

KORÓZIA KOVOV A PROTİKORÓZNA OCHRANA

Ing. Vladimír Švač, PhD.

prof. Ing. Jozef Kováč, CSc.

Technická univerzita v Košiciach

Strojnícka fakulta

Inovačné centrum automobilovej výroby

Katedra manažmentu a ekonomiky

jozef.kovac@tuke.sk

Anotácia

Príspevok sa zaoberá problematikou korózie kovov. Klasifikuje základné druhy korózie, postup pri ich výbere. Charakterizuje spôsoby protikóroznej ochrany kovov.

Kľúčové slová

Korózia kovov, protikórozna ochrana

Korózia kovov je samovoľný proces rozrušovania kovových materiálov následkom ich chemických či elektrochemických reakcií s obklopujúcim agresívnym prostredím, ktorý smeruje ku strate funkčných vlastností výrobkov z týchto materiálov vyrobených.

Klasifikácia základných druhov korózie je nasledovná [2]:

Chemická korózia

Prebieha v elektrolytických nevodivých prostrediach, plynách a neelektrolytoch. Jej základnou príčinou je ich reaktivita, t.j. termodynamická nestálosť kovov v rôznych prostrediach, spojená s prechodom kovu do stálejšieho stavu sploďín korózie. Druhy chemickej korózie sú: oxidácia kovov (je zložitým dejom, ktorého čiastkové reakcie prebiehajú na fázových rozhraniach sústavy kov-oxid-kyslík a vo vrstve vznikajúcich oxidov), oxidácia zliatin, vanádová korózia, chemická korózia v redukujúcich plynných prostrediach, chemická korózia v neelektrolytoch, korózia v taveninách kovov.

Elektrochemická korózia kovov

Korózia vo vodných roztokoch a taveninách hydroxidov a solí je elektrochemický proces. Vnútorne faktory elektrochemickej korózie kovov sú: postavenie kovu v periodickej sústave prvkov, štruktúra kovu, stav povrchu kovu a vplyv mechanických napätí. Vonkajšie faktory elektrochemickej korózie sú: pH prostredie, koncentrácia solí v neutrálnom roztoku, obsah inhibítorov alebo stimulátorov korózie, rýchlosť pohybu elektrolytu, teplota a tlak, pôsobenie ultrazvuku, rádioaktívne žiarenie.

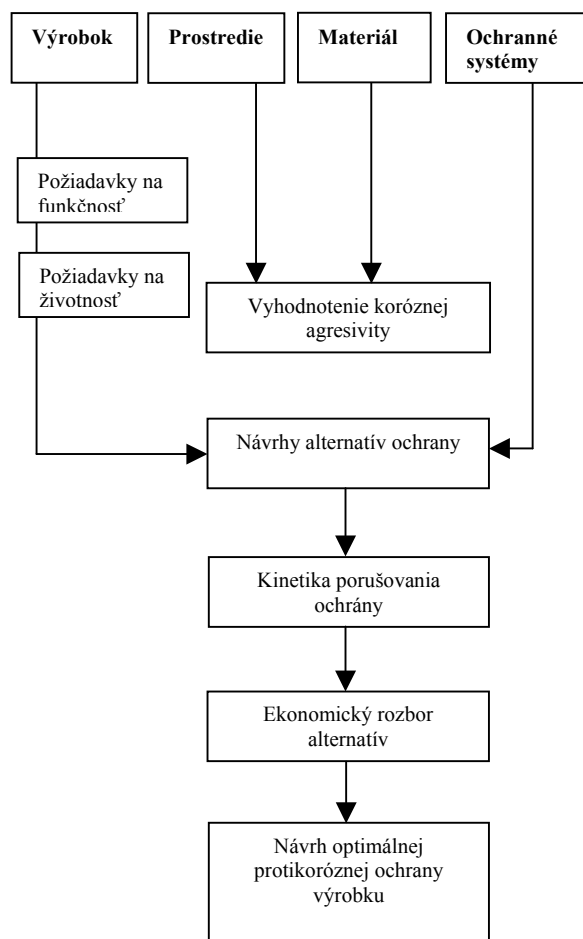
Špecifické formy korózie kovov

Niektoré typy špeciálnej formy korózie sú: bodová a jamková korózia, medzikryštalická korózia, extrakčná korózia, štrbinová korózia,

korózia v podmienkach mechanického namáhania, vrátane jej špecifických prejavov, kontaktná korózia, korózia atmosférická, korózia v pôde, vrátane korózie blúdivými prúdmi.

