

Bolla Csaba

KORRÓZIÓ ÉS KORRÓZIÓVÉDELEM

Kiadói tanács

Dr. Benedek József egyetemi tanár (Kolozsvár)
Dr. Gábor Csilla egyetemi tanár (Kolozsvár)
Dr. Rostás Zoltán egyetemi tanár (Bukarest)

EGYETEMI JEGYZETEK



Megjelent a Szülőföld Alap támogatásával

Bolla Csaba

Korrózió és korrózióvédelem



EGYETEMI MŰHELY KIADÓ
Bolyai Társaság – Kolozsvár
2009

A jegyzet elkészítését a Szülőföld Alap 4694/2008. nyilvántartási számú programja támogatta.

© Bolla Csaba; Bolyai Társaság, 2009.

Lektorálta: dr. Paizs Csaba egyetemi docens

Szaknyelvi lektorálás: dr. Majdik Kornélia egyetemi docens

Kiadja az Egyetemi Műhely Kiadó – Bolyai Társaság, Kolozsvár

Felelős kiadó: Szőcs Krisztina

Korrektúra: András Zselyke

Borítóterv: Makkai Bence

Az ábrákat készítette: Bolla Csaba

Nyomta az A&M Graphis, Kolozsvár

ISBN 978-973-88869-3-3

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

BOLLA CAROL-CSABA

Korrózió és korrózióvédelem / Bolla Csaba. - Cluj-Napoca : Egyetemi Műhely Kiadó, 2009

Bibliogr.

ISBN 978-973-88869-3-3

Tartalomjegyzék

BEVEZETŐ	7
1. KORRÓZIÓS FOLYAMATOK	11
1.1. A KORRÓZIÓ MEGHATÁROZÁSA ÉS MÉRŐSZÁMAI	11
1.2. A KORRÓZIÓ MEGJELENÉSI FORMÁI	16
1.2.1. Az egyenletes korrózió	19
1.2.2. Galvánkorrózió	21
1.2.3. Hasadékoskorrózió (réskorrózió)	24
1.2.4. Pontkorrózió (lyukkorrózió, pitting)	26
1.2.5. Környezet által indukált repedés	28
1.2.6. Kristályközi (intergranurális) korrózió	34
1.2.7. Ötvöztelenítés (szétötvöződés)	36
1.2.8. Eróziós és kavitációs korrózió	37
1.2.9. Mikrobiológiai korrózió	39
1.2.10. Talajkorrózió	40
1.3. A KORRÓZIÓS FOLYAMATOK TERMODINAMIKÁJA	41
1.4. POURBAIX-DIAGRAMOK	44
1.4.1. A víz Pourbaix-diagramja	45
1.4.2. Az alumínium Pourbaix-diagramja	46
1.4.3. A vas Pourbaix-diagramja	48
1.5. A KORRÓZIÓS FOLYAMATOK KINETIKÁJA	51
1.5.1. Korróziós diagramok	51
1.5.2. A csereáram-sűrűség hatása a korróziós sebességre	53
1.5.3. Oxidálószer hatása a korróziós sebességre	54
1.5.4. A diffúziós gátlás hatása a korróziósebességre	55
1.6. A PASSZIVÁLÓDÁS	59
1.6.1. A passzív állapot kialakulása	59
1.6.2. Az oxidálószer koncentrációjának hatása a passzív állapot kialakulására	63
1.6.3. A keverés hatása a passzív rétegre	65
1.6.4. A passzív réteg szerkezete	67
2. A KORRÓZIÓ ELLENI VÉDELEM	69
2.1. A KORRÓZIÓ ELLENI VÉDELEM MÓDSZEREI	69
2.2. A KORRÓZIÓ MEGELŐZÉSE	69
2.2.1. Korrózióálló anyagok – fémötvözetek	69
2.2.1.1. Az ötvözők hatása a korrózióállóságra	69
2.2.1.2. A katódos folyamatok fékezése	75
2.2.1.3. Az anódos folyamatok fékezése	75

2.2.1.4. A vas ötvözetei	77
2.2.1.4.1. Korrózióálló acélok	78
2.2.1.4.2. Hőálló acélok.....	80
2.2.1.4.3. Korrózióálló öntöttvasak	82
2.2.1.5. Korrózióálló alumíniumötvözetek.....	82
2.2.2. Inhibitorok használata	85
2.3. AKTÍV VÉDŐELJÁRÁSOK.....	89
2.3.1. A katódos védelem	90
2.3.1.1. A katódos védelem alapelvei.....	90
2.3.1.2. Katódos védelem külső áramforrás segítségével.....	93
2.3.1.3. Katódos védelem védő anód segítségével (autónom védelem)	95
2.3.1.4. A kóboráram okozta korrózió.....	97
2.3.2. Anódos védelem	99
2.4. PASSZÍV VÉDŐELJÁRÁSOK	101
2.4.1. Teljesen záró bevonatok.....	101
2.4.1.1. Tűzzománcbevonatok.....	101
2.4.1.2. Gumi- és műanyagbevonatok.....	105
2.4.2. Nem teljesen záró bevonatok.....	107
2.4.2.1. Festékek és lakkok.....	107
2.4.2.2. Kémiai, illetve elektrokémiai felületkezelés	110
2.4.3. Fémbevonatok	111
2.4.3.1. Mechanikus fémbevonatok (plattírozás)	112
2.4.3.2. Termikus fémbevonatok.....	112
2.4.3.3. Kémiai úton előállított fémbevonatok	113
2.4.3.4. Elektrokémiai úton előállított fémbevonatok (galvanizálás).....	114
AJÁNLOTT SZAKIRODALOM.....	119
REZUMAT.....	121
ABSTRACT	123

Bevezető

A jegyzet a Babeş-Bolyai Tudományegyetem magyar tagozatos hallgatói számára készült. A felsőoktatás átszervezése eredményeként lehetővé vált a vegyészmérnöki szak magyar nyelvű megindítása. Ezen a szakon a tanterv kötelező formában írja elő a korróziós alapismeretek oktatását. A jegyzet célja elsődlegesen ezen igény kielégítése. Ugyanakkor haszonnal forgathatják mindazok, akik a korrózió megjelenési formáiról, illetve a korrózió elleni védekezés módozatairól szeretnének tájékozódni.

A jegyzet szintje feltételezi, hogy az olvasó rendelkezik egyetemi szintű elektrokémiai, illetve fizikai-kémiai ismeretekkel, és legalább középfokú matematikai ismeretekkel. A matematikai eszközök használatát igyekeztem a minimálisra szorítani, a levezetések helyett inkább a világos fizikai kép kifejtésére helyeztem a hangsúlyt, áttekinthető diagramokba foglalva össze egy-egy probléma fő elemeit.

A könyvben használt mértékegységek és jelölések nagyrészt a IUPAC által javasoltak, ettől eltérő mértékegységet csak az áramsűrűség esetében használtam, igazodva az általánosan elfogadott mA/cm²-hez.

A szakirodalom feldolgozása során problémát jelentett, hogy egyes szakkifejezéseknek még nincs általánosan elfogadott magyar változata, ezért javaslatokat teszek egyes fogalmak magyar nyelvű változatára.

A könyv megírásához hozzájárult az a tapasztalat, amit az előadások és főleg a gyakorlati foglalkozások során, immár két évtized alatt, gyűjtöttem.

A jegyzet oktatói célt szolgál, eredményessé csak abban az esetben válik, ha a hallgatók számára nyújt használható ismereteket. Ezért kérem, hogy az észrevételeket és megjegyzéseket juttassák el hozzám.

Köszönettel tartozom a Bolyai Társaság által működtetett Egyetemi Műhely Kiadónak a könyv megjelentetéséért, valamint a Szülőföld Alapnak a könyv kiadásához nyújtott támogatásáért. Ugyanitt köszönöm meg Ferencz Emília egyetemi hallgató közreműködését is.

Kolozsvár, 2009 tavasza

Bolla Csaba



1. Korróziós folyamatok

1.1. A korrózió meghatározása és mérőszámai

A korrózió fogalmával gyakran találkozunk a mindennapokban, néhány példa ezek közül: aránylag új autók lemezein jelenhet meg a rozsda, a háztartási, illetve kerti gépeknél is előfordul a külső rozsda, továbbá vízmelegítők szivárgása és különböző főzőedények „foltosodása” is a korrózió tulajdonítható. Nagymértékben küzdenek a korrózió ellen főleg az autógyártók – évente több millió dollárt fordítva erre a célra. Rozsdamentes acélból készült főzőedényekkel és belülről tűzzománcbevonattal ellátott vízmelegítőkkel próbálják megelőzni a korrózió kialakulását. A régi öntöttvas- és réz-csővezetékrendszereket műanyaggal helyettesítették, amely névlegesen korrózióálló. A kőolajipar is korróziós gondokkal küzd, mivel a kőolaj kénhidrogént tartalmaz, melyben a sav, H^+ , és a szulfid, S^{2-} magas hőmérsékleten gyorsítják a korróziót. A hidak, felüljárók és más köztéri szerkezetek korrózió gyorsította rongálódása is aggasztó. A korrózió gazdasági költségei nyilvánvalóan óriásiak, például az Egyesült Államokban évente 8 és 126 milliárd \$ közti értékre becsülik. A korróziós költségek alakulását Japánban az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: Korróziós költségek Japánban

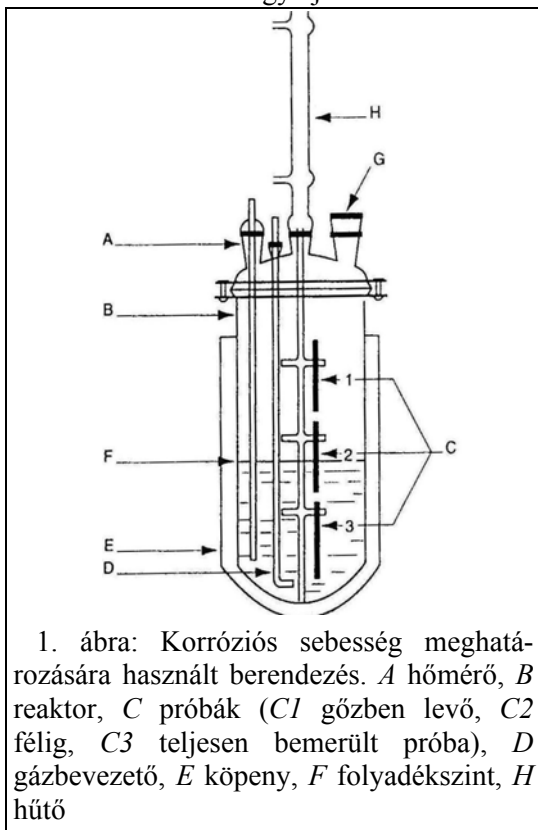
Korróziós költségek alakulása Japánban					
Megelőző módszerek és tevékenységek	Költség Mrd ¥/év		A teljes költség %-ban		Növekmény 97/75
	1975	1997	1975	1997	
Festés	1595	2299	62.50	58.40	1.44
Felületkezelés	647	1013	25.40	25.70	1.57
Korrózióálló anyagok	238	443	9.40	11.30	1.86
Korróziógátló kenőolaj	15	63	0.60	1.60	4.07
Inhibitor	16	44	0.60	1.10	2.79
Katódos védelem	15	21	0.80	0.60	1.38
Kutatás – fejlesztés	21	41	0.80	1.10	1.94
Korróziós felügyelet	0	9	0.00	0.20	
Összesen	2550	3937	100	100	1.54

A korrózió a fém vagy ötvözet és a környezete közti kémiai reakciók romboló következménye. A fématomok a természetben ásványok formájában fordulnak elő. A fémek előállítása az ásványaikból energiát igényel. Az ásvány, illetve a belőle kitermelt fém korróziós terméke a kémiai összetételt illetően hasonló vagy éppen azonos. Ezért a korróziót a fémgyártás fordítottjának is nevezik.

A korróziós mérnöki munka célja a megelőzés újabb módszereinek a kidolgozása, illetve a már meglévő módszerek hatékonyabb alkalmazása.

Korrózió szűkebb értelemben a fémek és ötvözetek elektrokémiai folyamat révén bekövetkező tönkremenetelét értjük, közönséges vagy attól kissé különböző hőmérsékleten.

Tágabb értelemben korrózióknak lehet tekinteni a fémek magas hőmérsékleten, különböző gázok (O_2 , S-tartalmú gázok) hatására, bekövetkező direkt oxidációját. Ez a folyamat nem elektrokémiai jellegű, ezért általában külön tárgyalják.



A szorosabb értelemben vett korrózió során a fém egy elektrolit-oldattal kerül érintkezésbe, és felületén a szennyeződések vagy egyenlőtlenségek hatására lokális galvánelemek alakulnak ki, amelyekben az anód a korrodálódó fém. A galvánelemben jelentkező áramerősséget végső soron fel lehet használni a korróziós folyamat sebességének jellemzésére. A gyakorlatban viszont a korróziós sebességet a korrózió következtében bekövetkező tömegvesztéshez kapcsolódva adják meg. A tömegcsökkenés meghatározása szabványo-

sított körülmények között egy speciális reaktorban történik (1. ábra).

A feltárási kísérleteket végezhetik laboratóriumban vagy a működésben levő berendezésekben. A laboratóriumi kísérletek jóval rugalmasabbak és kevésbé drágák. Az előzetes laboratóriumi vizsgálatok gyakran szükségesek a minőségi tervezéshez.

A mintaszelvények finomlemezből vagy szabványlemezből készülnek. Az előállítás legolcsóbb módszerei az átfúrás, hajlítás vagy réselés.

Az ötvözetek felületének koptatását karbidokkal vagy gyémántpapírokkal végzik, amely nem igényel komolyabb felszerelést. A koptatást/csiszolást általában nedvesen végzik egyre finomabb papírokon, elkerülve a hevítést, amely kohászati változásokat okozna a szelvényekben. Minden lépésnél tiszta csiszolópapírt kell használni. A felaprózott acéllal történő maratás vasszennyeződéseket hagy maga után, és nem alkalmas színes ötvözetek kezelésére.

A gyártás és a felület előkészítése után a szelvényeket lemérik, utána korrozív környezetnek kitéve, a korróziós termékektől megtisztítva újból lemérik, meghatározva a súlyvesztést. Minden korróziós terméket és idegen anyagot eltávolítanak a szelvény felületéről, mielőtt a végső súlyát megméri. A tisztítás mechanikai és kémiai lehet, de gyakran mindkettő. A gyakrabban használt tisztítószerkeket a 2. táblázat mutatja be.

2. táblázat: Korróziós próbák tisztítószerkei

Anyag	Tisztítószer	Idő	Hőfok
Alumínium ötvözetek	70 % HNO ₃ -oldat	2–3 perc	szoba
	2 % CrO ₃ – 5 % H ₃ PO ₄ -oldat	10 perc	80–85 C°
Réz és ötvözetek	15-20 % HCl oldat	2–3 perc	szoba
	5-10 % H ₂ SO ₄ oldat		
Ólom és ötvözetek	1 % ecetsav oldat	10 perc	forró
	5 % CH ₃ COONH ₄ oldat	5 perc	
Vas és acél	80 g/L NaOH– 50 g/L mannitol– és 0.62 g/L hidrazinszulfát-oldat	30 perc, kitisztulásig	forró
	20 % NaOH és 200g/L cinkpor	5 perc	forró
	cc. HCl, 50 g/L SnCl ₂ , 20 g/L SbCl ₃	kitisztulásig	hideg
Nikkel és ötvözetek	15-20 % HCl-oldat	kitisztulásig	szoba
	10 % H ₂ SO ₄ -oldat	kitisztulásig	szoba

Ideális esetben a tisztítási művelet csak a tapadó korróziós termékeket távolítja el, az alatta fekvő fémszelvényt nem támadja meg, de ez ritkán

valósítható meg. Ehelyett fokozatos fémveszteség lép fel a folyamat során a korróziós termékek gyors eltávolítása után is, ahogy ez a 2. ábrán látható.

