %	1,05	0,80	0,145	0,28
T40	$R_p / \Omega\text{cm}^2$	6910	12234	436	180
	Abszolút hiba / Ωcm^2	327	252	1,54	1,08
	Relatív hiba / %	4,73	2,06	0,35	0,60
A Zview program felhasználásával illetve	$R_p / \Omega\text{cm}^2$	14982	16464	466	211
	Abszolút hiba / Ωcm^2	57,7	55,9	0,389	2,38
	Relatív hiba / %	0,385	0,34	0,084	1,13

*A 3. táblázat adatai szerint



7. ábra A lineáris modellel számolt és a ZView programmal kapott R_p adatok összehasonlítása.

A két savas rendszer (1HCl és a 10HCl) a hagyományos helyettesítő kapcsolásokkal és kiértékelésekkel jól kezelhetők, ugyanakkor a nagyobb pH-jú rendszerekben (5NaCl és 5NaCl1HAc) kapott kisfrekvenciás eredmények értelmezése és kvantitatív kiértékelése a hagyományos módszerekkel jóval problematikusabb. Itt ugyan a Zview programmal végzett illesztés relatív hibája összemérhető a linearizált illesztés hibájával, de az irodalomban sok olyan eredmény található, ahol erősen ötvöztött acélokon végzett EIS mérésekben a kapott Nyquist-görbe szűk negyedkör vagy inkább nyolcadkör [6], és ott a mérések információ-tartalma jóval kisebb és a nemlineáris kiértékelések standard hibája jóval nagyobb lehet. Ezt azért nehéz ellenőrizni, mert az irodalomban csak elvétve található olyan kiértékelés, ahol a paraméter becsült értéke mellett a standard hibáját is megadja. Ezekben az esetekben különösen hasznos lehet a lineáris illesztés, ami képes jóval kevesebb pontból, a nagyfrekvenciás nyolcadkörből is meghatározni a polarizációs ellenállást.

4.3 Egyenáramú mérések

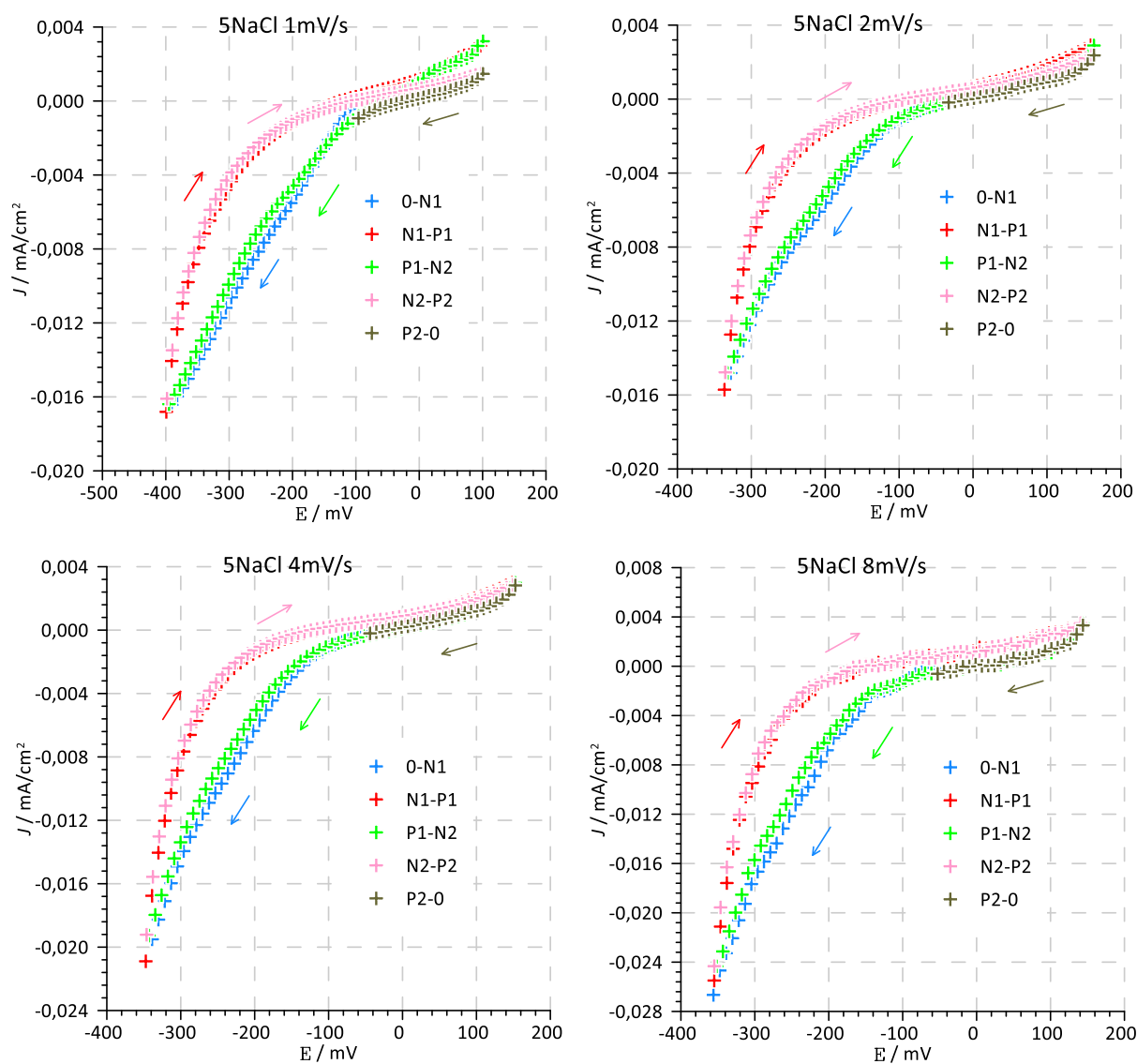
A szűkebb (-50mV ... +50 mV) polarizációs tartományban végzett mérések esetében nem lehetett a paramétereket kellő pontossággal meghatározni, mert a polarizációs görbék ebben a szűk tartományban nagyrészt lineárisak maradtak, és így információtartalmuk elégtelen volt ahhoz, hogy a polarizációs ellenálláson túlmenően egyéb paramétereket is elfogadható pontossággal meg lehessen határozni belőlük (ezért ezeket az eredményeket nem közlöm).

A szélesebb potenciáltartományban mért polarizációs görbék a 8-11. ábrákon láthatók. Az 5NaCl rendszerben felvett polarizációs görbéket a 8. ábra tartalmazza. Látható, hogy az N-P görbék esetében hosszú, közel lineáris szakaszok vannak, ami magában arra utal, hogy nem a BVEG egyenlet szerint megy a reakció. Emellett látható, hogy a katódos irányú polarizációs görbék (P1-N2) és az anódos irányú polarizációs görbék (N1-P1 és N2-P2) katódos szakaszai erősen eltérő lefutásúak, de ez utóbbiak jó közelítéssel egybeesnek. A görbealakok alapján csak az N1-P1 és N2-P2 adatsor alkalmas a (12a) egyenlettel történő illesztésre.