Pri návrhu súčiastok a výrobkov je nevyhnutné zohľadňovať okrem požiadaviek pevnostných aj vplyv agresivity prostredia na ich funkčnosť a požadovanú životnosť. Nároky na prevádzkové vlastnosti a rozbor korózných vplyvov na súčiastky sú východiskom pre návrh takej ochrany, ktorá eliminuje alebo aspoň potlačí nepriaznivý vplyv prostredia na výrobok. Optimálny návrh má zaistiť dlhodobú ochranu pri minimálnych nákladoch na jej uskutočnenie a udržiavanie počas požadovanej životnosti.

Bloková schéma postupu pri výbere no spôsobu ochrany je na obr.1.



Obr.1 Schéma postupu pri voľbe protikóroznej ochrany

Široká škála faktorov, ovplyvňujúcich koróznou agresivitu prostredia, veľké množstvo údajov o korózných účinkoch rôznych typov prostredí na materiály nechránené i chránené rôznymi typmi ochrany a požiadavka na

ekonomicky najvýhodnejšie riešenie vedú k hľadaniu optimálnych ciest riešenia problematiky.

Problémy sa riešia na báze zavádzania korózných informačných systémov (CIS - Corrosion Information System). Ich cieľom je:

- zhromažďovať údaje o koróznej odolnosti materiálov získaných experimentálne a z praxe,
- analyzovať korózne problémy (určiť agresivitu prostredia, druh napadnutia, kinetiku korózie) s použitím korózne databázy,
- optimalizovať výber technológie ochrany výrobu,
- analyzovať hospodárnosť navrhovaných protikorózných opatrení.

V súčasnosti sa pozornosť venuje aj vzťahom medzi koróziou a ochranou kovov pred koróziou a ekologickými aspektmi, ktoré v tejto oblasti dominujú. Vyplýva to zo skutočnosti, že svetová ťažba surovín dosahuje ročne približne 10-11 miliárd ton, z čoho sa vyrobí priemerne len 2 miliardy ton produktov ako sú kovy, plastické hmoty, stavebniny a pod. Vzniklé rozdiely, 8-9 miliárd ton odpadových látok ročne, pôsobia negatívne na životné prostredie. Ich účinok narušuje ekologickú rovnováhu v prírode, ale pôsobí aj na ďalšie zvýšenie korózneho napadnutia kovov.

Samotné povrchové úpravy kovov, ktoré sa realizujú v hutníckej druhovýrobe a v strojárstve, produkujú odpady, ktoré majú negatívny vplyv na životné prostredie. Najväčší podiel na znečistení ovzdušia majú organické rozpúšťadlá, používané v predúprave povrchu ocele a pri realizácii povrchových povlakov. Nebezpečné sú najmä aromatické uhľovodíky a estery. Ich zámena za uhľovodíky alifatické, ale hlavne aplikácia vodou riediteľných a bezrozpúšťadlových náterových hmôt, je najbližším riešením.

V oblasti moriarní a elektrolytického vylučovania kovov sa realizuje zneškodňovanie odpadových vôd v neutralizačných staniciach s chemicky prísne regulovaným režimom. Ich úlohou je viazanie toxických látok do nerozpustných zrazenín, podobne ako u balastných inertných solí. Orientácia režimov kontinuálnych pokovovacích liniek je na bezkvanidové elektrolyty a je snaha väčšinu látok, obsiahnutých v odpadových vodách, využiť spätne cestou materiálovo uzavretých okruhov.

Korózia sa podieľa aj na rade ekologických katastrof. Úniky nafty a jej destilačných produktov, ktoré znamenajú vždy závažné znečistenie zdrojov pitnej vody a havárie na vodných tokoch, sú spojené s prekorodovaním nedostatočne chránených produktovodov.

Zvlášť korózia úložných zariadení sa zvyšuje do katastrofických rozmerov v prítomnosti blúdívých prúdov, účinky ktorých sa prejavujú až do vzdialenosti 30 km od ich zdroja.

Ekologické požiadavky sú vážnym motívom pre vývoj nových technologických procesov v oblasti povrchových úprav kovov a v podmienkach rozvinutej industriálnej spoločnosti sú nahradené v motivácii úspor energie, materiálu a pracovných síl.

Stúpajúce ekonomické tlaky na efektívnejšie využívanie kovov, surovín a energie vyvolávajú zvýšené požiadavky na použitie súčiastok s dostatočnou koróznou odolnosťou. Životnosť každej súčiastky konštrukcie by pritom mala byť rovnaká ako požadovaná životnosť celej konštrukcie.