Amennyiben a tisztítási műveletet a B pontnál meg lehet állítani, a D-re számított hiba egységes és kismértékű lesz.

A próbatesteket utókezelik a korróziós termékek eltávolítása céljából, majd mérlegelve meghatározzák a tömegcsökkenést.



2. ábra: Tömegcsökkenés meghatározása

A felületre és időegységre vonatkoztatott tömegcsökkenést tekintik a folyamat sebességének, és v_m -mel (v_{korr} -ral) jelölik, mértékegysége mg/m^2h , de inkább $g/m^2év$ egységekben mérik. Szemléletesebb az úgynevezett lineáris korróziós sebesség (v_{lin}) megadása, ami azt mutatja meg, hogy milyen mértékben csökken egy próba vastagsága. Ezt általában $mm/év$ egységekben adják meg. A kétféleképpen megadott sebesség között összefüggés teremthető. Ha a korróziós sebességet $g/m^2év$ egységekben adják meg, akkor

$$v_{lin} = \frac{v_{korr}}{\rho} 10^{-3} \text{ (mm/év), ahol } \rho \text{ a fém sűrűsége (g/cm}^3\text{).}$$

3. táblázat: A korróziós sebesség és a korróziós minőség kapcsolata

Minőség	extra	kitűnő	jó	megfelelő	gyenge	nem ellenálló
v_{lin} (mm/év)	< 0,025	0,025–0,1	0,1–0,5	0,5–1	1–5	> 5
$1/v_{lin}$ (év/mm)	> 30	10–30	3–10	1–3	0,3–1	< 0,3

A lineáris korróziós sebesség alapján szokták a korrózióállóságot megadni. A korrózióállóságot meg lehet adni a lineáris sebesség reciprokjaként is, vagyis hogy hány év szükséges 1 mm rétegcsökkenéshez (lásd 3. táblázat).

Természetesen ezek a skálák szubjektívek és az ellenállóság értékelésekor szem előtt kell tartani a fémtárgy gazdasági értékét is. Így például olcsó, nagy keresztmetszetű öntöttvas tárgyak esetén még az 5 mm/év feletti korrózióállóság is elfogadható, míg drága ötvözetek esetében az évi 0,1–0,5 mm-es fogyás is elfogadhatatlannak számít.

A technikában többféle egységet használnak a korróziós sebesség mérésére. Az USA-ban és az angolszász országokban az MPY (mils/év) egység az elterjedt (1 mils = 10^{-3} inch). Meghatározása a következő képlettel történik:

$$MPY = \frac{534W}{\rho AT},$$

ahol W a súlyvesztés mg-ban, ρ a sűrűség g/cm^3 -ben, A a felület inch^2 -ben és T az idő órákban kifejezve. A metrikus rendszert használó országokban a használt egységek MDD ($\text{mg/dm}^2 \cdot \text{nap}$) vagy pedig a már említett MMPY (mm/év) és mások. Átalakítási kulcsok:

$$1 \text{ MPY} = 1.44 \text{ MDD}/\rho, \quad \text{illetve} \quad 1 \text{ MPY} = 0.0254 \text{ MMPY}.$$

Magas és alacsony korróziósebességek esetében a legmegbízhatóbbnak a mm/év, illetve a $\mu\text{m/év}$ egységek bizonyultak. A számítási képletek:

$$MMPY = \frac{87.6W}{\rho AT} \quad \text{és} \quad \mu\text{MPY} = \frac{87600W}{\rho AT}$$

ahol az A értéke cm^2 -ben van megadva, a többi mértékegység változatlan.

A hagyományos súlyvesztéssel történő mérések több napot is igényelnek, ezért más módszereket is kidolgoztak a korróziós sebesség meghatározására. Ilyenek például az elektromos ellenállás mérésén alapuló, illetve a polarizációs módszerek.

Egy vezető elektromos ellenállását a következő összefüggés adja meg:

$$R = \frac{\rho l}{S}$$

ahol ρ a vezető fajlagos ellenállása, l a hosszúsága, és S a vezető keresztmetszete. A korrózió következtében csökken a felület nagysága, ezért nő a fémszál ellenállása, s ezt a korróziósebesség megbecsülésére használják. Egyenletes keresztmetszet-csökkenést mérnek a tömegcsökkenés helyett. A korróziósebességet az ellenállás idő függvényében ábrázolt görbéjének a meredekségéből számolják ki. Ilyen módszerrel csak az egyenletes korrózió mérhető, a pontkorrózióknak vagy más helyi korrózióknak nincs megfelelő hatása a területi keresztmetszetre és a próba ellenállására.

Előnyös a korróziósebességek polarizációs módszerekkel történő meghatározása, mivel gyors, általában csak néhány perc szükséges a korróziósebesség polarizációs ellenállással történő meghatározására. A polarizációs mérések többször megismételhetők, ezért alkalmasak az egymást követő korróziósebességek mérésére ugyanazon elektródon.

1.2. A korrózió megjelenési formái

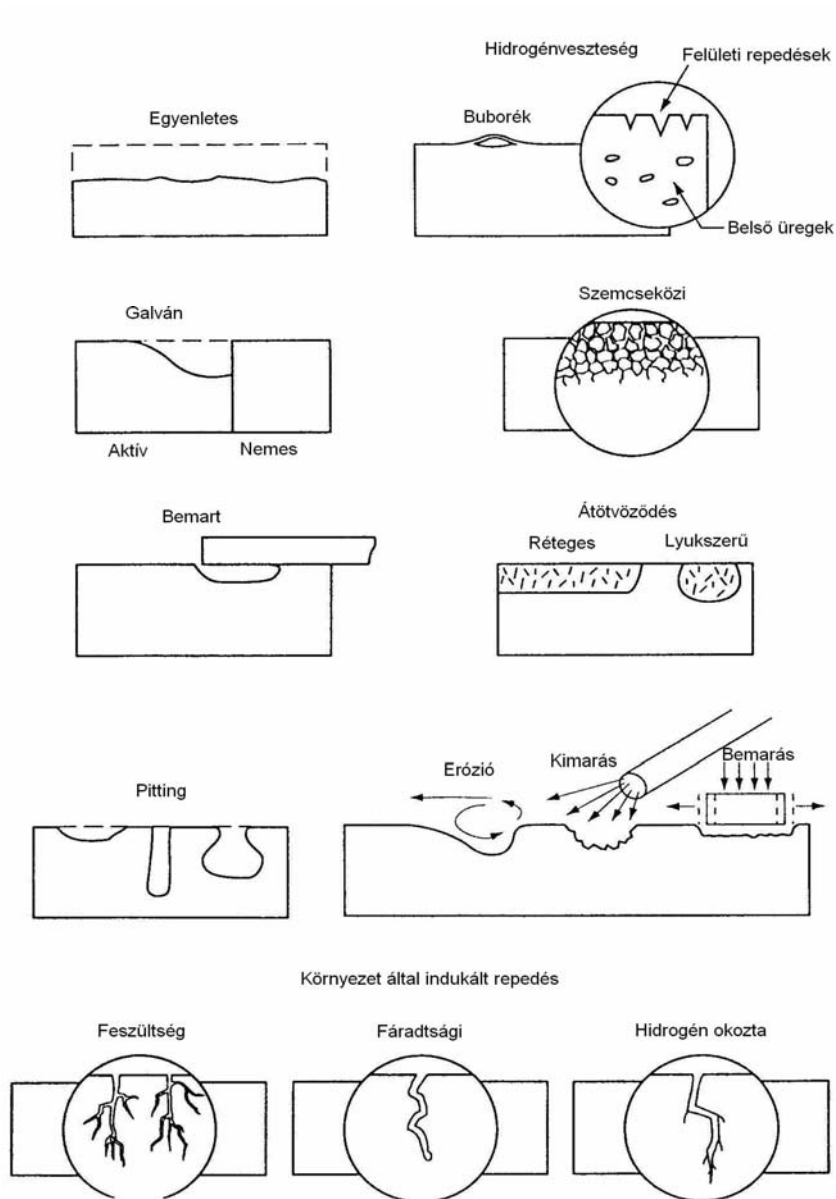
A korrózió jeleit leggyakrabban a használati tárgy, berendezés vagy szerkezeti anyag felületi elváltozása alapján észleljük. A felületen észlelt eloszlás alapján megkülönböztetünk egyenletes és helyi, a felület kisebb részére korlátozódó korróziót.

Csoportosíthatjuk a korróziót a támadó (korrodáló) közeg fajtája szerint is. Ez alapján beszélhetünk gázkorrózióról (pl. légköri, füstgáz okozta korrózió), illetve folyadékorrózióról (oldat, olvadék által okozott korrózió).

Létezik mechanikai hatások által előidézett korrózió is, mint amilyen a feszültségkorrózió, a korróziós kifáradás, illetve az eróziós és kavitációs korrózió. A feszültségkorrózió annak következtében áll elő, hogy tartós mechanikai feszültség hatása alatt a fémek a korrozív közegben rövidebb idő alatt mennek tönkre, mint feszültségmentes körülmények között. A feszültségkorróziót a mechanikai igénybevétel és a korrózió együttesen idézi elő. A korróziós kifáradás akkor jelentkezik, ha tartószerkezeteket periodikus mechanikai igénybevételnek tesznek ki. Ciklikus igénybevétel esetén az anyag felkeményedik, a felület érdesedik, a felületen több az aktív centrum, ezért korrozív közeg jelenléte esetén nagyobb az oldódási sebesség. A kifáradás hamarabb következik be abban az esetben, mikor korrozív közeg van jelen, mint a közeg jelenléte nélkül. Eróziós korrózióról akkor beszélünk, amikor a fém tönkremenetelét elsősorban a korrozív közeg és a fém egymáshoz képest bekövetkező elmozdulása, azaz a folyadék áramlása okozza. Fokozottan lép fel olyan helyeken, ahol a folyadék áramlása turbulenssé válik (csőszűkületek, áramlási irányváltás). Kavitációs korróziót nagy sebességgel áramló, meleg hűtővízrendszerekben tapasztalunk. Szűkületknél az áramlási sebességnövekedés, illetve az ezzel járó nyomáscsökkenés akkora lehet, hogy a meleg fémfelület egyes pontjain gőzbuborék képződhet, más helyeken a buborék megszűnése ütésszerű igénybevétellel jár. Az ezek miatt kialakuló gödrök idővel egyre mélyebbek, nagyobbak lesznek, és kilyukadáshoz vezetnek.

A korrózió változatos formáit, mint például az egyenletes, galván, bemart, pont-, környezet által indukált repedés, hidrogénvesztés, eróziós, szemcsék közötti korróziót a 3. ábra szemlélteti. Az egyenletes korrózió fogyasztja legnagyobb mértékben a fémet. A korrózió helyi formái alattomosabbak és bonyolultabbak. Míg a helyi korrózió nem fogyaszt annyi anyagot, a behatolás és a károsodás gyakran gyorsabban bekövetkezik, mivel jelentősen megváltoztat(hat)ja az érintett szerkezeti anyag mechanikai tulajdonságait.

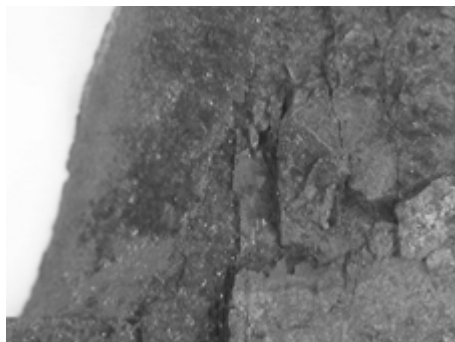
A hidrogénvesztéses korrózió inkább a kohászati feldolgozás eredménye, mintsem korróziós forma, de nagy a jelentősége és gyakorisága.



3. ábra: A korrózió megjelenési formái

1.2.1. Az egyenletes korrózió

A fém egyenletes, szabályos eltávolítása a felületről egy általános korróziós jelenség. Ez a megjelenési forma a legkevésbé veszélyes, ha a korrózió sebessége nem túlságosan nagy, mivel az elhasználódás mértéke (a szerkezeti anyag élettartama) jó közelítéssel megbecsülhető.



4. ábra: Egyenletes korrózió

Egyenletes korróziónál a korrozív környezet bejut a fém felületének minden részébe, a fém pedig kohászatiilag, illetve összetétel szempontjából is egyenletes kell, hogy legyen. Az atmoszférikus korrózió az egyenletes korrózió legelterjedtebb példája.

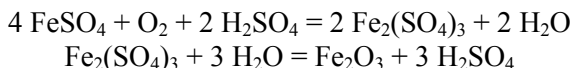
A fémek atmoszférikus korróziós igénybevételének szempontjából ipari, városi, vidéki, mezői, erdei, tengeri, tropikus és sivatagi atmoszférát különböztetünk meg.

Az atmoszférikus korrózió mindig egy vékony, sokszor szabad szemmel nem is látható nedvességrétegben megy végbe. Nedvesség távollétében gyakorlatilag megszűnik. Éppen ezért a károsodás elsősorban a relatív nedvességtartalom függvénye. Létezik egy kritikus nedvességtartalom, amely alatt a korrózió mértéke általában kicsi, fölötté viszont a károsodás mértéke rohamosan nő a nedvességtartalom növekedésével. Ez a kritikus érték legtöbbször 50–70 % relatív nedvesség körül van. Ennek oka, hogy a fémek felületén gyakran higroszkópos anyagok találhatók, emiatt már jóval a 100 % relatív nedvességtartalom alatt is állandó folyadékréteg van a felületükön.

A tiszta felületű (oxid-, illetve zsírmentes) fémeken az adszorbeált nedvesség még 90 % relatív nedvesség esetén sem több mint két molekulányi, 60 % relatív nedvességnél viszont már csak egy molekulányi vastag. Azonban már igen kis mennyiségű higroszkópos anyag jelenléte

erőteljesen megváltoztatja a viszonyokat. Pl. 10^{-7} g/cm² KOH 80 % relatív nedvesség esetén már 25 molekulányi nedvességréteget hoz létre.

Az atmoszferikus korrózió mértéke nem az egyes időszakok átlagos nedvességtartalmától függ, hanem attól hogy a kérdéses időszak alatt hányszor volt eső, harmatképződés. A higroszkópos anyagok miatt igen lényeges a levegő szennyezettsége, főként az ipari és városi atmoszférában előforduló kén-dioxid, hidrogénszulfid, ammónia és nitrogénoxidok miatt. A kén-dioxidot a levegő oxigénje a fémfelület katalitikus hatása segítségével kén-trioxiddá oxidálja, ez pedig a víz jelenlétében higroszkópos kénsavvá alakul, ezáltal 2-es pH-jú oldatok is létezhetnek a felületen, amelyekben már a hidrogéndepolarizáció is végbemehet. Korróziós termékként fémszulfátok keletkezhetnek, melyek többsége szintén nedvszívó. Különösen veszélyes a vas(II)szulfát, mert ez oxigén jelenlétében tovább oxidálódik és kénsavat termel:



Ennek következtében a korrózió gyorsan halad előre.