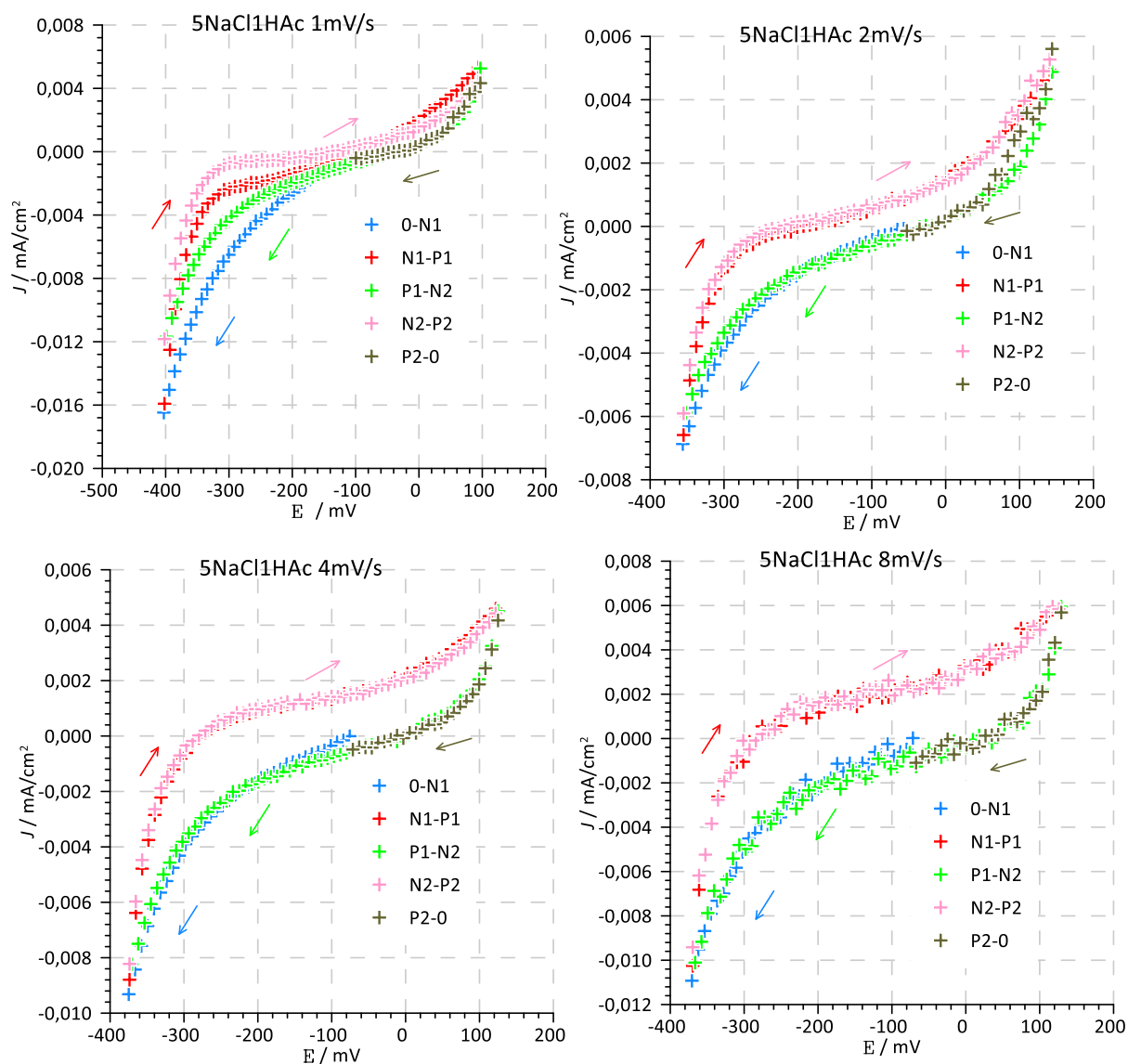
Az 5NaCl1HAc rendszerben különböző polarizációsebességekkel kapott eredmények (9. ábra) egymástól nagyon különböznek. A P-N görbék növekvő távolságai a polarizáció sebesség növelésével közel arányosan növekvő kapacitív áramoknak a következménye, mivel a potenciál idő összefüggés lineáris volt, ezért ezeket a kapacitív áramokat egy konstanssal vettük figyelembe a (12a) egyenletnek megfelelően. A 8 mV/s polarizációsebesség esetében megfigyelhető az áramsűrűség periodikus ingadozása. Ennek az okát nem ismerjük, az áttanulmányozott irodalomban nem találtam ehhez hasonlót és további vizsgálatokat igényel.

Az 1HCl rendszerben kapott görbéken (10. ábra) jól látható az anódos passzíválódás már kismértékű anódos polarizáció esetén is, aminek következtében az anódos tartományban a BVEG egyenlettel nem kiértékelhetők a görbék. A katódos tartományból elvileg meghatározható lenne az anódos meredekség is (a korróziós potenciál közelében a két meredekség együtt határozza meg a görbe alakját), de csak nagy hibával.

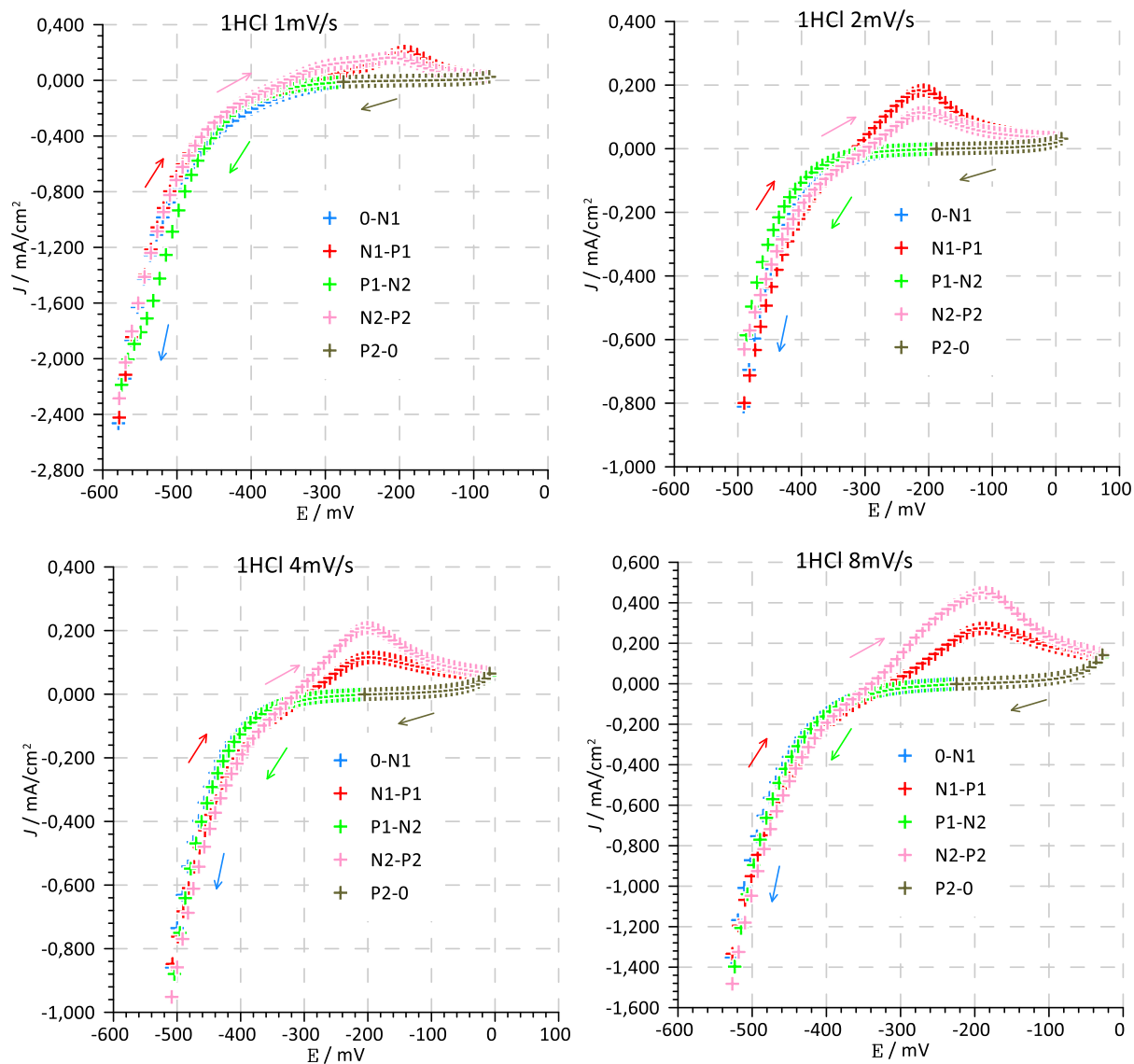
A 11. ábrán láthatóak a 10HCl rendszerben kapott polarizációs görbék. Jelentősebb mértékű anódos polarizáció mellett itt is megfigyelhető a passzíválódási folyamat elindulása, azaz az áramsűrűség növekedésének a csökkenése. Ebben az esetben a folyamat nem megy el odáig, hogy az áramsűrűség maximumot érjen el és reverzibilis, a negatív irányú polarizáció újra aktiválja a felületet.



