

## Základy aktívnej protikoróznej ochrany

Ján Vul'cha<sup>1</sup>

### The principles of active anticorrosion protection

The corrosion is problem which concerns the economics over the whole world. The losses created by corrosion are immense. According to different sources the losses created directly by corrosion are in the interval 2 – 4 % of the gross domestic product of the developed countries and losses resulted from corrosion indirectly as the interruptions in the production, penalties for not meeting the contracts are even much higher. For this reason there is an interest to reduce the losses related to corrosion.

In gas industry is the problem of corrosion multiplied by the working conditions of metal material - the aggressive surrounding environment of soil. For this it is necessary to use the most effective protection techniques and technologies. Besides the classical anticorrosion methods of metals as painting with the corrosion resistant paint the active anticorrosion protection is used today.

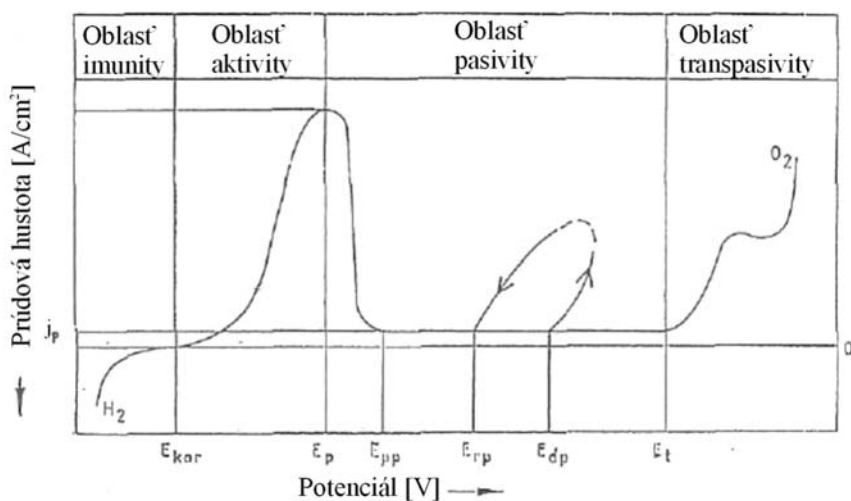
**Key words:** anticorrosion protection, reduce the losses related to corrosion, the aggressive surrounding environment of soil.

### Úvod

Korózia je problém, ktorý trápi ekonomiky na celom svete. Straty, ktoré tento fenomén spôsobuje sú obrovské. Podľa rôznych dostupných zdrojov sa škody zapríčinené priamo koróziou pohybujú v rozmedzí 2 až 4% hrubého národného produktu vyspelých svetových ekonomík, pričom škody vzniknuté koróziou nepriamo, napr. výluky výroby, penále za nedodržanie kontraktov, sú ešte niekoľkonásobne vyššie. Preto je v súčasnosti kladený veľký dôraz na znižovanie korózných strát.

Pre oblasť plynárenstva je problém – korózia- znásobovaný pracovnými podmienkami základného materiálu, čiže agresivitou okolitého prostredia, t.j. pôdy. Z tohto dôvodu je nutné využívať čo najdokonalejšie ochranné techniky a technológie. Okrem klasických spôsobov ochrany kovov, t.j. korózne odolnými nátermi a povlakmi sa s výhodou využíva aktívna protikorózna ochrana.

Korózna aktivita kovov sa v určitom rozmedzí potenciálov mení. Sú oblasti rýchleho rozpúšťania kovu ale i jeho stability (oblasť imunity, pasivity, pozri korózný diagram, obrázok č. 1) a závisí to od charakteru kovu i prostredia, v ktorom sa nachádza. Podstata elektrochemickej ochrany spočíva v tom, že sa kovu vnúti potenciál, pri ktorom sa výrazne zníži korózna rýchlosť, t.j. kov sa dostáva do imúnneho alebo pasívneho stavu. Zmena potenciálu k zápornejším hodnotám, posúva kov do stavu imunity, pozície katódy, preto ju nazývame katódová ochrana. Posunom k vyšším potenciálovým hodnotám, môžeme niektoré kovy posunúť do oblasti pasívnej a hovoríme o anódovej ochrane.



Obr. 1. Korózný diagram  
Fig. 1. Corrosion diagram

Oblasť imunity - je charakteristická termodynamickou stabilitou kovu, ktorý za daných podmienok nepodlieha koróznym zmenám. Kov považujeme v týchto podmienkach za imúny, zvyčajne do hodnoty potenciálu

$E_{kor}$ , čo je korózný potenciál. Je to hodnota, potenciálu, kedy sa kov stáva korózne aktívny.