A károsodás szempontjából nem közömbös, hogy milyen hosszú ideig nedves a felület. A szélmozgásnak kitett felületek gyorsabban száradnak, kisebb a korróziójuk. A felületen képződő korróziós termékek kisebb-nagyobb védőhatást fejthetnek ki, ezért a kezdetben gyors korrózió sebessége időben állandósulhat. Ezt bizonyítják a 4. táblázat adatai is.

4. táblázat: Néhány fém és ötvözet atmoszferikus korróziójának sebessége ($\mu\text{m}/\text{év}$)

Fém	Atmoszféra					
	Városi		Tengeri		Falusi	
	Időtartam (év)					
Al	0,81	0,74	0,68	0,63	0,03	0,08
Cu	1,20	1,38	1,31	1,26	0,58	0,43
Ni	3,22	3,64	0,10	0,15	0,15	0,23
Monel	1,35	1,58	0,18	0,15	0,13	0,18
Pb	0,43	0,38	0,41	0,53	0,48	0,33
Acél	12,1	10,08				

A levegőben lévő szállópor is fontos az atmoszferikus korrózió szempontjából. Vannak porok, melyek már önmagukban is korrozív tulajdonságúak, mint amilyen a NaCl, vagy az $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Tengerpartok

közelében a víztől több km távolságra is megtalálható a finom eloszlású ködben a korróziót gyorsító nátrium-klorid.

Az atmoszferikus korrózió elleni védelem lehet viszonylag állandó jellegű, illetve a szállítás, tárolás közbeni védelmet biztosító átmeneti jellegű. Állandó jellegű védelemben elsősorban az alábbi módszereket alkalmazzák:

- megfelelő korrózióálló szerkezeti anyag kiválasztása. Az acél atmoszferikus károsodásának sebességét kis mennyiségű réz, nikkelt és króm, a felülethez jól tapadó és védőhatást nyújtó rozsdaréteg képzésével nagymértékben csökkenti. Ez vezetett a viszonylag olcsó, ún. időjárásálló acél kifejlesztéséhez, mely kevés szén, mangán, réz, krómot, nikkelt és mikroötvözőként titánt, vanádiumot vagy nióbbiumot tartalmaz.
- fémes, szerves, illetve szerves bevonatok alkalmazása.

Az átmeneti védelem módszerei az alábbiak:

- a raktározásra szolgáló helyiség relatív nedvességtartalmának 50 % alá (higroszkópos anyagok jelenléte esetén még alacsonyabbra) történő csökkentése. Kisebb terekben ez nedvszívó anyagok (szilikagél) elhelyezésével, nagyobbakban légkondicionálással, fűtéssel biztosítható.
- illékony inhibitorok alkalmazása. Ezeket szilárd állapotban helyezik a zárt, védendő térbe, ahol az anyag szublimál és a fémfelületen adszorbeálódva fejti ki hatását.
- a nedvességet át nem eresztő (Cl⁻ ionmentes) impregnáló papírba való csomagolás (esetleg illékony inhibitorokkal kiegészítve).
- időleges védőbevonatok (átmeneti korrózióvédő anyagok) alkalmazásával. Erre a célra különféle poláros csoportokkal rendelkező zsírokat, olajokat, viaszokat alkalmaznak.

1.2.2. Galvánkorrózió

Amikor két különböző anyagi minőségű fém vagy ötvözet érintkezik egy korrozív elektrolit jelenlétében, az egyikük korrodálódik, míg a másik a korróziótól védett. A fémeket nemes, illetve kevésbé nemes voltak alapján a standardpotenciálok sorrendje szerint osztályozzuk. Galvánkorrózió esetén ez azonban sokszor megtévesztő. A standardpotenciálok ugyanis saját ionjaikkal érintkező és felületi filmektől mentes fémekre vonatkoznak. Mivel korrózió esetén a saját ionok jelenléte elhanyagolható, és felületi filmek képződhetnek, a kontaktkorrózió szempontjából a kérdéses fémeken az adott közegben kialakuló korróziós potenciálok kell

figyelembe venni. Az 5. táblázatban látható egyes fémek és ötvözetek tengervízben érvényes galvánsora.

Minél messzebb vannak a galvánsorban az egyes anyagok, annál erőteljesebb kontaktkorrózió várható közöttük. Az egymás mellett álló fémek közötti galvankorróziós hatás ugyanakkor elhanyagolható. Mivel a korróziós potenciálok a közegtől függően is változnak, különböző közegekben különböző galvánsorok léteznek. A galvánsorok a hőmérséklettől is függnék.

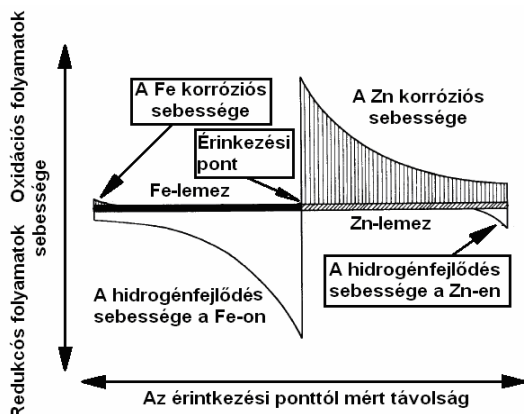
5. táblázat: A fémek és ötvözetek relatív aktivitása

Katódos (nemes) Pt < Au < grafit < Ti < Ag < Zr < inox 304 passzív < Ni passzív < Monel (Cu-Ni) < bronz < Cu < sárgaréz < Ni aktív < Sn < Pb < inox 304 aktív < öntött vas < szénacél < alumíniumötvözet < Cd < Zn < magnéziumötvözet < Mg *Anódos (aktív)*

A kontaktkorróziós galvánelem polaritása egyes esetekben a körülmények megváltozása miatt felcserélődhet. Például desztillált vízben az ón és az ólom a vashoz képest katódosan viselkedik, sok szerves savat tartalmazó közegben (konzervek, gyümölcslevek) azonban a komplexképződési folyamatok miatt a két fém anódossá válik. A króm oxigén-, és oxidálószer-mentes oldatokban a vasnál kevésbé nemes, oxigén jelenlétében azonban a króm passziválódik és a vas/króm galvánelem polaritása megfordul. Megfelelően nagy klorid-ion koncentráció mellett azonban a króm nem passziválódik, és így a standardpotenciáloknak megfelelő sorrend érvényesül. A rozsdamentes acélok oxigéntartalmú oldatokban észlelhető nemes jellege szintén a passzivitásnak köszönhető. Savas és semleges oldatokban a cink az alumíniumhoz képest anódosan viselkedik, lúgos közegben azonban a polaritás megfordul, és a cinkkel való érintkezés növeli az alumínium korrózióját. Közönséges hőmérsékleten a vas/cink elembe a cink az anód. A víz forráspontja közelében ez a polaritás felcserélődik, valószínűleg azért, mert a cink felületén lévő oxidréteg jobb elektromos vezetővé válik, és így a redukciós folyamatok könnyebben végbemennek rajta. Ha viszont a nemesebb fémen keletkező oxidréteg gyakorlatilag meggátolja a katódos folyamatok végbemenetelét, akkor ez kevésbé nemes fémekkel érintkezve nem fejt ki kontaktkorróziós hatást. Így viselkedik például az ólom vizes közegben.

A kontaktkorrózió esetében a galvánelemek áramkörének ellenállása sem közömbös a korrózió szempontjából. Ezt az ellenállást az oldat elektromos vezetése és a felületek egymástól való távolsága szabja meg. A galvankorróziós hatás a két fém érintkezésének helyétől csak egy adott távolságra terjed ki. Az egymástól messze lévő felületrészek korróziója

olyan mértékű, mintha nem is volna érintkezés a két fém között. Így például a réz/vas galván pár kontaktkorróziós „hatótávolsága” csapvízben 0,5 cm körüli, a jobb elektromos vezetőségű tengervízben pedig már több dm.



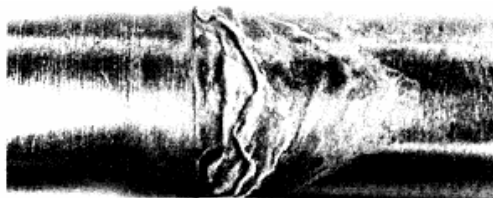
5. ábra: Kontaktkorróziós viszonyok a Zn/Fe pár esetén az érintkezési ponttól mért távolság függvényében

A kontaktkorróziós szempontokat forrasztások esetében is figyelembe kell venni. Az alapfémhez képest katódos jellegű forraszok mindig jobbak, mint az anódos jellegűek. Így például vas és réz forrasztására az ezüst sokkal jobban megfelel, mint a cink. A forrasztás előtt alkalmazott forrasztófolyadék gyakran nedvszívó a klorid-ion tartalma miatt, ezért a forrasztás után alaposan le kell mosni a fémét, ellenkező esetben a forrasztási helyen korróziót elősegítő folyadékfilm marad. Nemcsak különböző fémek, hanem eltérő összetételű ötvözetek között is létrejön a kontaktkorrózió.

A kontaktkorrózió megelőzhető vagy erőteljesen fékezhető a következő szempontok figyelembevételével:

- az adott közegben és hőmérsékleten érvényes galvansorban egymáshoz minél közelebb lévő fémkombinációk alkalmazása
- nagy anód, és kis katódfelületek alkalmazása
- nagyobb (fal)vastagságú anódos fém alkalmazása
- a különböző fémek egymástól való tökéletes, az (elektromos) érintkezést kizáró elszigetelése
- az egyik fémén egy, a másik fémből készült bevonat, vagy mindkét fémén egy harmadik fémből készült bevonat alkalmazása
- szerves, illetve szerves bevonatok alkalmazása
- inhibitorok alkalmazása
- katódos védelem alkalmazása.

1.2.3. Hasadékoskorrózió (réskorrózió)



6. ábra: Réskorrózió

Egy ötvözet korróziója gyakran nagyobb kis térfogatú réseknél, amelyek más anyaggal való érintkezéskor keletkeztek. A második anyag lehet ugyanaz az anyag, vagy pedig egy másik ötvözet része, egy iszaplerakódás, homok vagy más oldhatatlan szilárd anyag, illetve nemfémes tömítés. Ilyen a folyadékoknak a fémre felhúzó menizkusznál fellépő korrózió is. Ha különböző ötvözetek hasadéka kialakult, vagy a korróziós lerakódás vezetőképes (magnetit vagy grafit), a hasadékos korrózió galváneffektusokkal egészül ki. A hasadékon belüli korróziót a vízben visszatartott levegő is okozhatja. A réskorrózió jellemzője, hogy a fémek viszonylag vékony, stagnáló folyadékkal érintkeznek, melynek kicserélődésére nincs mód, és a kis keresztmetszet miatt a diffúzió meglehetősen lassú. Ilyen folyadékrétegek fordulhatnak elő még porózus hegesztéseknél, szelepüléseknél, szegecseknél, lyukaknál, repedéseknél, revertegek alatt. A „rés” fogalmát tehát meglehetősen tágan kell értelmezni. Többé-kevésbé a legtöbb fém hajlamos réskorrózióra.

Ha a rés nagyon kicsi, a folyadék nem hatol be, így nem alakul ki a folyamat. Nagy rések esetén a keresztmetszet már olyan nagy, hogy nem gátolja a diffúziót, és a különleges károsodás ezért marad el. A réskorrózió nagy károkat okoz, mert viszonylag kis mennyiségű fém tönkremenetele esetén is a károsodás lokalizált jellege miatt a szerkezeti elemek átlyukadását, mechanikai meggyengülését, az illeszkedések meglazulását, a védőbevonatok leválását idézi elő.

Ha egy edényben rés van, akkor a folyadékkal való feltöltéskor az oxigénellátás egyenletes, megegyezik az oldat főtömegével érintkező felületével. A résben azonban gyorsan elhasználódik az oxigén, és mivel utánpótlása a szűk réskeresztmetszet miatt rossz, differenciális szellőzésű cella jön létre, melynek katódja a szabad felület, anódja pedig a résben lévő felület, vagyis nagy katód-, és kis anódfelület esete valósul meg. Az igazi veszélyt az oxigénnel való eltérő ellátottság indirekt hatása okozza. Ez két jelenségben nyilvánul meg:

- mivel a katódfolyamat nagyrészt a szabad felületen megy végbe, hidroxid-ionok keletkeznek. A résben viszont a fémoldódás miatt

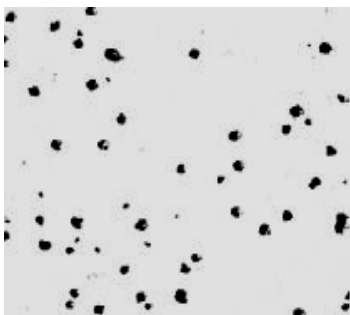
jelentősen megnövekszik a fémion-koncentráció és hidrolízis következik be. A hidrogénionok keletkezése miatt az oldat helyileg megsavanyodik. Emiatt egyébként semleges oldat esetén mértek már 3,5-ös p értéket is a résben. A résbeli oldat megsavanyodása jelentősen megnöveli a fém helyi korrózióját, és egyúttal gátolja az esetleges passzíválódást.

- a résbeli oldatban a fokozott korrózió miatt felhalmozódnak a kationok. Az elektroneutralitás fenntartására anionok vándorlása indul meg a rés felé, és egy idő után ezek felszaporodnak az ottani oldatban. Ha ezek serkentik a fémoldódást, illetve gátolják a passzíválódást, akkor jelentősen fokozzák a fém korrózióját. A klorid-ionok esetében a felhalmozódásuk a résben 3–10-szeres. Az intenzív réskorróziót azonban az oldat helyi megsavanyodása már önmagában kiváltja.

Ahhoz, hogy a fentiekben leírt módon kialakuló réskorróziós lokálebenen nagy áramok alakulhassanak ki, néhány órától akár több hónapig tartó indukciós periódus szükséges. A résben tehát egy idő után agresszív, nagy sűrűségű, viszkózus, savanyú és esetleg agresszív anionokat nagy koncentrációban tartalmazó oldat jön létre. A folyamat autokatalitikus jellegű, minél intenzívebb a résbeli fém anódos korróziója, annál agresszívebb a benne lévő oldat. A résből is történik diffúzió az oldat belsejébe, ez természetesen az agresszivitás fennmaradása ellen hat. Idővel stacionárius állapot alakulhat ki. A rozsdamentes acélok hasadékos korróziója levegővel kevert sóoldatokban széles körben ismert. A rozsdamentes acél fő összetevőinek (Fe, Cr és Ni) korróziós termékei a hasadéokban összegyűlnek, és savas klorid-oldatok alakulnak ki, amelyekben a korrózió sebessége nagyon nagy.

A réskorrózió megelőzésére a következő módszerek használatosak:

- megfelelő tervezés. A tartályokat teljesen kiüríthetőre kell tervezni
- hosszabb idejű tároláskor, leálláskor, az esetleges nedves burkolatokat el kell távolítani
- nedvességet nem adszorbeáló tömítéseket (teflont) kell használni
- ellenőrizni kell a hegesztések porusmentességét
- a hegesztést előnyben kell részesíteni a forrasztással és a csavarkötéssel szemben
- a veszélyes helyeken a réskorrózióknak jól ellenálló ötvözeteket kell alkalmazni. Acél esetén jó hatású lehet a Mo, Ni, Cr és Pd-mal való ötvözés
- megfelelő inhibitorok is alkalmazhatók
- a katódos védelem is célravezető lehet.