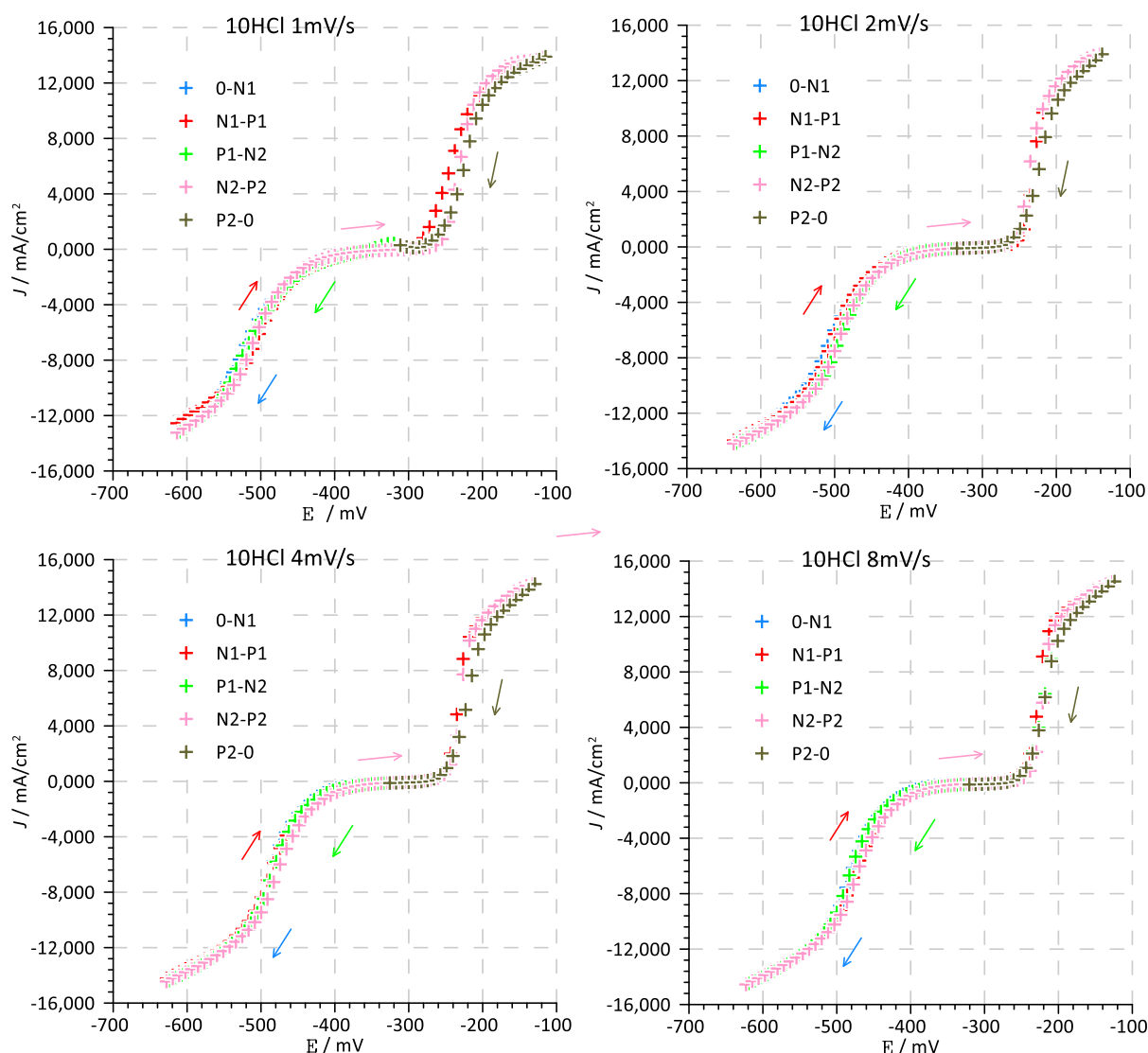
8. ábra. Az 5NaCl rendszerben mért áramsűrűségek a referenciaelektróddal szemben mért potenciál függvényében.



9. ábra. Az 5NaCl1HAc rendszerben mért áramsűrűségek a referenciaelektróddal szemben mért potenciál függvényében.



10. ábra. Az 1HCl rendszerben mért áramsűrűségek a referencia elektróddal szemben mért potenciál függvényében.