<sup>1</sup> 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)

Oblasť aktivity - je v diagrame za hodnotou korózneho potenciálu. Vyznačuje sa exponenciálnym rastom prúdovej hustoty v anodickej oblasti, čo znamená, že narastá rýchlosť rozpúšťania kovu. Vzrast rýchlosti zaznamenávame do hodnoty potenciálu  $E_p$  - pasivačný potenciál, za ktorým prudko klesá hodnota prúdovej hustoty, t.j. oxidácie kovu.

Oblasť pasivity - je v rozmedzí potenciálov  $E_p$  a  $E_t$ . Pasivita je výsledkom oxidačného procesu na niektorých kovoch v určitom prostredí, pri ktorom sa vytvára tenká, neporézna ochranná vrstva s výbornou priľnavosťou. Je vítaným javom, pretože kovy s prirodzenou pasivačnou schopnosťou v atmosfére, napr. Al, Cr, nehrdzavejúce ocele sú v bežných prevádzkových podmienkach korózne stabilné.

Pri hodnote pasivačného potenciálu a veľkosti prúdovej hustoty  $j_{\text{limit p}}$  (kritická pasivačná prúdová hustota) vzniká tuhý korózny produkt, dobre priľnutý, nepriepustný. Vytvorí bariéru medzi kovom a prostredím, čím účinne spomalí vzájomnú interakciu. Podľa doposiaľ známych teórií ide o chemicky viazanú adsorpčnú vrstvu kyslíka, alebo tenkú vrstvu zlúčeniny, hlavne oxidu. Po vytvorení ochranného filmu, t.j. za potenciálom plnej pasivácie  $E_{pp}$  je prúdová hustota v pasívnom stave  $j_p$  tak nízka, že z technického hľadiska kov považujeme za stabilný. Rýchlosť korózie v tejto oblasti je riadená rýchlosťou rozpúšťania a opätovnej tvorby ochrannej vrstvy. Šírka pasívnej oblasti je daná charakterom kovu i prostredia. Oblasť pasivity končí pri potenciáli  $E_t$ , ktorý sa nazýva transpasivný.

Oblasť transpasivity - začína potenciálom  $E_t$ , za ktorým výrazne narastá prúdová hustota v anódovej oblasti. Znamená to, že kov sa opäť aktívne rozpúšťa a rýchlosť rozpúšťania rastie so vzrastajúcim potenciálom. Príčinou je, že za hodnotou  $E_t$  sa mení charakter koróznych produktov, vznikajúce majú iné vlastnosti a už neposkytujú ochranu kovu v danom prostredí. Napr. chróm je charakteristický v pasívnej oblasti vrstvičkou  $Cr_2O_3$ , ktorá má výborné ochranné vlastnosti. Po prekročení  $E_t$ , koróznym produktom už nieje  $Cr^{3+}$  ale  $Cr^{6+}$ , chrómany sú rozpustné, čo znamená, že nevytvoria ochrannú bariéru medzi kovom a prostredím.

V určitých agresívnych podmienkach (napr. Cl<sup>-</sup>) ióny prenikajú lokálne cez oslabené, alebo porušené miesta pasívnej vrstvy k obnaženému kovu, a ten na malom priestore začne intenzívne korodovať. Takéto lokálne narušenie pasívnej vrstvy je poznamenané vzrastom prúdovej hustoty pri potenciáloch nižších ako  $E_t$ . Hodnota potenciálu, pri ktorom dochádza k lokálnej korózii ( $E_{dp}$  - depasivačný potenciál) závisí od agresivity prostredia. Napadnuté lokality sa môžu v daných podmienkach opäť spasisovať pri repasivačnom potenciáli  $E_{rp}$ .

## Spôsoby aktívnej ochrany

### Anódová (anodická) ochrana

Anódová ochrana sa aplikuje len u kovov, ktoré sú schopné za určitých podmienok prejsť do pasívneho stavu, v ktorom sú podstatne odolnejšie než v stave aktívnom. Princíp anódovej ochrany spočíva v tom, že chránený kov sa umelo dostáva a udržuje v pasívnom stave, do ktorého by sa v danom prostredí samovoľne nedostal. Kov sa udržiava v určitom potenciálovom rozmedzí ( $E_p$ ,  $E_t$ ), zodpovedajúce pasívne stavy jednosmerným elektrickým prúdom, pričom chránený kov je napojený na kladný pól zdroja ako anóda. Ochranný prúd zodpovedá v podstate koróznemu prúdu v pasívnom stave  $j_p$  (pozri obrázok č. 1).