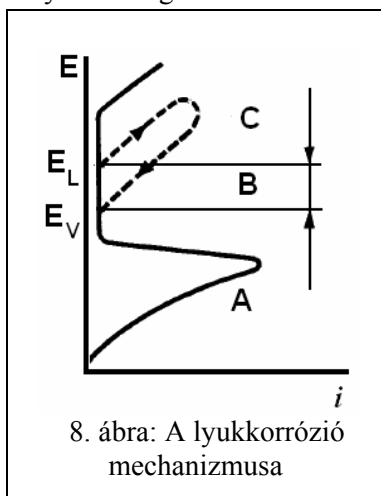


7. ábra: Lyukkorrózió

1.2.4. Pontkorrózió (lyukkorrózió, pitting)

Másként ellenálló felületeken történő helyi támadás pontkorróziót okoz. A gödrök lehetnek mélyek, laposak vagy alávésettek. A pittingek elsősorban vason, magnéziumon, rézen, ónon, titánon, cinken, cirkóniumon, illetve ötvözeteiken jönnek létre, és általában passzív állapotban alakulnak ki. A

lyukkorrózió csak egyes, lyukkorrózióra hajlamosító közegekben jön létre, ezek a klorid-, bromid- és jodid-ionokat tartalmazó oldatok. Azonos koncentráció esetén a lyukkorróziós veszély a felsorolás sorrendjében csökken. Erősen savas közegben hidrogénfejlődés közben játszódik le. Erősen lúgos közegben nincs pittingesedés. A lyukak átmérője általában kisebb, mint a mélységük. A lyukkorrózió, a réskorrózióhoz hasonlóan, a folyamat megindulását követően autokatalitikussá válik.



8. ábra: A lyukkorrózió mechanizmusa

Az 8. ábrán egy passzivitásra utaló polarizációs görbét láthattunk. Ha az oldat a passzivitás szempontjából agresszív ionokat (pl. Cl^- -iont), akkor az áram növekedése (azaz a transzpasszív szakasz kezdete) kevésbé pozitív potenciálon következik be, mint ezen ionok hiányában. Az áramerősség megnövekedését a lyukak keletkezése és az ezzel kapcsolatos anódos oldódás okozza. A pittingek tehát egy adott potenciálnál, a kritikus pittingpotenciálnál (E_L) pozitívabb potenciálon keletkeznek. Ha a már pittingesedő fém visszafelé, azaz negatív irányba

polarizáljuk, akkor a pittingeknek megfelelő áram csak a pittingpotenciálnál negatívabb potenciálon (E_V), az ún. kritikus védőpotenciálon szűnik meg. A két potenciál közötti különbség a lyukakban lévő oldat időben fokozódó agresszivitásával magyarázható. Ilyenformán a pittingképződés szempontjából fontos potenciáltartomány három részre osztható. Az A-val jelzett tartományban nem keletkeznek pittingek, a B tartományban csak a már meglévő pittingek növekednek, a C tartományban pedig új pittingek is keletkeznek.

A fémek és ötvözetek lyukkorrózióra való hajlamát sokan a kritikus pittingpotenciálok alapján ítélik meg. Minél pozitívab az E_L értéke, annál kevésbé hajlamos a fém lyukkorrózióra (6. táblázat).

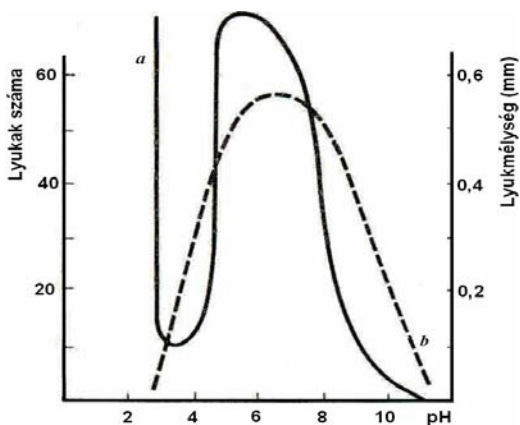
6. táblázat: A pittingpotenciál értéke 0,1 M NaCl oldatban, 25 °C-on

Fém	Al	Inox	Ni	Zr	Cr	Ti
E_L (V)	- 0,37	0,26	0,28	0,46	> 1	> 1

A halogenid-ionok koncentrációjának növelése vagy a hőmérséklet növelése, illetve a pH csökkentése negatívabbá teszi pittingpotenciált. Az agresszív ionok nagyon kis koncentrációinál nincs pittingképződés.

A közönséges acél egyenletes korróziója nagyobb, mint az inoxacélé, a pittingesedésre azonban kevésbé hajlamos. A tiszta krómon csak nagyon kismértékben jelentkezik lyukkorrózió.

A pittingképződés megindulása a passzív réteg helyi letörésével kapcsolatos. A letörés a réteg gyengébb, sérült, oxidálószerrel rosszabbul ellátott helyein következik be, és ebben szerepet játszik az agresszív ionok adszorpciója, lokális felhalmozódása is. A réteg tönkremeneteléhez, a pittingképződés megindulásához indukciós idő szükséges, ez azonban sokszor igen rövid, 30–60 s. A réteg letörésének helyén a fém aktív állapotba kerül, és így a felületen egy aktív-passzív lokálem alakul ki, és megindul a korrózió.



9. ábra: A pittingek számának és mélységének változása a közeg pH-jának függvényében

A lyukak száma vason egy adott potenciálon időben lineárisan nő. A növekedés annál meredekebb, minél nagyobb az agresszív ion koncentrációja. Más megfigyelések szerint elsősorban rozsdamentes

acélokon a pittingek száma időben állandósul. A lyukak száma és mélysége függ a közeg savasságától, a legkedvezőbb pH-tartomány 4–8 között található, ahogy ez a 9. ábrán is megfigyelhető.

Az agresszív ionok lyukkorróziót létrehozó hatását idegen anionok (pl. OH^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}) csökkenthetik azáltal, hogy megakadályozzák a passzív rétegen való adszorpciójukat. Az inhibáló ionoknak háromféle hatásuk van:

- pozitívabbá teszik a kritikus pittingpotenciált,
- növelik a korrózió megindulásához szükséges indukciós időt,
- csökkentik a pittingek számát.

Az inhibáló hatás annál nagyobb, minél nagyobb az illető ionok koncentrációja az agresszív ionokhoz képest.

A lyukkorrózió előfordulási valószínűsége csökkenthető:

- az agresszív ionok koncentrációjának csökkentésével
- a fém és a passzíváló oxigén kötésének erősítésével (acél esetén Cr, illetve Cr és Mo ötvözéssel)
- a fémfelület homogenitásának növelésével (hőkezeléssel, adalékanyagok bevitelével)
- a potenciálnak a kritikus pittingpotenciálnál, illetve a kritikus védőpotenciálnál negatívabb értéken történő tartásával, külső polarizáló áram (katódos védelem) vagy az oxidálószer koncentrációjának helyes megválasztásával
- az oldat passzíváló tulajdonságainak javításával
- inhibitorok alkalmazásával
- lehetőleg alacsony hőmérséklet alkalmazásával.



1.2.5. Környezet által indukált repedés

Ez a korrózió akkor jelentkezik, amikor a húzófeszültségnek kitett fémen a korrózió és a mechanikai feszültség együttes hatására intergranuláris vagy transzgranuláris repedések keletkeznek. A korrózió ezen típusának megjelenésére elsősorban nagy szilárdságú fémek esetén kell számolni.

10. ábra: Környezet által indukált repedés

Normálisan alakítható ötvözetek törékeny repedését egy olyan környezet jelenlétében, amely minimálisan egyenletes korróziót okoz, környezeti indukált repedésnek nevezzük (EIC). Három összefüggő, de különböző típusa van:

a feszültség-korróziós repedés (SCC), a kifáradásrepedés (CFC), illetve a hidrogén-indukált repedés (HIC). A feszültségkorróziós törés a szerkezeti anyagok (mechanikai) feszültség és korróziós közeg együttes hatására bekövetkező tönkremenetele. A két igénybevétel együttes jelenléte egymás hatását fokozza. A károsodást kiváltó feszültség lehet a megmunkálás vagy a hőkezelés, hegesztés következtében visszamaradó belső feszültség, illetve bekövetkezhethet a fémszerkezet szerelése során keletkező külső feszültség (illesztéseknél, csavarkötésnél, szegecsnél) eredményeként. A külső feszültségek esetében a korrózió szempontjából csak a húzófeszültség veszélyes, a nyomófeszültség nem.

A belső feszültségek általában veszélyesebbek, mert megjelenésük váratlan, értékük névlegesen azonos anyagban is eltérő lehet. A károsodáshoz vezető feszültség általában megközelíti az anyag folyáshatárát, a károsodás kialakulásához jelentős indukciós idő szükséges.

A feszültségkorrózió elsősorban a fém vagy ötvözet anyagi minőségétől, a korróziós közegtől és a feszültség nagyságától függ. Sokfajta vizes közegben kell számolni fellépésével, de kialakulhat egyes folyékony fémekben, olvadákokban, valamint szerves és szervetlen folyadákokban is.

Ha egy fémre feszültség és korróziós közeg együttes hatásának teszünk ki, általános tapasztalat, hogy minél nagyobb a kezdeti feszültség, annál rövidebb a tönkremeneteli idő. Létezik egy minimális feszültség, mely alatti igénybevétel esetén feszültségkorróziós törés még igen hosszú idő alatt sem következik be, ezt küszöbfeszültségnek nevezik. Ha a mechanikai feszültség nagyon nagy, az anyag gyors törésére kerül sor, nincs idő arra hogy a korróziós közeg kifejtsen hatását.

7. táblázat: Feszültségkorróziós fém-közeg párok

Anyag	Közeg
Al-ötvözetek	NaCl-oldat, tengervíz
Cu-ötvözetek	Levegő-vízgőz, NH ₃ -gőzök, aminok, FeCl ₃ -oldat
Ni	Szódaolvadék
Acélok	Lúgok, nitrát-, karbonátoldat, hidroxidolvadék
Inoxacélok	Savak, tengervíz, savanyú kloridoldat, H ₂ S-gőzök és oldatok, Na-, Pb-olvadék
Lágy acél	Konc. H ₂ SO ₄ , karbonát-, foszfátoldat, FeCl ₃ , folyékony NH ₃ , Al ₂ O ₃ -CaO-olvadék
Ti	Tengervíz, konc. HNO ₃ , NO ₂ -gőzök, metanol-HCl

A küszöbfeszültségnél nagyobb, de azonnali törést nem okozó állandó terhelés esetén először is egy rugalmas deformáció következik be. Ezt követően az anyag több-kevesebb plasztikus alakváltozást szenved el,

miközben repedések keletkeznek és haladnak tovább, ebben a folyamatban a korróziós közeg is részt vesz. A repedések miatt a hatékony keresztmetszet folyamatosan csökken, és amikor az egységnyi ép keresztmetszetre eső feszültség eléri a szakítószilárdságot, bekövetkezik a törés.

A leggyakrabban előforduló feszültségkorróziós fém-közeg párokat a 7. táblázatban láthatjuk. A felsorolás nem azt jelenti, hogy a bemutatott fém-közeg kombinációk esetén a feszültségkorrózió feltétlenül létrejön. Az itt felsoroltak csupán azt jelentik, hogy veszélyes helyzet esetén a feszültségkorróziós viselkedés különös figyelmet érdemel.

A feszültségkorróziót befolyásolja a közeg koncentrációja is. A gyakorlatban a feszültségkorróziós károsodást sokszor a felület időszakos nedvesedése, az oldat bepárlódása, betöményedése okozza. Ez az alapja a károsodásnak lágyacélból készült szegecselt kazánok ún. lúgos törésekor. A kazánok tápvizét a korrózió csökkentése érdekében lúgosítják. A szegecs és a kazán fala közötti tömítetlen réseken a gőz elpárolgása miatt a lúg betöményedik. Mivel a szegecselés alatti anyag a megmunkálás miatt feszültség alatti állapotban van, gyakran keletkeznek feszültségkorróziós repedések.

A feszültségkorrózió kialakulása szempontjából nemcsak a főalkotók minősége és koncentrációja számít, hanem a kis mennyiségben jelenlévő adalékanyagok és szennyezők is jelentős hatással rendelkeznek.

A hőmérséklet növelése általában elősegíti a feszültségkorróziós károsodást. Az igen tiszta fémek általában kevésbé érzékenyek a feszültségkorróziós törésre. A gyakorlatban azonban ötvözött vagy kisebb-nagyobb mértékben szennyezett fémeket használunk, ezek alkalmas közegben és megfelelő igénybevétel esetén károsodhatnak.

8. táblázat: Egyes ötvözők hatása a ferritacél feszültségkorróziójára

Ötvöző	Közeg		
	NO ₃ ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻
Cr	javít	javít	javít+
Cu	ront	nem hat	nem hat
Mo	ront	ront	javít+
Ni	javít	javít+	javít+
Si	nem hat	ront	nem hat
Ti	javít	javít	javít+

Egyes ötvözők növelik, mások csökkentik a feszültségkorróziós érzékenységet. A hatás az ötvöző mennyiségétől és a korróziós közegtől is függ. Egyes ötvözőknek a ferrites acél feszültségkorróziójára kvalitatív

szempontból kifejtett hatását a 8. táblázatban láthatjuk. A létrejövő repedések intergranulárisak vagy transzgranulárisak lehetnek. Intergranuláris repedés jön létre, ha a szemcsehatárokon vagy azok közelében anódosan viselkedő zónák vannak. Intergranuláris feszültségkorrózió gyakran olyankor keletkezik, amikor az ötvözet, feszültség jelenléte nélkül is hajlamos kristályközi korrózióra. Ez főleg olyankor fordul elő, ha a szemcsehatárok és a mátrix nagymértékben eltérnek egymástól. A szemcsehatárok környezetének fokozott korróziós érzékenységét egyes komponenseknek a határzónákban való feldúsulása is okozhatja. Ha a lokális anódos viselkedést előidéző szegregáció nem a szemcsék felületén, hanem a kristályok elcsúszási síkjaiban következik be, akkor transzgranuláris feszültségkorrózió alakul ki. A heterogenitások kialakulását a rácshibák megkönnyítik.

Nem közömbös a fém még a korróziós közeggel való érintkezése előtt bekövetkezett deformációja sem. A hőkezelés szintén megváltoztatja a feszültségkorróziós érzékenységet. A feszültségkorrózió megelőzésére elterjedt módszer a hőkezeléssel történő feszültségmentesítés, a lágyítás (pl. ausztenites Cr-Ni acélok esetében 730 °C-on 1 óra, majd lassú hűtés). A hőkezelésnek azonban egyes esetekben kedvezőtlen hatása is lehet. A szemcsenagyság is befolyásoló tényező, a durva szemcsés szerkezet általában nagyobb feszültségkorróziós hajlammal társul.

A feszültségkorrózió mechanizmusára vonatkozóan két elmélet létezik. Az elektrokémiai vagy anódos mechanizmus szerint a repedés hegyénél a továbbhaladást okozó, átmenetileg oldható termékekre vezető anódos reakció megy végbe, a felület többi részén pedig több-kevesebb védelmet nyújtó passzív réteg alakul ki. Így a repedés hegye a korróziós cella anódja, és a felület többi része a katód. Ezt támasztja alá a feszültségkorróziós potenciálintervallum léte. A másik elképzelés az adszorpciós mechanizmus, amely szerint a károsító anyag kemisorpciója húzó igénybevételnél a fématomok közti kötés lazításával a repedés mechanikai úton való továbbterjedését segíti elő.

Valószínű, hogy elektrolitoldatokban plasztikusabb fémeken a könnyen végbemenő deformáció miatt az anódos, a ridegebb fémeken pedig az adszorpciós mechanizmus szerint következik be a feszültségkorrózió.