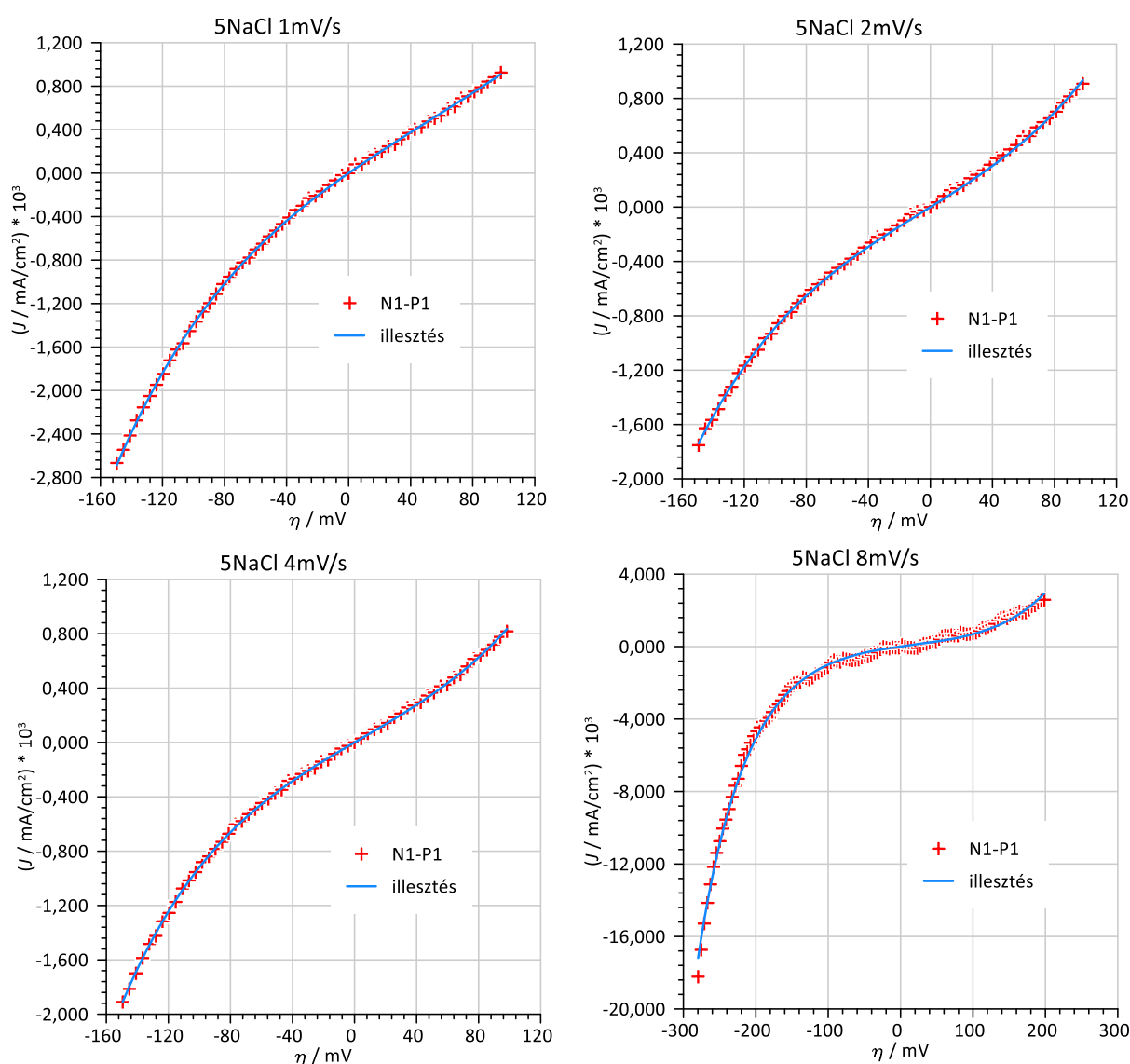


11. ábra A 10HCl rendszerben mért áramsűrűségek a referencia elektróddal szemben mért potenciál függvényében.

Ezekből az ábrákból kiderül, hogy az azonos közegben, sőt az azonos polarizációsebességgel, egymás után kapott görbék között jelentős különbségek vannak. Ez arra utal, hogy az erőteljes polarizáció (-300 és +200 mV között) valóban jelentősen megváltoztatja a felület állapotát, és ez a tény is alátámasztja annak fontosságát, hogy olyan módszerekkel rendelkezünk, amelyek egy szűkebb polarizációs tartományból is képesek a korróziós paraméterek pontosabb meghatározására. Az 1HCl rendszerben az anódos Tafel-szakasz nem is látható, a nagyon korai passziválódás következtében. Felmerülhet a kérdés, hogy a nagyobb pH-jú 5NaCl és 5NaCl1HAc rendszerekben, ahol a passziválódás sokkal kedvezményezettebb, miért nem láthatóak ezek a folyamatok. A választ az ábrák függőleges tengelyeinek, azaz az áramsűrűségek nagyságrendjének az összevetése adja meg: a nagyobb pH-jú rendszerekben az

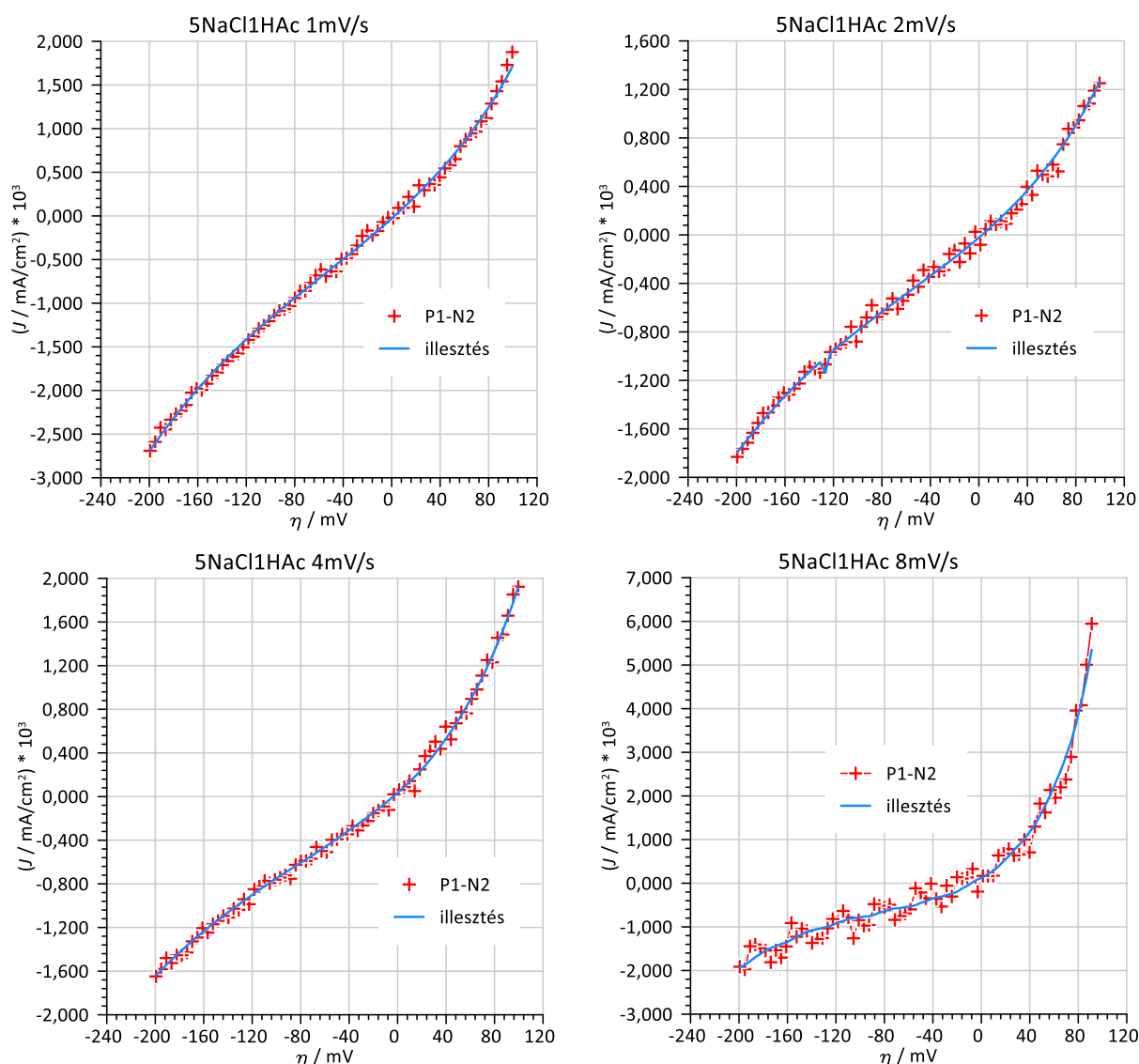
áramsűrűség mintegy két nagyságrenddel kisebb, azaz ezekben a rendszerekben eleve egy védőrétegen mennek végbe az elektrokémiai reakciók. Ez a védőréteg a savasabb rendszerekben csak kisebb (1HCl) vagy nagyobb (10HCl) anódos polarizáció hatására jön létre. A védőréteg jelenlétét támasztja alá a jelentősen pozitívabb korróziós potenciál is a nagyobb pH-jú rendszerekben (v.ö. 6. táblázat).