Na anódovú ochranu sa využívajú potenciostaty, ktoré kontrolujú potenciál chráneného kovu a automaticky ho udržiavajú na správnej hodnote. Anódovú ochranu niekedy ohrozuje prítomnosť iónov, ktoré narúšajú pasívnu vrstvu, oxidujú na povrchu kovu a svojou oxidáciou zvyšujú ochranný prúd.

Anódová ochrana sa využíva najmä v chemickom a potravinárskom priemysle na ochranu nehrdzavejúcich ocelí a zliatin v roztokoch silných kyselín, hydroxidov a solí, kde tieto kovy bez ochrany korodujú, v oblasti plynárenstva sa používa len sporadicky.

### Katódová (katodická) ochrana

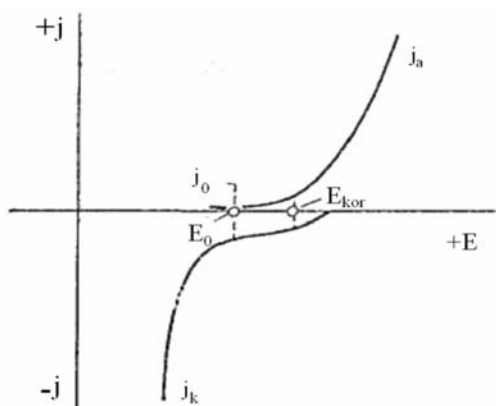
Katódová ochrana je protikorózna technika, pri ktorej sa spomalenie alebo potlačenie korózneho pochodu dosahuje polarizáciou chráneného kovu posunom potenciálu v negatívnom smere, až nastane potenciál rovnováhy pri takej koncentrácii iónov, ktorá je konvenčne považovaná za kritérium prakticky nulovej korózie. Základom katódovej ochrany je teda vytvorenie elektrického obvodu (jednosmerného prúdu), v ktorom je v koróznom prostredí chránený predmet katódou a korózny proces riadime alebo ovládame tým, že anodickú reakciu presunieme na pomocnú anódu.

- Teoretické základy katódovej ochrany

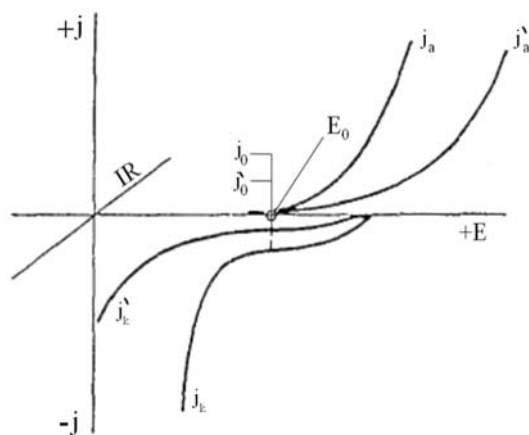
Ku katódovej ochrane pristupujeme u kovov s výraznou oblasťou imunity, v ktorej je rýchlosť korózie chráneného kovového materiálu minimálna a k jej dosiahnutiu nie sú potrebné vysoké prúdové hustoty.

Princíp katódovej ochrany sa dá jednoducho vysvetliť na polarizačnom diagrame (obrázok č. 2). Posunom potenciálu k záporným hodnotám od korózneho potenciálu, dosiahneme pri hodnote  $E_0$  ktorú nazývame minimálny ochranný potenciál, výrazný pokles koróznei rýchlosti.