Získané poznatky o príčinách, mechanizme a kinetike korózie umožňujú vytvoriť predstavu o možnostiach ako korózii zabrániť, alebo aspoň ju spomaliť. Korózne deje sú lokalizované na medzifázové rozhranie kov – korózne prostredie, korózne napadnutie začína temer vždy na povrchu kovu. A práve pomery na medzifázovom rozhraní významne ovplyvňujú rýchlosť korózie; ovládnuť tieto pomery pri korózii elektrochemickej je možné definovanými spôsobmi.

V prvom rade je možné použiť materiál, ktorý v danom prostredí má dostatočne nízku rýchlosť korózie v aktívnom stave, alebo sa pasivuje. Termodynamicky stabilné materiály, ako Ir, Pt a Au sa z ekonomických dôvodov dajú použiť len výnimočne a aj použitie dokonale pasivujúcich sa kovov, ako sú Ti a Zr, sa obmedzuje len na niektoré elementy v raketovej technike a jadrovej energetike. Zvýšenie korózne odolnosti kovov je možné vhodnou úpravou ich chemického zloženia. Vhodným legovaním je možné vytvoriť zliatiny s dostatočnou odolnosťou voči rôznym špecifickým druhom korózie, ako sú medzikryštalická a jamková korózia. Prehľad niektorých významných korózne odolných kovových materiálov je v tab.1.

Niekedy je výhodné z hľadiska požadovaných mechanických a funkčných vlastností a najmä z dôvodov ekonomických nepoužiť materiál odolný homogénne po celom priereze, ale využiť povrchový charakter korózneho deja a na povrch neodolného materiálu aplikovať ochranný povlak s požadovanou koróznou odolnosťou. Existuje mnoho typov korózných povlakov, čo na jednej strane umožňuje vybrať vhodnú ochranu pre každý osobitný prípad, na druhej strane však je správnosť tohoto výberu podmienená poznaním ochrannej funkcie jednotlivých typov povlakov.

Predstava funkcie povlaku ako bariéry oddeľujúcej povrch podkladového kovu od korózneho prostredia vystihuje len funkciu

keramických povlakov a hrubých povlakov z gumeny. V prípade kovových povlakov hrá dôležitú úlohu elektrochemický charakter kovu základného a povlakového. Nátery sa zasa vyznačujú priepustnosťou pre vodu a kyslík. Ochrannú účinnosť povlakov nemožno teda redukovať len na otázku vzťahu povlak - prostredie, ale aj vždy potrebné uvažovať chovanie sa celého systému kov - povlak - prostredie.

Tab.1 Prehľad niektorých významných korózne odolných kovových materiálov [4].

| Typ zloženia | Označenie podľa ČSN | Zahraničný názov, značka |
|---|---------------------|--------------------------|
| Liatina FeSi15 | 42 24 63 | Duriron |
| Liatina FeSi15Mo3 | - | Durichlor |
| Liatina FeNi20Cr14Cu | - | Ni-Resist |
| Oceľ 1Cr13 | 17 021 | Napr. AISI Type 410 |
| Oceľ 1Cr17 | 17 41 | Napr. AISI Type 430 |
| Oceľ 1Cr18Ni8Ti | 17 248 | Napr. AISI Type 321 |
| Oceľ 03Cr18Ni8 | 17 249 | Napr. AISI Type 304L |
| Oceľ 1Cr18Ni10Mo2Ti | 17 348 | - |
| Oceľ 03Cr18Ni10Mo2 | 17 349 | napr. AISI Type 316L |
| Oceľ 07Cr28Ni20Mo2Cu3 | - | Carpenter 20 |
| Zliatina Cu71Zn28Sn1As | - | Admiralty |
| Zliatina Cu70Ni30 | 42 30 63 | Cupronikl |
| Ni 99,5 | 42 34 05 | - |
| Zliatina Ni70Cu30 | 42 34 31 | Monel |
| Zliatina 08Ni76Cr16Fe8 | - | Inconel 600 |
| Zliatina 1Ni62Mo28Fe5 | - | Hastelloy B |
| Zliatina 08Ni56Cr16Mo17Fe5W4 | - | Hastelloy C |
| Zliatina 1Ni85Si10Cu3 | - | Hastelloy D |
| Zliatina 05Ni47Cr22Fe17Mo7Co3W | - | Hastelloy F |
| Zliatina 1Ni42Cr22Fe30Mo3Cu2Ti | - | Nionel 825 |
| Číslo za chemickou značkou udáva obsah prvku v percentách. Číslo na začiatku udáva obsah uhlíka v desatinách percenta. | | |

V mnohých prípadoch je možné dosiahnuť prenikavé zníženie rýchlosti korózie úpravou zloženia korózneho prostredia. Znižuje sa koncentrácia aktívnych zložiek prostredia, najmä stimulátorov korózie.