A (12a) egyenlet szerinti lineáris illesztés eredményeit a 12-14. ábrákon és a 8. táblázatban mutatom be.



12. ábra. Az áramsűrűség a korróziós potenciáltól való eltérés (polarizáció) függvényében az 5NaCl rendszerre kapott legjobb illesztésekkel.

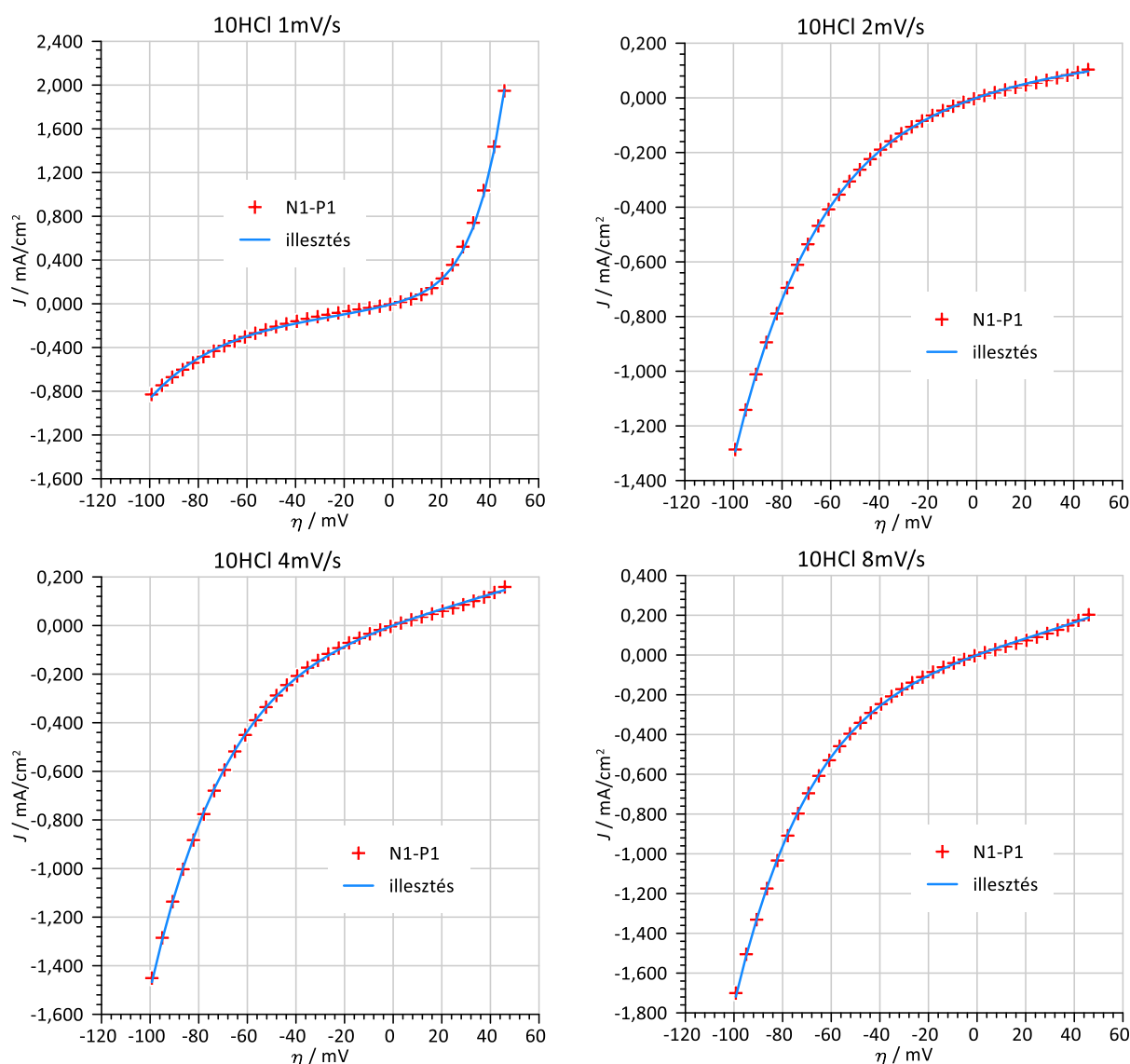
A 12. ábrán láthatjuk, hogy az 5NaCl rendszerben kapott mérési adatsorokra jól illeszkedik az illesztett görbe. A három kisebb polarizációsebességnél az illesztés a -150 mV és a +100 mV közötti tartományban történt, míg a legnagyobb polarizációsebességnél (8 mV/s) egy sokkal szélesebb tartományban is jó illeszkedést kaptam.



13. ábra Az áramsűrűség a korróziós potenciáltól való eltérés (polarizáció) függvényében az 5NaCl1HAc rendszerre kapott legjobb illesztésekkel. A 8 mV/s polarizációsebességnél a mérési adatpontok vonallal is össze vannak kötve, hogy az adatok periodikus ingadozása vizuálisan is érzékelhető legyen.

Az 5NaCl1HAc rendszerben (13. ábra) az illeszkedések a három kisebb polarizációsebesség esetében szintén megfelelőek. A legnagyobb polarizációsebességnél megfigyelt periodikus áramingadozás ellenére is jó illeszkedést kaptam, nyilvánvalóan egy jóval gyengébb korrelációs együtthatóval (v.ö. 8. táblázat). A kapott paraméterek is közel

azonosak a kisebb polarizációsebességgel mértékkal, ami azt bizonyítja, hogy az alkalmazott illesztési eljárás viszonylag nagy adatszórások esetén is robusztusan viselkedik. Ettől függetlenül a megfigyelt áramingadozás kérdését a későbbiekben tovább szándékozom tanulmányozni, mert fontos eredményeket szolgáltat a korróziós kinetika részleteiről.



14. ábra. Az áramsűrűség a korróziós potenciáltól való eltérés (polarizáció) függvényében a 10HCl rendszerre kapott legjobb illesztésekkel.

A 10HCl rendszer polarizációs görbéinek az értelmezése valamelyest bonyolultabb, és a linearizálás előnyei itt jönnek ki a legvilágosabban. Látható, hogy a 14. ábrán az 1 mV/s polarizációsebességnél kapott görbe alakja erősen eltér a másik háromtól, amennyiben jelentős hosszúságú jól kiértékelhető anódos tartománnyal rendelkezik. Ugyanakkor az is látszik, hogy ez a görbe erősen aszimmetrikus, tehát különböző anódos és katódos meredekségekre kell itt számítani. A 8. táblázat adatai azt mutatják, hogy ennek a görbének az illeszkedése