A nyomáskorrózió-repedés állandó húzófeszültséggel bíró ötvözetekben fordul elő, jellemző környezeti feltételek mellett. A tiszta fémek aránylag ellenállóak a nyomáskorrózió-repedéssel szemben.

A kifáradásrepedés a korrozív környezet ciklikus feszültségei következtében fordul elő.

A hidrogénindukált repedést a hidrogén terjedése okozza az ötvözetrácsokban. A fémtisztítás és -maratás vagy katódos védelem okozta atomos hidrogén idézi elő a korróziót. Habár a nyomáskorrózió-repedések

gyakran mutatnak elágazásokat, a repedéseknek nagyon hasonló megjelenésük van. A hidrogénindukált repedés sebessége katódos polarizációval nő, míg a nyomáskorrózió-repedése csökken. A hidrogénindukált repedés sebessége és a nyújthatóság csökkenése relatív alacsony hidrogéntartalom esetén fordított arányban állnak. A hidrogénfelhólyagzások vagy a kisebb hidrogénrepedések nyilvánvalóvá válnak, ha a belső hidrogénnel töltött üregek kitörnek a felületre. Akkor alakulnak ki üregek, ha az atomos hidrogén a felületről a hibák és bezáródások belsejébe vándorol, ahol molekuláris hidrogéngázzá tömörül, amely elég belső nyomást fejleszt a fém helyenkénti deformálásához. A hidridek kialakulása rideggé teszi a reaktív fémeket, mint amilyen a titán, cirkónium, magnézium, tantál, nióbbium, vanádium.

A hidrogénridegedés oka az, hogy a fémbe diffundáló hidrogénatomok megváltoztatják annak mechanikai tulajdonságait, az atomok közötti kötést gyengítik, ami a fémot rideggé teszi. Húzó igénybevételnél ez a hatás a repedés hegye előtt halad néhány atomnyi távolságban, és a repedés előrehaladását okozza.

A hidrogén eredetét tekintve a jelenség nem specifikus. A hidrogén annál inkább fokozza a fém ridegedését, minél kisebb annak plasztikus deformálhatósága, minél nagyobb a szakítószilárdsága, illetve a hidrogéntartalma. A fémekben lévő atomos hidrogén az üregekben, zárványok felületén molekulákká rekombinálódhat, ami nagy nyomást fejtve ki elősegíti a repedések kialakulását. Lágyabb acélokon a hidrogénmolekulák keletkezése a felülethez közel hólyagok megjelenésével jár. Korrozív közeg jelenléte esetén a hidrogénridegedés esetén a katódos védelem nem alkalmazható.

A hidrogénridegedés előfordul nagyszilárdságú ferrites és martenzites acélokon igen sok, hidrogént tartalmazó és azt valamilyen formában leadó közegben. A jelenség előfordul titánon, cirkóniumon és ötvözeteiken, valamint galván-króm bevonatokon.

A hidrogénridegedés ellen legjobb védelem a hidrogénfelvétel megakadályozása:

- a korróziósebesség csökkentése pácolás során alkalmazott inhibitorokkal
- a galvanizálás körülményeinek megváltoztatása
- megfelelő hegesztés (pálca) alkalmazása
- fémes, szervetlen és szerves bevonatok (rozsdamentes acél, gumi, nikkel, téglaborítás)
- alacsony (100 °C körüli) hőmérsékleten történő kimelegítéssel a hidrogén eltávolítható
- megfelelő szerkezeti anyag alkalmazásával.

A feszültségkorrózióknak kitett szerkezetek élettartamát igen nehéz előre megbecsülni, és a veszélynek kitett szerkezetek üzem közbeni ellenőrzése is problematikus a szokásos roncsolásmentes vizsgálati módszerekkel. Ezért a feszültségkorrózió megelőzésében arra kell törekedni, hogy ennek veszélyét teljesen kizárják. Mivel a mechanizmus sem teljesen ismert, a módszerek empirikusak.

Megfelelő tervezéssel kerülni kell az üregek, éles sarkok és minden olyan hely jelenlétét, melyen folyadék panghat, illetve koncentrálódhat. A szerkezeti anyaghoz felhasznált ötvözet kiválasztását nagy gonddal kell végezni. A tengervízzel érintkező hőcserélőben a szénacél kisebb feszültségkorróziós hajlama miatt jobb, mint a rozsdamentes acél. Kloridok általi repedésveszély esetén az ausztenites acélok jól helyettesíthetők ferrites vagy ferrites ausztenites acélokkal. A belső feszültségek hőkezeléssel csökkenthetők.

A szemcsefűvás, (hideg)hengerlés, kalapálás időleges védelmet nyújthat, mert nyomófeszültséget hoz létre a felületen. 50 %-os vastagságcsökkenéssel járó hideghengerlés után a lágyacél többezer óra védelmet kap feszültségkorrózió ellen.

Korróziós kifáradásnak – a feszültségkorrózióknak megfelelő egyirányú igénybevétellel ellentétben – a váltakozó vagy fluktuáló feszültségnek kitett fémek korróziós közegben történő tönkremenetelét nevezzük. A feszültségkorrózió csak adott fémeken és közegekben keletkezik, korróziós kifáradás ellenben gyakorlatilag minden fémen és közegben előfordul. A korróziós kifáradás függ a feszültségváltozások számától, a ciklusszámtól. A fém a kifáradási határ alatti feszültségek gyakorlatilag végtelen számú ismétlését képes elviselni törés nélkül. Az anyagok viselkedését azzal a legnagyobb feszültséggel szokták jellemezni, amelyen a megadott számú ciklust még törés nélkül elviseli.

A korróziós közegtől mentes fárasztás általában egyetlen törést idéz elő az anyagban. Korróziós kifárasztáskor általában több repedést találunk egymás mellett. A repedések transzgranulárisak. Azonos vizsgálati idő esetén a nagyobb igénybevételi frekvencia károsabb, azonos ciklusszám esetén viszont kisebb frekvenciánál kapunk nagyobb károsodást, mert több idő áll a korrózió kifejlődéséhez. Általános tapasztalat szerint nincs szoros összefüggés a korróziós kifáradással szembeni ellenállás és a fém szakítószilárdsága között, a közepesen ötvözött acélok csak kicsivel bírják jobban az ilyen igénybevételt. Az általános korrózióknak jobban ellenálló acélok viszont a korróziós kifárasztást is jobban tűrik. Mivel a tiszta fémek sem mentesek az egyenletes korróziótól, a korróziós kifáradás is létrejön rajtuk. A fárasztási élettartam lerövidüléséhez a fém egyenletes korróziójának el kell érnie egy minimális sebességet. Ennek megfelelően a károsodás katódos védelemmel elkerülhető.

A korróziós kifáradás elleni védekezési módszerek: védőbevonatok alkalmazása, a közeg agresszivitásának csökkentése, a fém belső feszültségtől való mentesítése, megfelelő inhibitorok, illetve katódos védelem alkalmazása.



11. ábra: Kristályközi korrózió

1.2.6. Kristályközi (intergranurális) korrózió

Reaktív szennyeződések elkülöníthetik vagy passzíválhatják az elemeket. A szemcsehatárok vagy a szomszédos területek gyakran kevésbé korrózióállóak, ezért a szemcsék közötti korróziót (IGC) még szemcsék közötti támadásnak is hívják. A fémkristályok határa mentén meg végbe és mélyen behatol a fémbe. Ezáltal a fém mechanikai szilárdsága

jelentősen csökken és végül kristályokra eshet szét. A kristályközi korrózió a kristályszerkezetben lévő szemcsék határfelületét követi, mélyen behatol a fémbe és jelentősen csökkentheti annak mechanikai szilárdságát. A teljes fémvesztéségek kicsi, de lokalizált jellege miatt igen nagy károkat okoz.

Nagy tisztaságú fémeken ritkán vagy egyáltalán nem fordul elő. A szennyezettebb fémekben a szennyező elemek rendszerint a kristályszemcsék felületén halmozódnak fel, és így differenciális párt alkotnak a határfelülettel szomszédos fémekkel. Akár a szennyezésben dúsabb, akár a vele szomszédos tisztább rész oldódik jobban, a szerkezet szilárdsága csökken.

Az alumíniumban lévő vasszennyezés az alapfémbe való kis oldhatósága miatt a szemcsehatárokon gyűl össze, és kristályközi korróziót okoz.

A kristályközi korrózió tipikus példája az ausztenites saválló acélok korróziója. Ezek 400–850 °C közötti hőmérsékleten egy idő után szenzibilizálódnak, hajlamossá válnak a kristályközi korrózióra. A szenzibilizálódás annál rövidebb időt igényel, minél magasabb a hőmérséklet, az ötvözetben jelen levő nikkell mennyiségének növelése csökkenti, a molibdén mennyiségének növelése pedig növeli ezt az időtartamot. A szenzibilizálódás során a kristályok belsejéből szén diffundál a felületre, ott a szilárd oldatban a krómmal kölcsönhatásba lépve króm-karbid (Cr_{23}C_6) szemcsék kiválását okozza. A kristályok határán így

krómban szegény réteg jön létre, amely kevésbé áll ellen a korrózióknak. A króm-karbid nem károsodik, viszont a krómban szegény részek az alapfémtől eltérő ötvözetet jelentenek, és anódként működnek a korróziós folyamatban. Az ötvözet szenzibilizálódása gyakran a hegesztés következtében jön létre. A saválló acélok viszonylag rossz hővezető-képessége is kedvez a lokális túlmelegedésnek. A hegesztési idő és hőmérséklet is fontos tényező. Nagy falvastagságú tárgyak hegesztése tovább tart, így több idő van a diffúzióra, króm-karbid képződésére. Az ívhegesztés előnyösebb, mint a lánghegesztés, mert rövidebb ideig teszi ki a munkadarabot a nagy hőmérséklet hatásának.

A szenzibilizálódott saválló acélok nem minden környezetben jelentenek veszélyt. Legtöbbször jól használhatók a főző-berendezésekhez, gépkocsiban és épülethomlokzatokon. A kristályközi korrózióra hajlamosító közegek közül a legelterjedtebbek a következők: szerves savak (ecet-, oxál-, tej-, különböző zsír-, malein-, szulfamin-, hangya-, szalicilsav), szervetlen savak (kén-, salétrom-, krómsav), ammóniumsók (szulfát, nitrát), háromértékű vassók (klorid, szulfát), sópermet, tengervíz.

Az ausztenites saválló acélok kristályközi korróziójának egyik leküzdési módja az edzés: a fémet a szenzibilizálódási hőmérsékletnél jóval nagyobbra, 1050–1100 °C-ra hevítik, ahol a króm-karbidok már feloldódnak, és a króm újból egyenletesen oszlik el az egész szövetben. Ezt követően a munkadarabot vízbe merítve hirtelen lehűtik, így a karbidoknak nincs idejük kiválni. A másik módszer stabilizátorok (Ta, Ti, Nb) bevitelével a kristályközi korrózióra való hajlam csökkentése. Ezek az elemek erősen karbidképzők, affinitásuk a szénnel szemben nagyobb, mint a krómé. Végül az igen kis széntartalom (< 0,03 %) is védelmet jelent a kristályközi korrózióra való hajlammal szemben, mert a szén hiányában nem alakulhat ki a króm-karbid.

Nagy szilárdságú alumínium- és magnéziumötvözetekben is észlelhető kristályközi korrózió. Ennek oka szintén a szemcsehatároknak a mátrix összetételétől való eltérésében keresendő.

A nikkell és a nagy nikkeltartalmú ötvözetek kéntartalmú atmoszférában hajlamosak kristályközi korrózióra.

A kristályközi korrózióra való hajlamot a szemcséknek megmunkálás következtében létrejövő többé-kevésbé egyirányú orientáltsága is módosíthatja. Nagy szilárdságú alumíniumötvözetek korróziós érzékenysége a hengerlés irányában nagyobb, mint arra merőleges irányban. Ennek oka, hogy a szemcsék a megmunkálás irányában ellapulnak és hosszabbak lesznek, mint keresztirányban. Az eredetileg a felületre merőleges korrózió így hamar azzal párhuzamos irányba fordul. Mivel a korróziós termék térfogata a féménél nagyobb, lamellás szétesés,

réteges korrózió, exfoliáció következik be. A fémveszteség a korrózió ezen típusa esetén is elenyésző, de lokalizált volta miatt igen veszélyes.

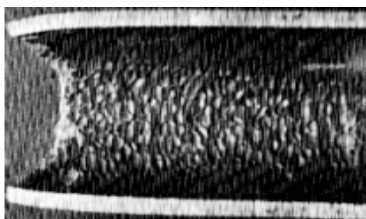
1.2.7. Ötvöztelenítés (szétötvöződés)

Egy elektrokémiailag negatív, aktív ötvöző elem könnyen kioldható, ami ötvöztelenítési korróziót eredményez. Hasonló jelenségekre néha a szelektív kilúgozás fogalmát használjuk. A szelektíven eltávolított komponens lehet a cink (sárgarézben), alumínium, nikkel vagy egy más aktívabb fém. A szelektív korrózió kiterjedhet az egész felületre, de lehet lokalizált is. A korrózió után visszamaradó fém porózus szerkezetű, rideg, rosszak a mechanikai tulajdonságai. Nagy cinktartalmú sárgarezek elcinktelenedése során savas közegben, egyenletes károsodás jön létre, lokalizált hatások pedig inkább a kis cinktartalmú ötvözeteken, semleges, lúgos, vagy gyengén savas közegben fordulnak elő. A folyamat során eleinte a két fém együtt oldódik, majd az oldatba ment réz kicsimentálódik a felületre. Ez a mechanizmus magyarázza a porózus szerkezetet. Az elcinktelenedés idővel akár a tárgy egész térfogatára kiterjedhet. A károsodás mintegy 1 %-nyi ón vagy kevés (0,02–0,06 %) arzén, illetve foszfor ötvözésével csökkenthető. Az alacsony cinktartalmú (< 15 %) ötvözet esetében csak nagyon csekély mértékű szelektív korrózió észlelhető. Szelektív korrózió észlelhető még szilikonbronz és az alumíniumbronz esetén is, amikor a szilícium, illetve az alumínium korrodálódik szelektíven.

Szürke nyersvason grafitizáció jöhet létre. A korrózió után visszamaradó felület a grafithoz hasonlít, és késsel könnyen vágható. Ilyenkor az anódos vasmátrix oldódik, a katódos grafitváz viszont nem korrodálódik. Sokszor a rozsdával borított felület alatt játszódik le, így vizuális megfigyeléssel nem is észlelhető. A grafitizáció általában lassú folyamat. Szabad grafitot, illetve grafitvázat nem tartalmazó fehér nyersvas, illetve kovácsoltvas esetén a jelenség nem fordul elő. A grafitos korrózió elsősorban elföldelt öntöttvascsövekben fordul elő és többéves használat után válik nyilvánvalóvá. Ha a régi grafitos csövek tönkremennek, a kiömlő veszélyes vegyszerek beszenyeznek a környező talajt, vagy végzetes robbanásokat és tüzeket okoznak.

A szelektív korrózió csökkentésének, elkerülésének lehetőségei:

- a környezet agresszivitásának csökkentése (az oxigén eltávolítása)
- ellenálló ötvözet alkalmazása
- katódos védelem.