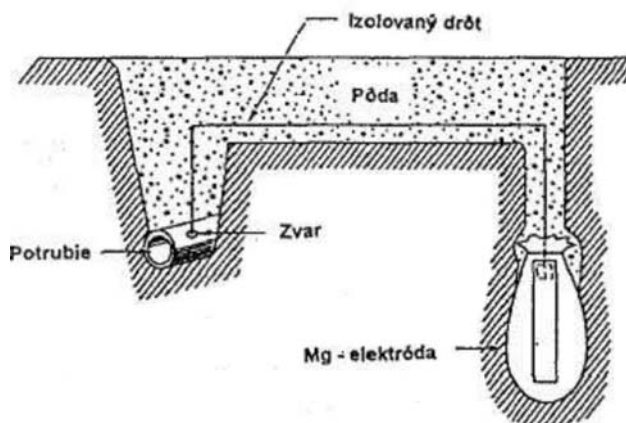
V tomto stave imunity  $E_0$ , musí byť tiež zachovaná prúdová rovnováha na anóde a katóde. Znamená to, že do systému k ustáleniu podmienok katódovej ochrany musí byť dodaná prúdová hustota  $j_0$ , ktorá sa nazýva minimálna ochranná prúdová hustota. Takto sa kov stabilizuje a korózne straty sú z technického hľadiska zanedbateľné. Katódová ochrana (aktívna ochrana) sa takmer vždy používa v kombinácii s ochrannými vrstvami (pasívnou ochranou), čím sa výrazne znižuje hodnota polarizačného prúdu na dosiahnutie požadovaného účinku. Ochranným povlakom sa výrazne zvýši ohmický odpor na rozhraní kov - elektrolyt, ako to vidieť na obrázku č.3. Minimálna ochranná prúdová hustota pri kombinácii s ochranným povlakom klesne na hodnotu  $j_0'$ , pretože sa zníži spád napätia  $IR$  na vrstve náteru a tým sa zmenia anodické i katodické prúdové hustoty a  $j_a, j_k$  na  $j_a', j_k'$ .



Obr. 2. Diagram dvojelektrodového systému katodicky chráneného  
Fig. 2. Diagram of the two electrode system of the cathodic protection



Obr. 3: Polarizačný diagram katódovej ochrany v kombinácii s ochrannými vrstvami  
Fig. 3. Polarization diagram of the cathode protection combination with protection layers



Obr. 4. Katódová ochrana potrubí v zemi obetovanou elektródou  
Fig. 4. Cathodic protection of underground pipelines by the electrode

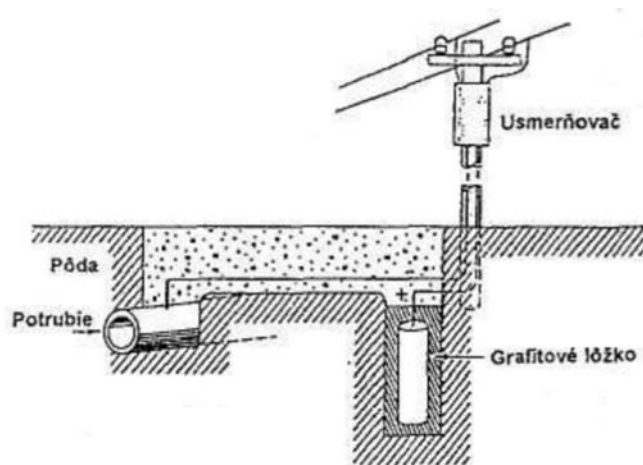
Ak je chránený kov pripojený k zápornému pólu zdroja jednosmerného prúdu, stane sa katódou, a kladný pól zdroja je spojený s pomocnou anódou umiestnenou do korózneho prostredia, hovoríme o tzv. katódovej ochrane vonkajším zdrojom prúdu. Schéma pripojenia je na obrázku č. 5.

Medzi týmito spôsobmi ochrany nie je zásadný rozdiel, lebo pre dosiahnutie ochrany má význam elektrický prúd, a to bez ohľadu nato ako vznikol.

### Záver

V každom prípade sa aktívna protikorózna ochrana v praxi osvedčila, svedčí o tom najmä skutočnosť, že plynovodné potrubia, hlavne medzištátne plynovody, ktoré boli vybudované pred viac ako tromi desaťročiami sú schopné vykonávať svoju funkciu dodnes. Životnosť základných prostriedkov sa teda aktívnou ochranou účinne

predlžuje, čo prináša nemalé ekonomické úspory pre prevádzkovateľov potrubí, ktoré v konečnom dôsledku pociťuje i spotrebiteľ.



Obr. 5. Katódová ochrana potrubí v zemi vonkajším zdrojom prúdu  
Fig. 5. Cathodic protection of underground pipeline by outside power supply

#### Literatúra - References

- [1] Polák, J.: Katodická protikorozióнная ochrana a způsoby snižování koroze bludnými proudy., Praha, Chemoprojekt Praha 1992.
- [2] Liptáková, T., Šestina, I.: Základy korózie a ochrany kovov v plynárenstve., Žilina, Žilinská univerzita 1997, ISBN 80-7100-433-2.
- [3] Applegate, L., M.: Cathodic Protection, New York, McGraw - Hill Book Company Inc. 1990.
- [4] Baeckmann, von W., Schwenk, W.: Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes., Weinheim, Verlag Chemie GmbH 1980.
- [5] Časopisy Slovgas.