Vlastnosti medzifázového rozhrania kov – kvapalnú prostredie možno ovplyvniť aplikáciou poznatkov o mechanizme elektrochemickej korózie. Zníženie korózne rýchlosti je možné dosiahnuť týmito spôsobmi:

1. znížením koncentrácie vodíkových iónov alkalizáciou prostredia, čím sa na povrchu kovu vytvoria podmienky pre vznik termodynamicky stabilnej oxidickej pasivačnej vrstvy,
2. pasívny stav možno vyvolať zvýšením potenciálu kovu do oblasti pasivity, takéto nanútenie elektropozitívnejšieho potenciálu sa využíva pri anodickej elektrochemickej ochrane, nanútením zápornejšieho potenciálu povrchu kovu

dostane sa tento do imúnneho stavu, čo je princíp katodickej ochrany.

Pasívny stav na povrchu kovu možno vyvolať tiež použitím pasivačného inhibítora, t.j. zvýšením oxidačnej mohutnosti prostredia, čo vyvolá, podobne ako pri anodickej ochrane, posun potenciálu železa ku kladnejším hodnotám. Pasivačné inhibítory patria do skupiny chemických inhibítov; okrem týchto sa používajú inhibítory fyzikálne.

V technickej praxi môže už konštruktér významne ovplyvniť korózne odolnosť navrhovanej konštrukcie. Dbá predovšetkým na vhodnú úpravu konštrukcie z hľadiska použitého materiálu alebo povrchovej úpravy. Nevhodné konštrukčné riešenie by mohlo znehodnotiť korózne odolnosť výrobku.

Kombinácia dvoch alebo viacerých spôsobov ochrany proti korózii sa javí v mnohých prípadoch veľmi efektívna. Často sa spája elektrochemická ochrana s vhodnou voľbou materiálu alebo ochranného povlaku.

U materiálov, používaných v chemických aparatúrach v pasívnom stave, anodická ochrana zaisťuje, že neprejdú do aktívneho stavu korózie. Stabilitu pasívneho stavu možno podporiť ešte pridaním pasivačného inhibítora, kde nanútený potenciál zaisťuje podmienky pre maximálnu adsorpciu inhibítora. Kombinácia náterov s katodickej ochranou umožňuje znížiť prevádzkové náklady na elektrickú energiu a anódy.

Každé rozhodovanie pri voľbe systému ochrany proti korózii musí byť podložené ekonomickým vyhodnotením. V niektorých prípadoch je výhodnejšie použiť systémy s nižšou koróznou odolnosťou a kratšou životnosťou, ale väčšími nárokmi a údržbou, inokedy požiadavka nepretržitosti prevádzky, spoľahlivosti si vynucuje použiť i drahé materiály s vysokou koróznou odolnosťou.

Kvalifikované rozhodovanie konštruktéra pri voľbe materiálu alebo jeho povrchovej ochrany kladie vysoké nároky na presnú špecifikáciu agresivity prostredia a dostatok údajov o možnostiach riešenia protikoróznej ochrany pre požadovanú dobu životnosti s nutným ohľadom na ekonomičnosť zvoleného riešenia. Spracovanie a porovnávanie veľkého množstva dát z tejto oblasti možno dnes riešiť aplikáciou výpočtovej techniky.

Literatúra

- [1] Kocich, J. a kol.: Katalóg povrchových úprav. ES VŠT Košice, 1978
- [2] Kocich, J.: Povrchová ochrana ocelí. ES VŠT Košice, 1985
- [3] Kováč, M., a kol.: Expertíza a vedomostná báza o testoch pre závesy automobilov. SJF TU v Košiciach, 2002
- [4] Kováč, M., a kol.: Metodické aspekty projektovania laboratórií a skúšobní a ich vybavenie zariadeniami pre testovanie závesových systémov. SJF TU v Košiciach, 2002
- [5] Kreibich, V.: Strojárske materiály a povrchové úpravy. Vysoké učení technické, Praha, 1987
- [6] Mohyla, M.: Technológia povrchových úprav kovů. Vysoká škola Báňská- TU Ostrava, 1991
- [7] Svoboda, M., Vrobel, L.: Povrchové úpravy II- Organické povlaky, Galvanické povlaky. ES VŠT Košice, 1981
- [8] Takáč, K., Krátky, I.: Strojárske materiály a povrchové úpravy. ES VŠT Košice, 1982

Príspevok bol vypracovaný v rámci riešenia projektu VEGA 1/0248/09 Inovačné techniky pre navrhovanie a testovanie automobilových komponentov.