

Polarizačné procesy pri katódovej ochrane a ich účinky

Ján Vul'cha¹

The polarising processes by cathodic protection and their effects

For the determination of appropriate protection against the corrosion of metal materials it is necessary to understand in details the principle of the corrosion. The corrosion is the oxidation of metal material which results in the change of its chemical composition. This chemical change is greatly influenced by the electrical current flowing in metal depending on electrical current flowing direction and intensity.

Key words: *The polarising processes, cathodic protection, The corrosion*

Úvod

Pre stanovenie vhodných spôsobov ochrany kovových materiálov pred koróziou je nevyhnutné čo najdokonalejšie poznať princíp vzniku samotného javu korózie. Korózia je vlastne oxidácia kovového materiálu, ktorá má za následok zmenu jeho chemického zloženia. Na túto chemickú zmenu má veľký vplyv elektrický prúd prechádzajúci kovom, pričom jeho pôsobenie v koróznom procese je závislé ako na veľkosti, tak aj na smere toku prúdu.

Polarizačné procesy na povrchu kovov pri katódovej ochrane

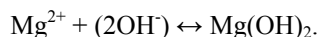
Účinkom prúdu prechádzajúceho sústavou vznikajú na povrchu chráneného kovu elektródové polarizačné deje, ktorými je potenciál kovu posúvaný k zápornejším hodnotám. Tým sa stále viac potlačuje možnosť priebehu oxidačných reakcií, ktoré spôsobujú koróziu kovu. Typické anodické reakcie na oceľovom povrchu sú na obrázku č. 1. Kov prechádza do roztoku vo forme železnatých iónov za súčasného uvoľňovania dvoch elektrónov kovu. Pozitívny železnatý ión reaguje s negatívnym hydroxidovým iónom, tvorí sa hydroxid železnatý Fe(OH)₂. Ak sa v koróznom prostredí nachádza kyslík, dochádza k reakcii s hydroxidom železnatým a vzniká čierna vrstva oxidu železnato-železitého Fe₃O₄. Ten pri ďalšej reakcii s kyslíkom vytvára oxid železitý Fe₂O₃, teda klasickú hrdzu.

Pôsobenie katodической ochrany u anódy makročlánku sa prejavuje v obrátení toku elektrónov alebo vo vytvorení spätného tlaku elektrónov tak, aby bol korózný potenciál ocele v tomto mieste úplne vylúčený. Potom sa anodická oblasť stane katodickou a korózný proces je zastavený.

Pri katódovej ochrane je na oceľovom povrchu stály prebytok elektrónov, ktoré reagujú s vodíkom (s kladným nábojom) z vody, čím sa tvorí atomárny vodík. Tento proces sa nazýva polarizácia. Kyslík ďalej reaguje s ďalšími elektrónmi vo vode a tvorí záporne nabité hydroxidové ióny. Reakcie kyslíka na katóde spôsobujú odstránenie vodíkových molekúl z katódy a depolarizáciu oceľového povrchu.

V dôsledku pôsobenia vodíkových iónov sa na katóde zvyšuje koncentrácia hydroxidových iónov a vytvára sa alkalické prostredie. Vo vodnom prostredí je prítomných viacero iónov. Z hľadiska chemických reakcií na katóde sú pre tento proces najdôležitejšie vápnik, horčík, hydroxidové a uhličitanové ióny.

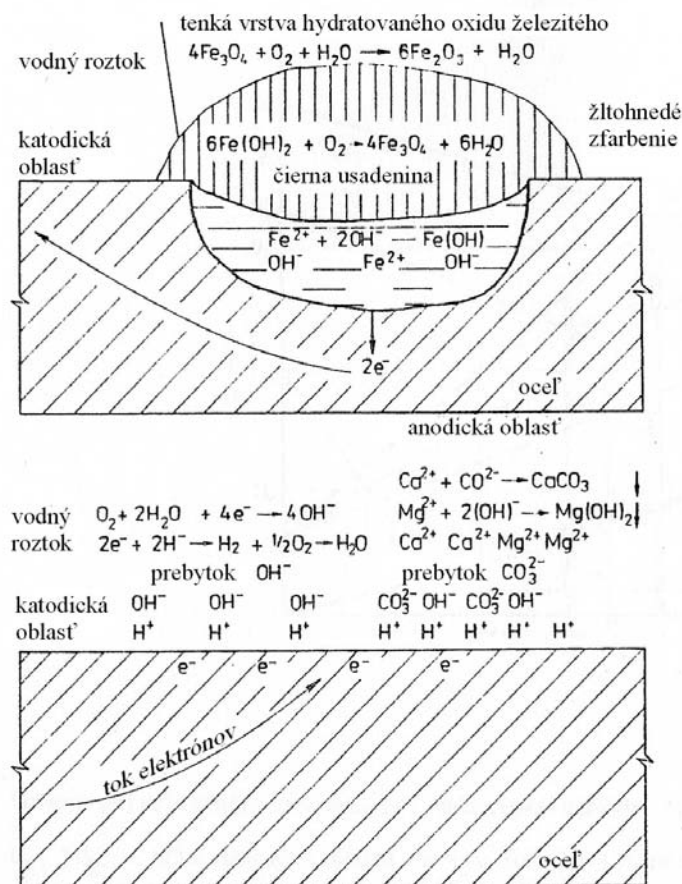
V dôsledku polarizácie sa v alkalickéj difúznej vrstve medzi fázami pri pH ≥ 8,7 prekročí medza rozpustnosti alkalických zemín (hydrogénuhličitan vápenatý alebo horečnatý), vyskytujúcich sa v pôdach. Tieto zlúčeniny sa vylučujú na povrch kovu vo forme CaCO₃, MgCO₃ a Mg(OH)₂ a na katodicky polarizovaných plochách vytvárajú krycie vrstvy podľa reakcií:



Vo vode relatívne dobre rozpustné hydrogénuhličitan, ako Ca(HCO₃)₂, majú pri teplote 20°C rozpustnosť 1660 mg.l⁻¹. Katodickou polarizáciou sa premenia na veľmi málo rozpustné soli a hydroxidy: CaCO₃ (15 mg.l⁻¹),

¹ Ing. Ján Vul'cha, Katedra ropného inžinierstva, Fakulta BERG, TU v Košiciach, Park Komenského 19, 040 01 Košice, Slovensko. (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 30. 9. 2004)

MgCO₃ (94 mg.l⁻¹), Mg(OH)₂ (9 mg.l⁻¹). Týmito soľami a hydroxidmi sa obohacuje vrstva zeminy priliehajúca ku katóde.



Obr. 1. Typické anodické a katodické deje pri korózii a katódovej ochrane kovov v pôde.
 Fig. 1. Typical anodic a cathodic processes in the corrosion protection of metals in soil

Účinok spomínaných minerálnych vrstiev je nasledujúci:

- Zvyšuje sa ohmický odpor povrchu (odpor minerálnej vrstvy alebo merný odpor), čo má za následok zníženie hustoty ochranného prúdu,
- Zvyšuje sa difúzny odpor pre kyslík, čím sa zabraňuje depolarizácii kyslíkom,
- Znižuje sa transportný dej, čo má za následok spomalenie depolarizačných javov po vypnutí ochranného prúdu.

Z uvedeného je zrejmé, že katódová ochrana s vhodne zvolenými parametrami je účinnou ochranou proti korózii. Na druhej strane majú procesy prebiehajúce pri polarizácii kovu aj svoje nedostatky.

Druhotné účinky katódovej ochrany

Medzi nepriaznivé účinky polarizačných javov pri katódovej ochrane patrí:

- zvýšená alkalita pri povrchu chránenej konštrukcie, čo má za následok predovšetkým poškodzovanie ochranných povlakov (izolácií, náterov),
- elektroosmóza, t.j. vytlačovanie vody ku katóde, čím stráca ochranný povlak priľnavosť vplyvom vzlínania elektrolytu pod vrstvu tohto povlaku,
- vznik bubliniek plynného vodíka a ich uvoľňovanie z povrchu kovu pri preskočení vylučovacieho potenciálu (vylučovací potenciál pre vodné elektrolyty je $U_{\text{pol}} = 1,22 \text{ V}$ voči Cu/CuSO₄ elektróde), čo môže spôsobiť odľučovanie izolačného povlaku,
- korózne praskanie pri napätí u vysokopevnostných ocelí (pri preprave teplých a horúcich látok), pričom sa uplatňujú najmä tieto činitele: zvýšená teplota, namáhanie v dôsledku kolísania tlaku, vlastnosti zeminy

okolo potrubia, stav povrchu oceleovej konštrukcie, spôsob a kvalita izolácie a potenciál na rozhraní kov – elektrolyt,

- oddelenie hrdze a okují z povrchu katódicky chránenej konštrukcie na začiatku polarizácie a z toho plynúce problémy ako v zložení elektrolytu (upchatie otvorov pri prietoku vody), tak aj v konštrukcii (po uvoľnení hrdze môže u starých konštrukcií dôjsť k netesnostiam),
- interferencia – nepriaznivé pôsobenie katódovej ochrany na konštrukcie nenapojené na ochranu,
- nebezpečenstvo úrazu elektrickým prúdom, preto tam, kde sa pracuje s vonkajším zdrojom prúdu, musí byť systém vybudovaný podľa príslušných bezpečnostných predpisov,
- nebezpečenstvo požiaru alebo výbuchu, preto je pri budovaní katódovej ochrany potrebné dodržiavať aj požiaro–bezpečnostné predpisy, navyše v prítomnosti horľavých látok môže pri náhodnom iskrení dôjsť k požiaru alebo výbuchu, za nasledujúcich okolností:
 - o úmyselné alebo náhodné rozpojenie potrubí, spojok alebo iných zariadení súčasne pripojených na zdroj katódovej ochrany,
 - o náhodný alebo úmyselný skrat izolačných prírub,
 - o spojenie alebo odpojenie ohybných vodivých hadíc k pripojeným potrubiam,
 - o rozpojenie alebo náhodné prerušenie káblov od usmerňovača alebo iného zdroja ku chránenej konštrukcii.

Záver

Kritériom pre hospodárne využitie a niekedy i pre použiteľnosť katódovej ochrany u niektorých zariadení sú aj jej druhotné účinky. Katódová ochrana má niektoré nepriaznivé dôsledky, ktoré síce podstatne neznižujú jej priaznivé účinky, je však potrebné ich poznať, pretože ich znalosť umožňuje prevádzku za optimálnych podmienok. Optimálne nastavenie katódovej ochrany sa potom prirodzene odráža v nákladoch vynaložených na protikoróznú ochranu.

Literatúra - References

- Fontana, Mars, G.: Corrosion Engineering, 3th edition. New York, McGraw - Hill Book Company Inc. 1996.
- Baeckmann, von W., Schwenk, W.: Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes. Weinheim, Verlag Chemie GmbH 1980.
- Dvořák, J., Koryta, J.: Elektrochemie. Praha, Academia 1983.
- Liptáková, T., Šestina, I.: Základy korózie a ochrany kovov v plynárenstve. Žilina, Žilinská univerzita 1997.