12. ábra: Eróziós korrózió

1.2.8. Eróziós és kavitációs korrózió

A korrozív folyadék és a nagy áramlási sebesség eredményezi az eróziós korróziót. A mozdulatlan vagy lassú áramlású folyadék alacsony korróziósebességet okoz, de a gyors mozgású korrozív folyadék kimarja és eltávolítja a védőréteget, és gyorsítja a korróziót. A homok vagy iszap növeli az eróziót és gyorsítja a korróziós támadást. A támadás általában követi az áramlási irányt és a felületi rendellenességek körül történik. A nagy sebességgel áramló, esetenként szilárd részecskéket is tartalmazó közegek mechanikai, koptató hatása és a korrózió együttesen bemaródásokat okoz. A károsodás mértékére jelentős hatással van a közeg áramlási sebessége. A korróziós termékek oldott ionok alakjában vagy szilárd formában kerülnek az oldatfázisba. Az erózió kizárólag mechanikai igénybevétel (homokfúvás, talajon történő vonszolás), a fém csak fizikailag változik, kémiaiilag nem.

9. táblázat: Az áramlási sebesség hatása néhány anyag eróziós korróziójára

Fém, ötvözet	Korróziós sebesség (mg/m ² *nap)	
	Áramlási sebesség (m/s)	
	0,3	8,0
Szénacél	34	254
Öntöttvas	45	270
Alumíniumbronz	5	236
Cu	5	99
Monel	< 1	4
Inox	1	< 1
Hastelloy C	< 1	3
Ti	0	0

Eróziós korrózióknak gyakorlatilag minden fém ki lehet téve, de leggyakrabban olyankor találkozhatunk vele, amikor a fémeken lévő védőfilmek károsodnak (rozsdamentes acélok, titán, alumínium). Mivel az eróziós korrózió során az eróziós folyamattal egy időben lép fel a korrózió, minden olyan tényező módosítja, ami a korrózióra hat, mint amilyen a felületi védőfilm keménysége, rugalmassága, tapadása, pórusossága, a közeg pH-ja.

A mozgatósi sebesség fokozása általában növeli a károsodást. A 9. táblázatban láthatjuk néhány fém és ötvözet tengervízben fellépő eróziós korróziójának sebességét.

Különösen hajlamos a rendszer eróziós korrózióra olyan helyeken, ahol az áramlás turbulens jellegű, hirtelen keresztmetszet-változások, sarkok, elzáródások esetén, illetve nagy sebességű áramlás esetén.

Az áramlási viszonyok megváltozása a katódok és anódok polarizációjára kifejtett hatások következtében megváltoztatja a galvánpárok által okozott korróziót is. Úgyszintén változik a mechanikus feszültség alatti felületrészek korróziója.

Az eróziós korrózió elleni küzdelem elsősorban tervezési feladat. Az áramló közegeket tartalmazó tárgyakat úgy kell kialakítani, hogy lehetőleg ne alakuljon ki turbulens áramlás, a kritikus helyeken növelni kell az alkalmazott szerkezeti anyag falvastagságát. A kritikus helyeket könnyen cserélhetőkre kell kiképezni, ezenkívül a közegből a levegő (oxigén) eltávolítása, inhibitorok, védőbevonatok és katódos védelem alkalmazása jelenthet segítséget.

A kavitációs korróziót a nagy sebességű folyadékokban a nyomás csökkenése következtében keletkezett buborékoknak a fémfelület közelében történő megszűnésével kapcsolatos ütésszerű igénybevétel és az együttesen megjelenő korrózió okozza.

A nyomás csökkenése a folyadék áramlási sebességének növekedésekor lép fel, és ez akkora is lehet, hogy a folyadék forrni kezd. Ez a kavitáció jelensége.

Teljesen légtelenített víz általában kisebb kavitációs kárt okoz, mint a levegőt tartalmazó, a vízben lévő szuszpendált részecskék göcként funkcionálva megkönnyítik a buborékok képződését.

Ha a kavitációs buborékokat tartalmazó folyadék áramlási sebessége a fémszerkezet egy másik helyén lecsökken, akkor a nyomás ismét megnő. Ez a buborékok méretének hirtelen csökkenésével vagy azok megszűnésével jár. Az összehúzódás nyomáshullámot indít el a folyadékban, és ez a fémfelület közelében ütésszerű igénybevételt jelent. Ennek hatására alakul ki a károsodás.

A mechanikai hatás elsősorban a fém felületén lévő védőréteget károsítja, ezáltal meggyorsítja a korróziót. Tehát itt is a mechanikai és a korróziós igénybevétel kombinációjáról van szó.

Előfordul hajócsavarokban, szivattyúkban, centrifugákban és általában minden olyan helyen, ahol a nagy sebességű folyadék áramlása lelassul. Ha a fém több-kevesebb védelmet nyújtó védőréteggel van ellátva, ez az ütések következtében megsérül még akkor is, ha az igénybevétel a fém rugalmassági határa alatt marad.

A kavitációs korrózió megszüntetése elsősorban tervezési feladat. A kavitációs hatások csökkentését előidéző konstrukciót kell kialakítani, illetve olyat, melyen a buborékok összehúzódásának helyén nem lép fel komolyabb károsodás. Jelentősen csökkenthető a kavitációs korrózió például a hajócsavarok lapátvégeinek lekerekítésével. (Ez azonban csökkenti a csavar által kifejtett tolóerőt is!)

Segíthet a katódos védelem magnézium- vagy cink-anódok alkalmazásával, a kérdéses felületek gondos polírozása, illetve megfelelő rugalmas bevonatokkal (gumi, műanyag) történő ellátása is.

1.2.9. Mikrobiológiai korrózió

Egyes baktériumok, gombák életműködésük során korrozív anyagokat termelnek, illetve a tevékenységük megegyezik a korrózió egyik vagy másik részfolyamatával. A mikroorganizmusok életlehetőségei függenek a hőmérséklettől, a közeg pH-jától és kémiai összetételétől, valamint a nedvességtartalomtól. A mikroorganizmusok folyékony közegekben és talajokban egyaránt előfordulhatnak. Megkülönböztetünk anaerob és aerob környezetben működő mikroorganizmusokat. Az anaerob mikroorganizmusok közül legfontosabbak a szulfátredukáló baktériumok, melyek a közegben (főleg a talajban) jelenlévő szulfát-ionokat szulfid-ionokká redukálják az alábbi egyenlet szerint:



A szulfátredukáló baktériumok közel semleges közegben (5,5–8,5 közötti pH) és redukáló környezetben (– 200 mV redoxipotenciál alatt) életképesek. Levegőztetéssel, a víz klórozásával, baktericidek alkalmazásával, illetve a közeg meglúgosításával vagy megsavanyításával lehet ellenük védekezni. Súlyos károkat okozhatnak hőcserélőkben, hűtőkben is, mert némelyik törzs eléggé magas hőmérsékletet is elvisel. A szulfátredukáló baktériumok okozta korrózióval az anaerob körülmények miatt iszapban is számolni kell.

Aerob mikroorganizmusok közé tartoznak a ként oxidáló baktériumok, melyek az elemi ként vagy más kéntartalmú anyagot kénsavvá oxidálják az alábbi reakcióban:



Életműködésükhöz savanyú környezet szükséges. Képesek akár 5 %-os töménységű kénsavat is előállítani, ami rendkívül korrozív közeget jelent.

Gyakran fordulnak elő olajmezők, kénmezők vagy kéntartalmú hulladékok közelében. A talajviszonyok változásakor a szulfátredukáló és ként oxidáló baktériumok akár ciklikusan is működhetnek: a nedves, esős időszak a szulfátredukáló baktériumoknak, a száraz időszak pedig a ként oxidáló baktériumoknak kedvez.

Szintén aerob környezetben működnek a vasbaktériumok is. Az életműködésükhöz szükséges energiát a Fe^{2+} -ionok Fe^{3+} -ionokká való oxidációjából nyerik. Működésükhöz oxigén szükséges. Az oxidáció rendszerint a felülettől távol történik, így nagy térfogatú korróziós termék keletkezhet, mely elsősorban csövek belsejében okozhat nagy károkat, mivel a képződött korróziós termékek a csövet eltömhetik, illetve jelentősen lecsökkentik annak aktív keresztmetszetét.

1.2.10. Talajkorrózió

A talajokban elhelyezett fémtárgyak (gáz-, olaj-, vagy víztartályok, csővezetékek) korróziója is elektrokémiai korrózióknak tekinthető, a talaj ugyanis mindig tartalmaz több-kevesebb vizet.

Fontos körülmény a talaj kötöttsége, szemcsézettsége és szemcseeloszlása, víz-, illetve levegő-áteresztőképessége, az oldott sók mennyisége. A jobb oxigénellátottságú talajokban a vas azonnal háromértékűvé oxidálódik, ennek azonban kisebb az oldhatósága, ezért a felületen kicsapódva egy védőréteget képez. A rosszabbul ellátott talajokban kétértékű vasat tartalmazó korróziós termék képződik, ennek jobb az oldhatósága, nem lesz védőréteg, ami csökkentené a korrózió sebességét.

Ha a talajban akár természetes módon, akár földmunkák során keletkezett légzsákok vannak, akkor az ezekkel szomszédos fémrészek és a távolabbiak között differenciális levegőzésű elem alakul ki. Ugyanilyen helyzet áll elő, ha egy csővezeték különböző mértékű levegő-áteresztőképességű talajon halad keresztül.

A talaj pH-jának, oxigénellátásának, vagy nedvességtartalmának változásai hosszútávú, néha kilométeres távolságokon folyó korróziós áramokat hozhatnak létre. Hosszú távú áramok esetén igen lényeges a talaj elektromos vezetőképessége is. Kis ellenállás esetén különösen veszélyes az olyan helyzet, amikor a csővezeték két talajréteg határának magasságában húzódik, s így keresztmetszetének különböző részein alakulnak ki lokálemek.

Savanyú talajokban vagy nagyon mélyen elhelyezett műtárgyak esetében hidrogéndepolarizációs korrózió is előfordulhat.

Az esetleges közeli ásványvízforrások sótartalma fokozza a talajkorróziót, különösen, ha agresszív ionokat tartalmaz.

A rothadási termékekből szerves savak keletkezhetnek (humuszban, tőzegben), amelyek a fémionokkal történő komplexképzés folytán megnövelik az acél, cink, ólom és réz korrózióját.

Ha a talaj mikroorganizmusok táplálására alkalmas anyagokat tartalmaz, gyakori a mikrobiológiai korrózió.

Rosszul levegőzött talajokban gyakori a lyukkorrózió. Az idegen anyagokkal (kő, salak, fa) való érintkezés lyukkorróziót hozhat létre. A lyukkorrózió gyakori a csővezetékek alján, mert itt a felfekvés miatt állandó a talajjal való érintkezés.

A talajkorrózió elleni védelem módszerei:

- szerves bevonatok alkalmazása: festékrétegek általában alkalmatlanok, helyettük vastag kátrány vagy bitumen használható, a mechanikai sérülés, illetve a hidegfolyás megelőzésére esetleg szervesetlen száakkal (üvegszövet, üvegpárna) vagy műanyaggal erősítve
- szervesetlen bevonatok alkalmazása: a portlandcement és főleg a különféle zománcok évekig tartó védelmet biztosíthatnak, viszont, mivel ridegek, fennáll a mechanikai sérülés veszélye
- fémbevonatok alkalmazása: cinkbevonatok használhatók, mert a cink viszonylag jól ellenáll a talajkorrózióknak
- talajcsere: szerves savakban gazdag talaj esetén a védendő objektumot mészkőörleménnyel célszerű körülvenni
- katódos védelem alkalmazása.

1.3. A korróziós folyamatok termodinamikája

A korróziós folyamatok elektron- vagy töltésátvitel révén mennek végbe. A korrózió során az anód- és katódfolyamat kapcsoltan játszódik le. Az anódfolyamat a fém anódos oldódása, a katódfolyamat pedig valamilyen oxidálószer redukciója.



Az oxidáció és a redukció a fémfelület különböző helyén történik, ezért az anódfolyamatban keletkezett elektronok a katódos helyre kell, hogy vándoroljanak, így a folyamat sebességére nézve nem közömbös a rendszer elektromos ellenállása.

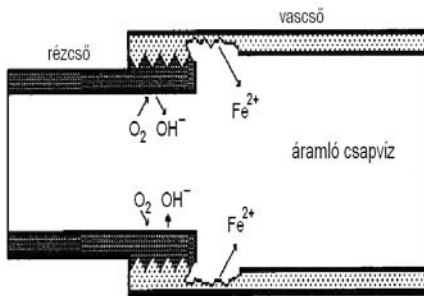
Ezek alapján az elektrokémiai korrózió szükséges és elégséges feltételei a következők:

a.) Létezzen a fém felületén két különböző potenciálú hely, amelyek között fémes kapcsolat áll fenn. A két különböző potenciálú hely kialakulása nem feltétlenül két különböző anyagi minőségű fém jelenlétét tételezi fel (pl. Zn-Fe vagy Fe-Ag), hanem ugyanazon fém esetében lehet eltérő rácsszerkezet (pl. hajlítás következtében), eltérő hőmérséklet, eltérő oxidálószer-koncentráció (levegő-hozzáférés) vagy koncentráció-különbség az elektrolitoldatban.

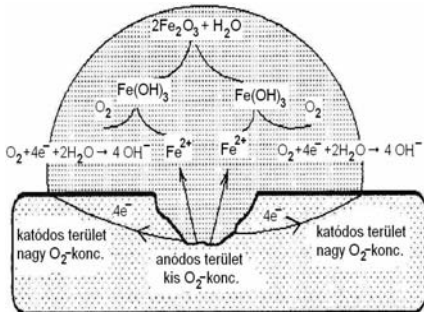
b.) A fémes kapcsolatban álló különböző potenciálú helyek feltétlenül elektrolitikus kapcsolatban is kell, hogy álljanak, mert csak így valósul meg a folyamat körbezáródása, ami elengedhetetlen a jelenség folyamatos végbemenetele szempontjából.

c.) Az elektrolitban jelen kell lenni egy oxidálószernek, amely az anódos folyamatban keletkezett elektronokat felveszi, elfogyasztja. A gyakorlatban három anyag jön számításba ilyen szempontból: a H^+ -ionok, illetve a vízben oldott O_2 -, valamint a Cl_2 -gáz.

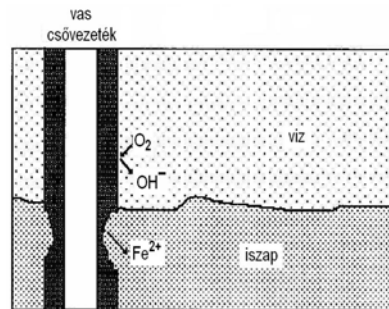
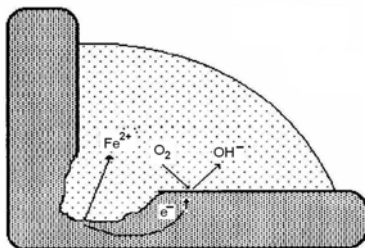
Néhány példa ezen feltételek teljességére:



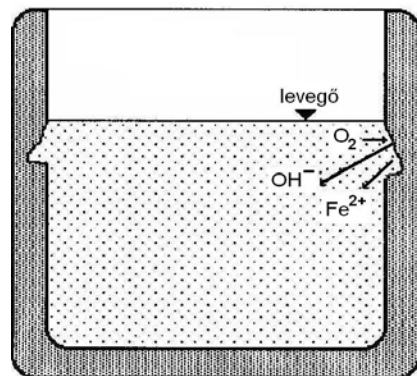
nagy az oxigén-koncentráció, ami lehetővé teszi az oxigén redukcióját. Az Fe^{2+} -ionok tovább oxidálódnak a nagy oxigén-koncentráció helyén, ami $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -képződést eredményez, ennek kiszáradása a rozsdá.