elfogadhatóan jó, ugyanakkor az anódos meredekség szokatlanul kicsi (30 mV). A többi görbe illeszkedése még jobb, „négy 9-es” korrelációs együtthatóval, azonban a 2 mV/s polarizációsebességnél extrém nagy anódos Tafel-merekség (336 mV) adódott. Az anódos Tafel-merekségnek ez a nagyfokú varianciája arra utal, hogy a polarizáció során a felületen jelentős változások mennek végbe, összhangban a 8-11. ábrák értékelésekor tett megjegyzésekkel, ugyanakkor a BVEG egyenlet nagyon pontos illeszkedése kevés kétséget hagy afelől, hogy az illesztett tartományban az egyenlet érvényes. A 10HCl rendszerben kapott eredmények részletesebb vizsgálatához ezeket a polarizációs görbéket a hagyományos féllogaritmikus transzformációban is ábrázoltam (15. ábra). Az 1 mV/s polarizációsebességgel kapott görbe alakja alátámasztja azt, hogy valóban egy nagyon kis anódos Tafel-merekségű folyamattal van dolgunk. A nagyobb polarizációsebességű görbék ebben a transzformációban nem értékelhetők ki, mert egy nagyjából 50 mV szélességű induló tartomány után a görbékben egy jól látható törés jelenik meg. Ez az eredmény jól mutatja, hogy miért lehetetlen, vagy vezet hibás eredményre sok esetben a Tafel-szakaszok távoli extrapolációja a korróziós potenciálra. Bár ez utóbbi három féllogaritmikus ábrázolás kvantitatívan nem kiértékelhető, az azért látszik, hogy az anódos görbe induló szakasza ugyanakkora áramoknál jóval nagyobb potenciálértékeket vesz fel, mint a katódos görbe és 2 mV/s polarizációsebességnél a legnagyobb ez az eltérés. Ebből azt a következtetést tudjuk levonni, hogy ha a polarizáció ugyanazon mechanizmus szerint folytatódna, akkor ennek a görbének lenne a legnagyobb a Tafel-mereksége. A linearizált illesztés eredményei (7. táblázat utolsó 3 sora) ezt teljes mértékben alátámasztják (rendkívül jó illeszkedés mellett a 2 mV/s görbe anódos meredeksége a legnagyobb). Az eredmények igazolják, hogy a linearizált BVEG egyenlet szűkebb tartományra alkalmazva azokban az esetekben is nagyon jó eredményekre vezet, amikor a hagyományos értékelés a mechanizmusváltás következtében nem alkalmazható.

Az illesztési tapasztalatokról megjegyzendő, hogy több különböző potenciáltartományban próbáltam megilleszteni a 10HCl rendszer adatait, míg eljutottam a 14. ábrában látható tartományokig. A szélesebb anódos tartományok alkalmazása mellett sokkal rosszabb illeszkedésekhez jutottam, ami a 15. ábra görbéi alapján értelmezhető. Ugyanakkor, ha a katódos tartományból túlságosan széles polarizációs tartományt vettem be az illesztésbe, akkor ugyan kiváló illeszkedést kaptam, de az anódos meredekség értéke irreálisan nagy lett, jelentős standard hibával. Ez arra figyelmeztet, hogy az új lineáris módszerrel az illesztési tartományt nagyon körültekintően kell megválasztani, három szempont figyelembevételével: (i) az anódos és a katódos tartomány szélességében lehetőleg ne legyen nagy különbség, (ii) mind az anódos, mind a katódos tartomány legyen elég széles ahhoz, hogy a görbének

számottevő görbülete legyen, mert így lesz az adatoknak elegendő információtartalma ahhoz, hogy a paramétereket külön-külön pontosan meghatározza, és (iii) az alkalmazott tartomány legyen elég szűk ahhoz, hogy legalább bő „két 9-es” korrelációs együtthatókat kapjunk (ez utóbbi természetesen függ a mérések szórásától is; v.ö. a 13. ábra 8 mV/s görbéjével).

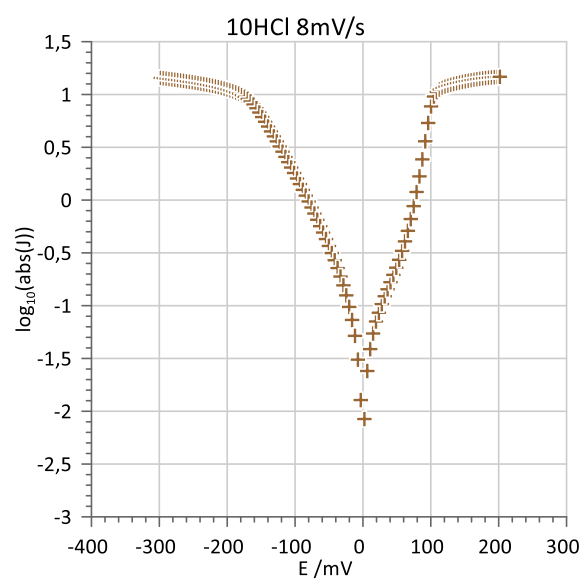
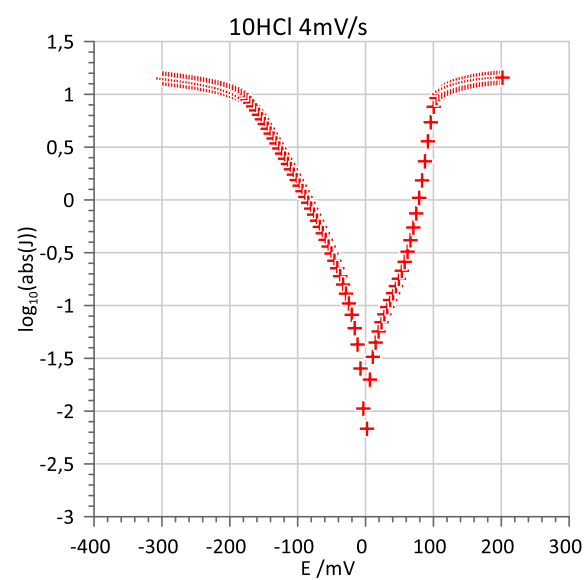
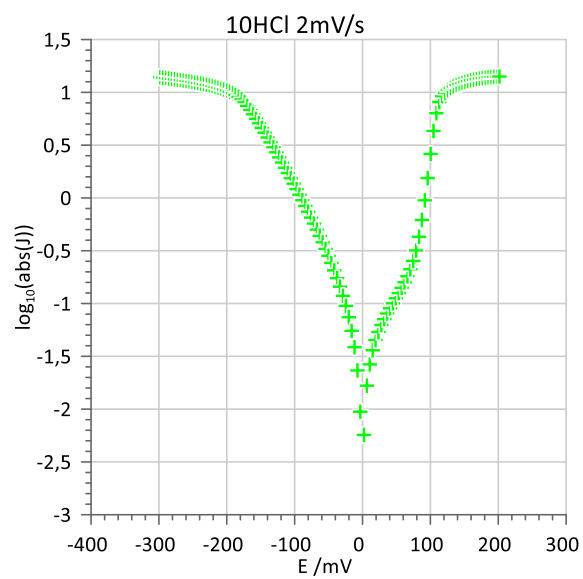
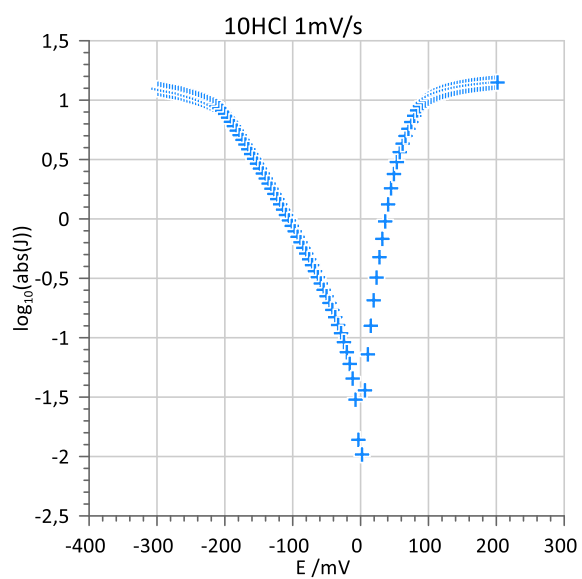
A 7. és a 8. táblázat, azaz az EIS és a DC polarizációs mérések lineáris illesztéseiből meghatározott R_p értékek erősen különböznek, ami annak a figyelembevételével érthető, hogy a DC mérések során is a polarizációs görbék és a meghatározható paraméterek jelentős varianciája figyelhető meg. Ez a jelenség arra figyelmeztet, hogy az erősen ötvözt acélok esetében az elektrokémiai kísérletekben meghatározható korróziósebesség, azaz a korróziós áramsűrűség értéke nem feltétlenül tükrözi a műszaki szempontból reális korróziósebességet.