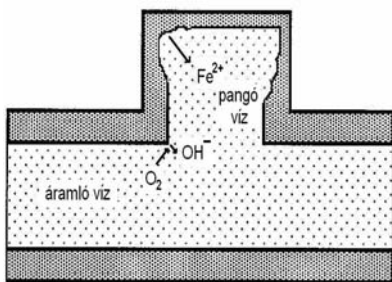
Hajlított fémszerkezet: A hajlítás helyén a rácsszerkezet torzul, ami negatívabb potenciálú a nem torzulthoz viszonyítva, ezért anódosan oldódik, és például H^+ -ionok redukálódnak.



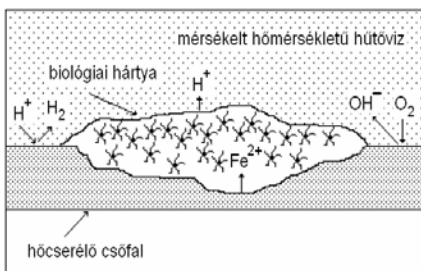
Két különböző anyagi minőségű fém elektrolitoldattal érintkezik. Csővezetékek esetében igen gyakran előfordul, hogy vas érintkezik rézzel, ha a vízkör zárt, akkor az oxigén elhasználódása után a korrózió leáll, viszont ha újra oxigén kerül a rendszerbe, megint megindul.



Vízcsepp a vas felületén: A vízcsepp belsejében kicsi az oxigén koncentráció – a vas anódosan oldódik, a széleken



haladva csökken az oxigénkoncentráció, ezért potenciálkülönbség alakul ki. A korrózió a vízvonal alatt jelentkezik. Egyes saválló acéltartályok korróziója is így magyarázható, az acél ellenáll a H^+ -ionoknak, de az oldott oxigénnek nem tud ellenállni.



Csővezetékek vak ágaiban a pangó víz oxigénhiányos, ezért ott potenciálkülönbség alakul ki. A fém oldódása az álló vízzel érintkező felületeken következik be.

Földből kiálló vezeték: A földben az oxigénkoncentráció kisebb, ezért ott a fém anódosan oldódik. Hasonló a helyzet az olyan fémtartályok belsejében, amelyek aljára iszap ülepedik.

Mikroorganizmusok jelenléte: A fémen megtapadó telep fém felőli oldalán oxigénhiány alakul ki, és ezen a helyen megindul a fém oldódása. Számos mikroorganizmus anyagcseréje során H^+ -ionok keletkeznek, amelyek meggyorsítják a folyamatot.

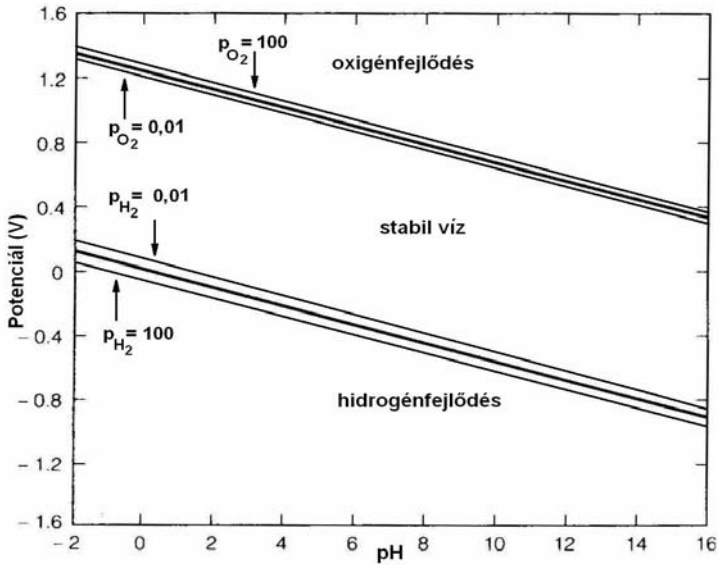
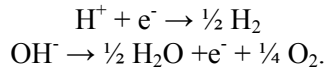
Nyitott víztartalmú tartályokban a vízfelszíntől lefelé

1.4. Pourbaix-diagramok

A Nernst-egyenlet alapján megállapítható, hogy a különböző koncentrációviszonyok mellett milyen egyensúly állhat be egy elektród felületén. Az egyensúlyi elektródpotenciál koncentrációfüggését feltüntető diagramot Pourbaix-diagramnak nevezik.

1.4.1. A víz Pourbaix-diagramja

Vizes oldatokban a víz disszociációjából kifolyólag mindig jelen vannak H^+ - és OH^- -ionok, aminek tulajdoníthatóan mindig kialakulhat egy H_2 -, illetve O_2 -elektrod.



13. ábra: A víz Pourbaix-diagramja

A Nernst-összefüggés alapján ezen elektrodok egyensúlyi potenciálértéke a pH függvénye.

$$\varepsilon_{1/2H_2/H^+} = \varepsilon_H^o + 0,059 \lg \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2})^{1/2}} = -0,059 pH - 0,029 \lg p_{H_2}$$

illetve

$$\begin{aligned} \varepsilon_{OH^-/O_2} &= \varepsilon_O^o - 0,059 \lg \frac{a_{OH^-}}{(p_{O_2})^{1/4}} = \\ &= 0,401 - 0,059 \lg P_{H_2O} - 0,059 pH + 0,014 \lg p_{O_2} = \\ &= 1,23 - 0,059 pH + 0,014 \lg p_{O_2} \end{aligned}$$

Látható, hogy két egymással párhuzamos, negatív iránytangensű egyenest kapunk, amelyek helye a H₂-, illetve O₂-gáz parciális nyomásától is függ. A diagram a 13. ábrán látható.

1.4.2. Az alumínium Pourbaix-diagramja

A fémek esetében a Pourbaix-diagram alapján meghatározhatók azok a potenciál- és pH-tartományok, amelyekben a fém stabil, illetve korrózióknak van kitéve.

Egy adott fém, víz jelenlétében elvileg háromféle anódos oxidációban vehet részt.

a) Oldódhat úgy, hogy szabad kationjai kerülnek az oldatba:



b) Ha a pH-viszonyok olyanok, akkor a szabad kationok képződése nem lehetséges, akkor a fém hidroxidja vagy oxidja keletkezik:



c) és végül a fém oxoanionok formájában oldódik:



Az elektród potenciálját minden esetben a Nernst-egyenlet határozza meg, amit egy teljesen általános esetre a következő formában adhatunk meg:



az elektródpotenciál:

$$\varepsilon_{R/O} = \varepsilon_{R/O}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[O_x]^a}{[Red]^b} - \frac{m}{n} 0,059 pH$$

A Nernst-egyenlet alapján megszerkeszthető a Pourbaix-diagram.

Az alumínium esetében a következő reakciók lehetségesek:

a) kationos oldódás: $Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e^{-}$.

$$\varepsilon = \varepsilon_{Al/Al^{3+}}^{\circ} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[Al^{3+}]}{[Al]}$$

A redukált forma aktivitása – lévén szilárd fémről szó – egységnyi. Az oxidált formáé megegyezik a korrózió következtében oldatba kerülő ionok aktivitásával. Ezt általában konvencionálisan 10⁻⁶-nak szokták tekinteni. $\varepsilon_{Al/Al^{3+}}^{\circ} = -1,66$ V. Ezek figyelembevételével a Pourbaix-diagramban egy, a pH-tengellyel párhuzamos egyenes jelenik meg:

ha $[Al^{3+}] = 1$ akkor $\varepsilon = -1,66$ V

ha $[Al^{3+}] = 10^{-6}$ akkor $\varepsilon = -1,78$ V.

b) oxid (hidroxid)-képződés: $2 Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6 H^+ + 6 e^-$

$$\varepsilon = \varepsilon_{Al/Al_2O_3}^o + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[Al_2O_3]}{[Al]} - \frac{6}{6} 0,059 pH$$

$[Al]=[Al_2O_3]=1$ (szilárd anyagok), $\varepsilon_{Al/Al_2O_3}^o = -1,55$ V

$$\varepsilon = -1,55 - 0,059 pH$$

c) oxoanionképződés: $Al + 2 H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4 H^+ + 3 e^-$

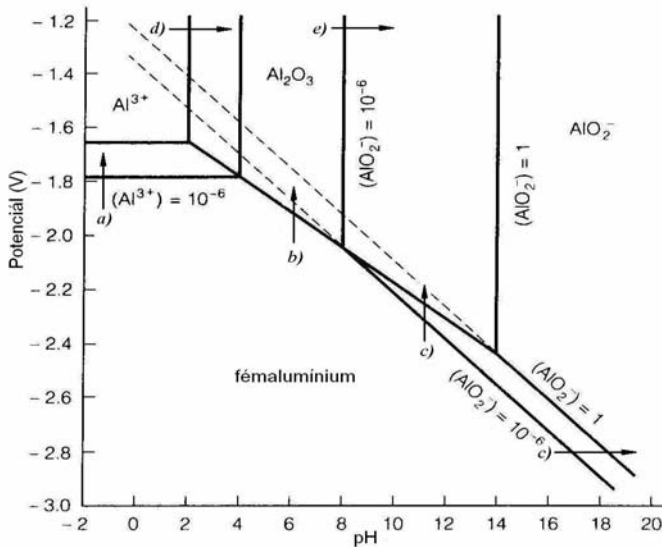
$$\varepsilon = \varepsilon_{Al/AlO_2^-}^o + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[AlO_2^-]}{[Al]} - \frac{4}{3} 0,059 pH$$

$[Al] = 1$ szilárd, $\varepsilon_{Al/AlO_2^-}^o = -1,26$ V

$$\varepsilon = -1,26 + 0,020 \lg [AlO_2^-] - 0,079 pH$$

ha $[AlO_2^-] = 1$ akkor $\varepsilon = -1,26 - 0,079 pH$

ha $[AlO_2^-] = 10^{-6}$ akkor $\varepsilon = -1,38 - 0,079 pH$



14. ábra: Az alumínium Pourbaix-diagramja

Ezen elektrokémiai egyensúlyok mellett a rendszerben kémiai egyensúlyok is léteznek.

d) az Al^{3+} -ionok hidrolízise: $2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+$

Az egyensúlynak megfelelő pH-értéket a reakció egyensúlyi állandójának alapján lehet kiszámítani:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Al}^{3+}]^2} = 3,98 * 10^{-12}$$

ha $[\text{Al}^{3+}] = 1$ akkor $\text{pH} = 1,9$

ha $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-6}$ akkor $\text{pH} = 3,9$

e) az Al_2O_3 oldódása erős lúgban: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 [\text{AlO}_2^-] + 2\text{H}^+$.

Az egyensúlyi állandó értéke:

$$K = [\text{AlO}_2^-]^2 * [\text{H}^+] = 2,51 * 10^{-15}$$

ha $[\text{AlO}_2^-] = 1$ akkor $\text{pH} = 14,6$

ha $[\text{AlO}_2^-] = 10^{-6}$ akkor $\text{pH} = 8,6$.

Az alumínium Pourbaix-diagramja a 14. ábrán látható.

1.4.3. A vas Pourbaix-diagramja

Ez egy bonyolultabb eset, mivel a rendszerben sokkal több anyagféleség létezik. A lehetséges reakciók és a megfelelő Nernst-egyenletek a következők:

a) kationos oldódás: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}]}$$

$[\text{Fe}] = 1$, szilárd anyag, $\varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,440 \text{ V}$

ha $[\text{Fe}^{2+}] = 1$ akkor $\varepsilon = -0,440 \text{ V}$

ha $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$ akkor $\varepsilon = -0,617 \text{ V}$

b) hidroxid (oxid)-képződés: $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$.

$[\text{Fe}] = [\text{Fe}(\text{OH})_2] = 1$ (szilárd anyagok), $\varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2}^{\circ} = -0,047 \text{ V}$

$$\varepsilon = -0,047 - 0,059 \text{pH}$$

c) oxoanionképződés: $\text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HFeO}_2^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Fe}/\text{HFeO}_2^-}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{HFeO}_2^-]}{[\text{Fe}]} - \frac{3}{2} 0,059 \text{ pH}$$

$[\text{Fe}] = 1$ szilárd, $\varepsilon_{\text{Fe}/\text{HFeO}_2^-}^{\circ} = 0,493 \text{ V}$

$$\varepsilon = 0,493 + 0,029 \lg[\text{HFeO}_2^-] - 0,087 \text{ pH}$$

ha $[\text{HFeO}_2^-] = 1$ akkor $\varepsilon = 0,493 - 0,087 \text{ pH}$

ha $[\text{HFeO}_2^-] = 10^{-6}$ akkor $\varepsilon = 0,316 - 0,087 \text{ pH}$

d) a Fe^{2+} -ionok hidrolízise: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$.

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^{1/2}} = 2,24 * 10^{-7}$$

ha $[\text{Fe}^{2+}] = 1$, akkor $\text{pH} = 6,65$

ha $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$, akkor $\text{pH} = 9,65$

e) az $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oldódása erős lúgban: $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{HFeO}_2^-] + \text{H}^+$.

Az egyensúlyi állandó értéke:

$$K = [\text{HFeO}_2^-] * [\text{H}^+] = 5,01 * 10^{-15}$$

ha $[\text{HFeO}_2^-] = 1$ akkor $\text{pH} = 14,3$

ha $[\text{HFeO}_2^-] = 10^{-6}$ akkor $\text{pH} = 8,3$

f) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -képződés Fe^{2+} -ionokból: $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{[\text{Fe}^{2+}]} - 3 * 0,059 \text{ pH}$$

$[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1$ (szilárd anyag), $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3}^{\circ} = 1,057$

$$\varepsilon = 1,057 - 0,059 \lg[\text{Fe}^{2+}] - 0,177 \text{ pH}$$

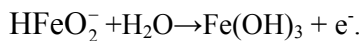
g) a Fe^{3+} -ionok hidrolízise: $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$.

$$K = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{3+}]^{1/3}} = 2,44 * 10^{-2}$$

ha $[\text{Fe}^{3+}] = 1$, akkor $\text{pH} = 1,61$

ha $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$, akkor $\text{pH} = 3,61$

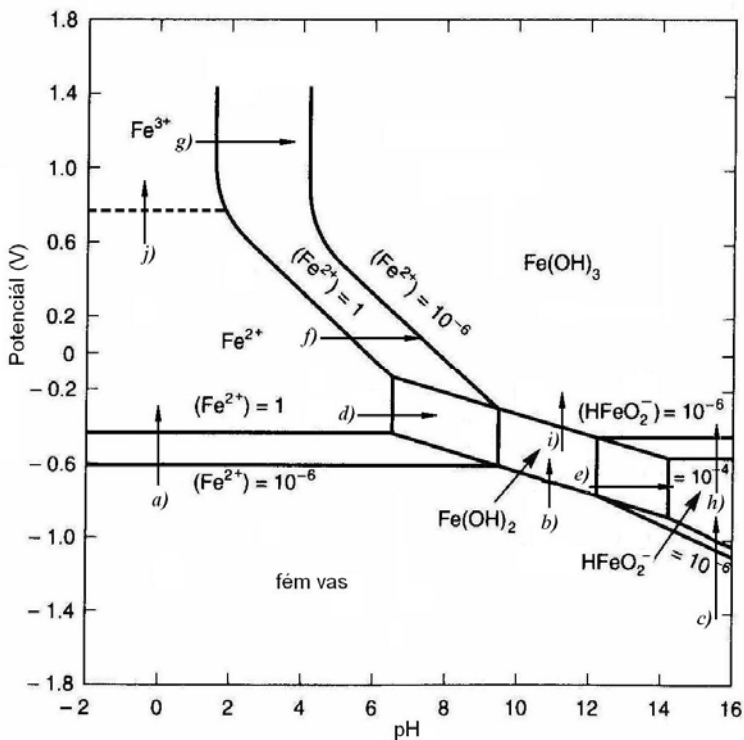
h) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -képződés HFeO_2^- -ionokból:



$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{HFeO}_2^- / \text{Fe}(\text{OH})_3}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{[\text{HFeO}_2^-]}$$

$[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1$ (szilárd anyag), $\varepsilon_{\text{HFeO}_2^- / \text{Fe}(\text{OH})_3}^0 = -0,810 \text{ V}$

$$\varepsilon = -0,810 - 0,059 \lg[\text{HFeO}_2^-]$$



15. ábra: A vas Pourbaix-diagramja

A vas Pourbaix-diagramja a 15. ábrán látható.