A két módszerrel kapott EIS R_p értékek megbízhatóságot nagyobb adatmennyiség birtokában lehet eldönteni. A magas pH-jú rendszerekben mind a két módszerrel egy magasabb frekvencia tartományból vagyunk kénytelen meghatározni a polarizációs ellenállást ez önmagában is bizonytalanabbá teszi a kapott értékeket. Ugyanakkor a kétféle eredmény korreláltatása után kiderül, hogy a relatív hibák viszonylag kicsik és a kétfajta eredmény egymással nagyon jól korrelál.

A linearizált modellek teljesítőképessége jelentősen hozzájárulhat ahhoz, hogy ez az állapot megváltozzon.

8. táblázat A DC polarizációs mérések kiértékelése során kapott adatok (r^2 a korrelációs együttható, $\rho = \lg(1 - r^2)$ illetve a $b_{A,10} = b_A * \ln(10)$ és $b_{C,10} = b_C * \ln(10)$, a 10-es alapú logaritmusra átszámolt Tafel meredekségek).

Oldat kód	Sweep sebesség	r^2	ρ	j_0	$b_{a,10}$	$b_{c,10}$	$R_p /$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$
5NaCl	1	0,99984	3,783	0,00055	329,9	207,6	100199,4
	2	0,99947	3,277	0,00028	177,9	184,5	140255,8
	4	0,99979	3,683	0,00025	177,5	167,6	149723,3
	8	0,99805	2,710	0,00020	173,7	149,7	173310,4
5NaCl1HAc	1	0,99797	2,693	0,00078	200,6	330,3	69760,5
	2	0,99602	2,400	0,00046	185,4	329,5	110864,8
	4	0,99618	2,418	0,00055	151,8	344,5	83518,6
	8	0,97392	1,584	0,00068	84,5	263,2	41132,8
10HCl	1	0,99878	2,913	0,05959	30,1	84,39	161,6
	2	0,99995	4,333	0,08842	336,0	83,83	329,5
	4	0,99983	3,765	0,08221	148,4	78,38	271,0
	8	0,99984	3,790	0,09507	130,5	78,16	223,3



15. ábra A 10HCl rendszer N1-P1 adatsor DC polarizációs görbéinek féllogaritmikus ábrázolása.

5. Összefoglaló

Munkám során az AISI 316L acél korróziós sajátságainak a vizsgálatát végeztem el négy különböző korróziós rendszerben, EIS, illetve DC mérési módszerekkel, annak érdekében, hogy a BVEG egyenlet, illetve az EIS átviteli függvények linearizált modelljeinek a teljesítőképességét ellenőrizzem.

Az EIS mérési eredmények kiértékeléséből megállapítható, hogy a lineáris modellek eredményesen alkalmazhatók, jó közelítéssel azonos polarizációs ellenállásértékeket adnak, mint a sikeres nemlineáris illesztések. A kisebb pH-jú rendszerek (1HCl és 10HCl) esetében a Nyquist-görbe az irodalomban megtalálható helyettesítő kapcsolásokkal jellemezhető, viszont a nagyobb pH-jú rendszerek esetében a görbék kisfrekvenciás szakaszai nem használhatók fel a kiértékeléshez. Az alkalmazott lineáris illesztés egy olyan, relatíve szűk tartományt használ fel a paraméterek meghatározásához, amit a kisfrekvenciás negyedkörben fellépő torzulások nem érintenek, miközben ez a szűk tartomány önmagában a hagyományos nemlineáris paraméterillesztés számára kevés információt tartalmazna. Ezzel beláttam, hogy a lineáris illesztés nagyon kevés adatból is megfelelően pontos paramétereket tud meghatározni.

A linearizált BVEG egyenlet több esetben nagyon jó illeszkedést adott, ezzel bizonyítva, hogy alkalmas a korróziós kinetika vizsgálatára. Az is nyilvánvaló, hogy az illeszkedés erősen potenciáltartomány-, illetve rendszerfüggő, és ez képessé teszi arra, hogy a hagyományos féllogaritmikus transzformációnál árnyaltabb, komplexebb, információgazdagabb értékelést adjon a folyamatokról. További terveimben szerepel ezeknek a képességeknek a behatóbb vizsgálata.

Irodalomjegyzék

- [1] E. J. F. Dickinson and A. J. Wain, The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **872** (2020) 114145. <http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114145>
- [2] D. Landolt, Corrosion and Surface Chemistry of Metals, CRC Press (2007) 128.
- [3] C. Lefrou, P. Fabry, J.-C. Poignet (Eds.), Electrochemistry, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2012).
- [4] J. Wang, J. P. DeRocher, L. Wu, F. S. Bates, and E. L. Cussler, Barrier films made with various lamellar block copolymers, *Journal of Membrane Science*, **270** (2006) 13-21. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.043>
- [5] Inzelt and György, Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei Inzelt, György, (1999). Elérhető: www.ntk.hu
- [6] P. Qin, H. Ma, Y. Cui, R. Liu, P. Ju, F. Wang and L. Liu, The corrosion behavior of 316 stainless steel under the cooperative effect of plastic stress and UV illumination in 3.5 wt % NaCl solution, *Corrosion Science*, **223** (2023) 111466. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111466>
- [7] F.P. Ijsseling, Br. Corros. J. **21** (1986) 95–101. https://doi.org/10.1179/*705986798272316
- [8] F. Mansfeld, Corrosion **29** (1973) 397–402. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-29.10.39>
- [9] Z. Lukács, D. Baccilieri, and T. Kristóf, The Experimental Verification of a Generalized Model of Equivalent Circuits, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, **49** (2021) 1–8. <http://doi.org/10.33927/hjic-2021-01>
- [10] K. Jüttner, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces, *Electrochimica Acta*, **35** (1990) 1501-1508.
- [11] J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state ac response of solid and liquid electrolytes, *J. Electroanal. Chem*, **223** (1987) 25-50.
- [12] C. L. Alexander, B. Tribollet, and M. E. Orazem, Influence of Micrometric-Scale Electrode Heterogeneity on Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, **201** (2016) 374–379. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.133>
- [13] G. J. Brug, A. L. G Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, **176** (1984) 275-295.
- [14] M. E. Orazem, I. Frateur, B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin, N. Pebère, A. L. Bunge, E. A. White, D. P. Riemer and M. Musianif., Dielectric Properties of Materials

- Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (2013) C215–C225. <http://doi.org/10.1149/2.033306jes>
- [15] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 6218–6227. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>
- [16] P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita, and R. P. Nogueira, Relationship between the origin of constant-phase element behavior in electrochemical impedance spectroscopy and electrode surface structure, *Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2015) 4136–4147. <http://doi.org/10.1021/jp512063f>
- [17] Z. Lukács and T. Kristóf, A generalized model of the equivalent circuits in the electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, **363** (2020) 137199. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137199>
- [18] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 1473–1479. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>
- [19] L.-H. Liu, C.-Q. Duan, and Z.-N. Gao, Electrochemical Behavior and Electrochemical Determination of Tiamulin Fumarate at an Ionic Liquid Modified Carbon Paste Electrode, *Croatica Chemica Acta*, **83** (2010) 409–414.
- [20] R. F. Wright, E. R. Brand, M. Ziomek-Moroz, J. H. Tylczak, and P. R. Ohodnicki, Effect of HCO_3^- on electrochemical kinetics of carbon steel corrosion in CO_2^- saturated brines, *Electrochimica Acta*, **290** (2018) 626–638. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.114>
- [21] Nyikos, L., Pajkossy, T. Electrochemistry at fractal interfaces: the coupling of ac and dc behavior at irregular electrodes, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1567–1572. [http://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80011-C](http://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80011-C)
- [22] A. K. Satpati and P. V. Ravindran, Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media, *Materials Chemistry and Physics*, **109**(2008) 352–359. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.002>
- [23] M. C. Li, C. L. Zeng, S. Z. Luo, J. N. Shen, H. C. Lin, and C. N. Cao, Electrochemical corrosion characteristics of type 316 stainless steel in simulated anode environment for PEMFC, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 1735–1741. [http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00113-0](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00113-0)
- [24] N. Ebrahimi, M. Momeni, A. Kosari, M. Zakeri, and M. H. Moayed, A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques, *Corrosion Science*, **59** (2012) 96–102. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.026>

- [25] S. M. J. Moghadas, M. Yeganeh, S. R. A. Zaree, and M. Eskandari, Influence of low temperature heat treatment on microstructure, corrosion resistance and biological performance of 316L stainless steel manufactured by selective laser melting, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, **40** (2023) 58-74.
<http://doi.org/10.1016/j.cirpj.2022.11.006>
- [26] X. Hou, Q. Ren, Y. Yang, X. Cao a, J. Hu, C. Zhang, H. Deng, D. Yu, K. Li, W. Lan, Effect of temperature on the electrochemical pitting corrosion behavior of 316L stainless steel in chloride-containing MDEA solution, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **86** (2021) 103718. <http://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103718>
- [27] Z. H. Jin, H. H. Ge, W. W. Lin, Y. W. Zong, S. J. Liu, and J. M. Shi, Corrosion behaviour of 316L stainless steel and anti-corrosion materials in a high acidified chloride solution, *Applied Surface Science*, **322** (2014) 47–56.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.205>
- [28] A. Bautista, A. González-Centeno, G. Blanco, and S. Guzmán, Application of EIS to the study of corrosion behaviour of sintered ferritic stainless steels before and after high-temperature exposure, *Materials Characterization*, **59** (2008) 32–39.
<http://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.10.008>
- [29] J. C. Galván, M. T. Larrea, I. Bracerás, M. Multigner, and J. L. González-Carrasco, In vitro corrosion behaviour of surgical 316L VM stainless steel modified by Si⁺ ion implantation - An electrochemical impedance spectroscopy study, *Journal of Alloys and Compounds*, **676** (2016) 414–427. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.162>
- [30] L. J. Mu and W. Z. Zhao, Investigation on carbon dioxide corrosion behaviour of HP13Cr110 stainless steel in simulated stratum water, *Corrosion Science*, **52** (2010) 82–89. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.056>
- [31] M. Diaz-Ramos, V. Roche, R. Song, H. Fan, C. Bureau, and J. C. Lepretre, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of parylene coated magnesium stents in organic solvent to study early corrosion control, *Corrosion Science*, **213** (2023) 110932. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110932>
- [32] M. Javidi, S. M. S. Haghshenas, and M. H. Shariat, CO₂ corrosion behavior of sensitized 304 and 316 austenitic stainless steels in 3.5 wt.% NaCl solution and presence of H₂S, *Corrosion Science*, **163** (2020). 108230.
<http://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108230>
- [33] T. Bellezze, G. Giuliani, A. Viceré, and G. Roventi, Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 2: anodic selective dissolution, weight loss and electrochemical impedance spectroscopy tests, *Corrosion Science*, **130** (2018) 12–21.
<http://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.010>
- [34] B. P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, and S. Y. Arman, Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as

- tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media, *Corrosion Science*, **75** (2013) 269–279.
<http://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.010>
- [35] D. S. Chauhan, K. EL Mouaden, M. A. Quraishi, and L. Bazzi, Aminotriazolethiol-functionalized chitosan as a macromolecule-based bioinspired corrosion inhibitor for surface protection of stainless steel in 3.5% NaCl, *International Journal of Biological Macromolecules*, **152** (2020) 234–241. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.283>
- [36] D. Pathote, D. Jaiswal, V. Singh, and C. K. Behera, Electrochemical corrosion behavior of tantalum coated 316L stainless steel by D.C. Magnetron sputtering for orthopedic applications, *Applied Surface Science Advances*, **13** (2023) 100365.
<http://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100365>
- [37] E. K. Brooks, R. P. Brooks, and M. T. Ehrensberger, Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel, *Materials Science and Engineering C*, **71** (2017) 200–205. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.012>
- [38] Z. Lukács, D. Baccilieri, J. Hancsók, and T. Kristóf, A dispersion-invariant model of the electrochemical impedance, *Electrochimica Acta*, **390** (2021) 138828.
<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138828>
- [39] Z. Lukács and T. Kristóf, Linear transformations of the Butler–Volmer equation, *Electrochemistry Communications*, **154** (2023) 107556.
<http://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107556>
- [40] Y. S. Choi, J. G. Kim, Y. S. Park, and J. Y. Park, Austenitizing treatment influence on the electrochemical corrosion behavior of 0.3C-14Cr-3Mo martensitic stainless steel, *Materials Letters*, **61** (2007) 244–247. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.04.041>
- [41] A. Salam Hamdy, E. El-Shenawy, and T. El-Bitar, Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of Some Niobium Bearing Stainless Steels in 3.5% NaCl, (2006). Elérés időpontja: 2006.08.01. Elérhető: www.electrochemsci.org
- [42] G. Li, M. Du, J. Wang, G. Huang, and L. Ma, Effect of hydrogen on pitting corrosion of 2205 duplex stainless steel under alternating dry/wet marine environment, *International Journal of Hydrogen Energy*, **48** (2023) 17983–17994.
<http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.210>
- [43] Y. Yang, L. Liu, H. Bi, H. Zeng, X. Hou, and M. Li, “Corrosion evolution of 2205 duplex stainless steel in hot concentrated seawater under intermittent vacuum and boiling conditions,” *Corrosion Science*, **193** (2021) 109881.
<http://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109881>

- [44] J. Lv and H. Luo, Comparison of corrosion behavior between coarse grained and nano/ultrafine grained 304 stainless steel by EWF, XPS and EIS, *Journal of Nuclear Materials*, **452** (2014) 469–473. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.041>
- [45] L. Ćurković, H. O. Ćurković, S. Salopek, M. M. Renjo, and S. Šegota, Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO₂ films, *Corrosion Science*, **77** (2013) 176–184. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.045>