A Pourbaix-diagramok szigorúan csak az egyensúlyokra vonatkoznak, a diagram alapján semmit sem lehet a korróziós folyamatok sebességéről mondani.

1.5. A korróziós folyamatok kinetikája

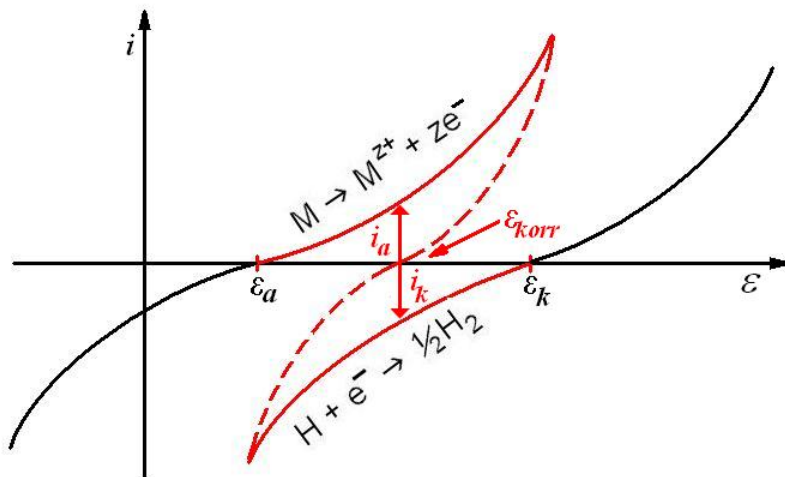
1.5.1. Korróziós diagramok

A technikában használatos fémek nagy részének az oxigénnel szembeni affinitása kihangsúlyozott, ezért ezek a fémek a természetben csak oxidált formában fordulnak elő. Az ércekből a fémeket csak energia-befektetéssel lehet előállítani. Termodinamikai szempontból a legtöbb fém oxidációja szabadentalpia-csökkenéssel megy végbe, vagyis önként lejátszódó folyamat. Épp ezért a fémek tartóssága szempontjából nem annyira a fém, mint inkább a fém felületén kialakuló oxid-hidroxid-só réteg tulajdonságai a meghatározóak. Például termodinamikai szempontból a cink aktívabb, mint a vas, ennek ellenére jobban ellenáll a korrózióknak, mint a vas, mert a felületén kialakuló bázisos karbonát összefüggő szigetelő filmet alkot, ami megvédi a további korróziótól.

Kinetikai szempontból a korrózió egy anódos – a fém oldódása – és egy katódos folyamatból – H^+ -ionok, légköri oxigén, oldott klór redukciójából – áll. A korrózió során a két folyamat sebessége, áramsűrűsége egyenlővé válik, ezért az összefolyamat sebességét az anódos, illetve katódos részfolyamatok sebességének megváltozása befolyásolja. A katódos helyeken lejátszódó folyamatok, a hidrogénfejlődés vagy pedig az oxigén (klór) redukciója polarizációt okoz, ami a katód potenciáljának negatív irányba történő elmozdulását okozza, ez viszont csökkenti a katódos folyamat sebességét, és ezáltal a korrózió sebességét. Megnöviszont a korrózió sebessége az úgynevezett depolarizáció során, a képződött hidrogéngáz eltávozása vagy pedig az oxigén (klór) utánpótlása révén. Ezeket a folyamatokat jól szemléltetik a korróziós diagramok.

Ha valamely fém egy elektrolitoldattal érintkezik, akkor, ha ezt semmi sem gátolja, kialakul a $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ folyamatnak megfelelő egyensúlyi elektródpotenciál (ε_a). Az elektrolitoldatban jelenlevő H^+ -ionok viszont a $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ folyamatnak megfelelő egyensúlyi potenciált igyekeznek kialakítani (ε_k). Mivel mindkét folyamat ugyanazon fém felületén játszódik le, ezért csak úgy kerülhetnek egyensúlyba, ha a két részfolyamat potenciálja egyenlővé válik (lásd 16. ábra), kialakul egy keverék vagy stacionárius potenciál, amit korróziós potenciálnak neveznek (ε_{korr}). A korróziós potenciálon az anódos folyamat sebessége egyenlővé válik a katódos folyamat sebességével ($i_a = i_k$).

A fém oxidációja a stacionárius korróziós potenciálon annál nagyobb sebességgel megy végbe, minél távolabb van egymástól a két folyamat egyensúlyi potenciálja. Ezenkívül az oxidáció sebessége a polarizációs görbék meredekségétől, a részfolyamatokat jellemző túlfeszültségértékektől is függ. Meredek polarizációs görbék kis túlfeszültséggel lejátszódó, nagy sebességű folyamatokat jelentenek. Ezzel magyarázható például az a tapasztalati tény, hogy a fémek korróziója felgyorsul, ha olyan szennyeződések tartalmazznak, amelyeken a H_2 túlfeszültsége alacsony.



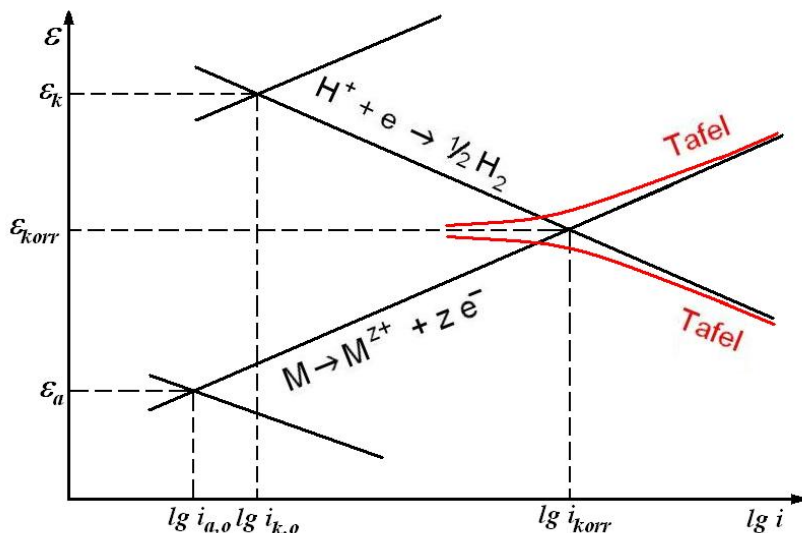
16. ábra: Korróziós diagram

A korróziós áramsűrűség, valamint a korróziós potenciál értékét kísérletileg könnyebben meg lehet állapítani a Tafel-egyenesek alapján, amikor is a polarizációs potenciál és a $\lg i$ -értékpárokat ábrázoljuk a korróziós diagramban. Ez viszont csak abban az esetben lehetséges, ha mind az anódos, mind a katódos folyamatban a sebességmeghatározó lépés a töltésátvitel. Ezt Evans-diagramnak (17. ábra) nevezik.

Az így meghatározott korróziós sebesség, valamint a kísérletileg a tömegcsökkenés alapján meghatározott sebesség között összefüggés adható meg, amelynek konkrét formája attól függ, hogy milyen egységekben mérjük a korróziós sebességet.

Ha a korróziósebességet $mg/dm^2 \cdot nap$ egységben, a korróziós áramsűrűséget pedig $\mu A/cm^2$ egységben mérjük, akkor:

$$v_{korr} = \frac{A_M i_{korr}}{zF},$$



17. ábra: Az Evans-diagram

ha a korróziósebességet mil egységben, a korróziós áramsűrűséget pedig $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ egységben mérjük, akkor:

$$v_{korr} = 0,129 \frac{A_M i_{korr}}{z\rho_M}, \text{ ahol } \rho_M \text{ a fém sűrűsége,}$$

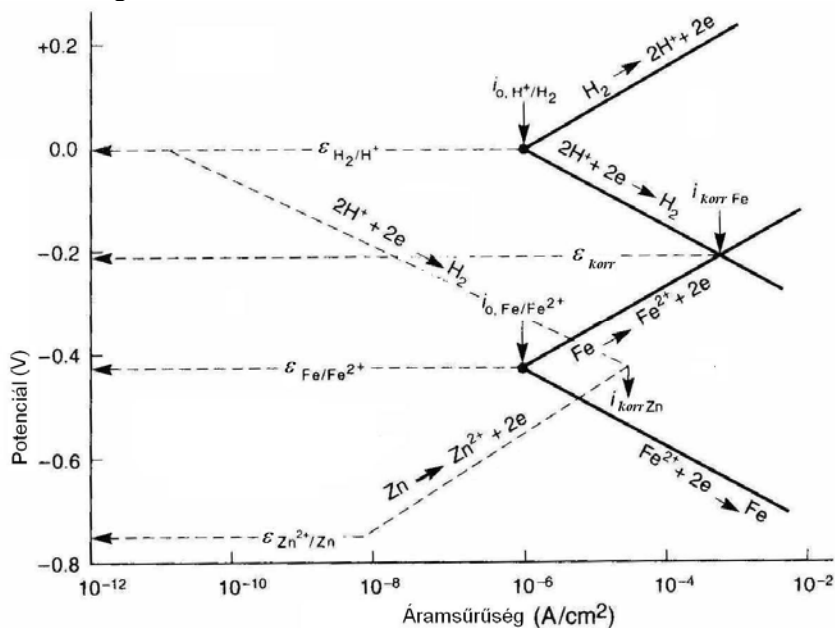
és végül ha a korróziósebességet $\mu\text{g}/\text{év}$ egységben, a korróziós áramsűrűséget pedig $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ egységben mérjük, akkor:

$$v_{korr} = 3,27 \frac{A_M i_{korr}}{z\rho_M}, \text{ ahol } \rho_M \text{ a fém sűrűsége.}$$

1.5.2. A csereáram-sűrűség hatása a korróziós sebességre

A korróziós sebességet és a korróziós potenciál értékét nagymértékben befolyásolja a katódos folyamat (hidrogénfejlődés) túlfeszültsége, illetve a folyamat csereáram-sűrűségének az értéke. Tudott dolog például, hogy a hidrogén nagy túlfeszültséggel fejlődik cinkelektrodon, mivel a csereáram-sűrűség értéke kicsi, ezzel szemben a folyamat vaselektrodon

jóval kisebb túlfeszültséggel megy végbe. Ez azt eredményezi, hogy például sósav tartalmú oldatban a vas korróziós sebessége mintegy 4 nagyságrenddel nagyobb, mint a cink korróziós sebessége. Az egyensúlyi potenciálok alapján viszont azt várnánk, hogy a cink korróziója menjen végbe nagyobb sebességgel. A konkrét viszonyokat a 18. ábrán látható Evans-diagram szemlélteti.



18. ábra: A csereáram-sűrűség hatása a korróziós sebességre

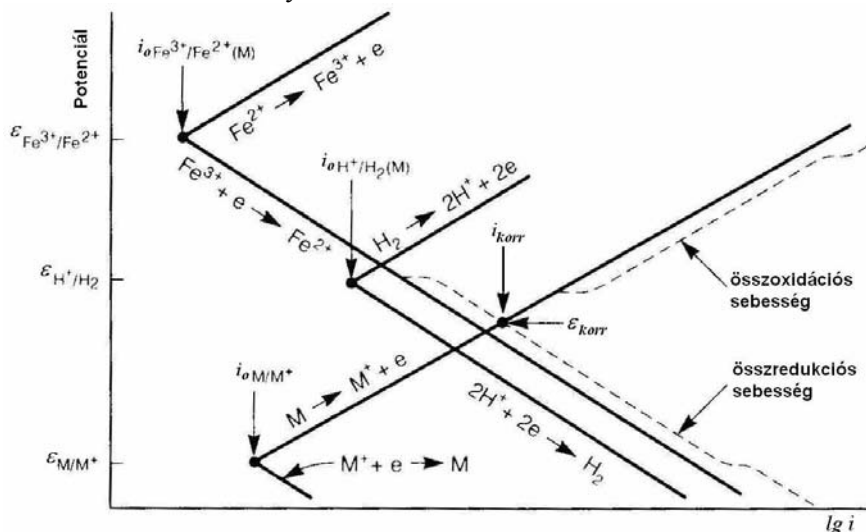
1.5.3. Oxidálószer hatása a korróziós sebességre

Ha erős oxidálószer kerül a rendszerbe, amelynek az egyensúlyi elektródpotenciál-értéke pozitívabb, mint a jelenlevő depolarizátoré, akkor általában három effektus figyelhető meg:

- a korróziós potenciál pozitívabb irányba eltolódik
- mező a korróziós sebesség
- csökken az eredetileg jelen levő depolarizátor hozzájárulása a korrózióhoz.

Ezen hatásokat mutatja be a 19. ábra, ahol a rendszerben jelenlevő Fe^{3+} -ionok hatására bekövetkező korrózióssebesség, növekedés figyelhető meg.

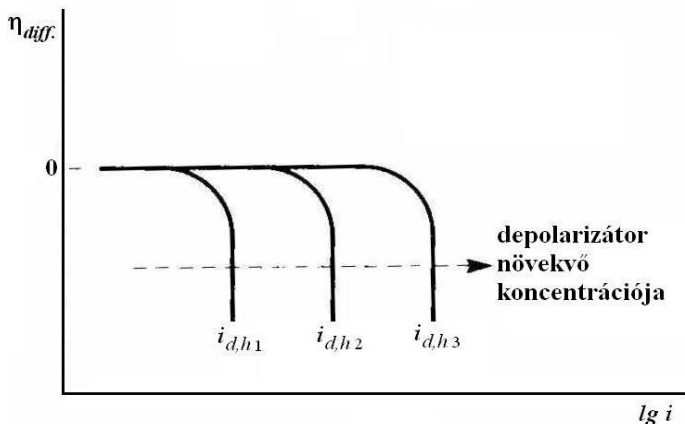
Egy erős oxidálószer jelenléte azonban nem mindig okozza a korróziós sebesség növekedését. Ha az oxidálószer csereáram-sűrűsége nagyon alacsony, akkor előfordulhat, hogy a jelenléte nem jelent semmilyen változást a korróziós folyamatra nézve.



19. ábra: A Fe^{3+} -ionok hatására bekövetkező korróziósebesség-növekedés

1.5.4. A diffúziós gátlás hatása a korróziósebességre

Eddig feltételeztük, hogy a korróziós folyamat során mindig kellő mennyiségű depolarizátor van jelen. Ez viszont általában nem áll fenn. Ha a depolarizátor koncentrációja relatíve alacsony, akkor a diffúziós határáram értéke annyira lecsökken, hogy végül is csökkenteni fogja a korróziós folyamat sebességét.



20. ábra: A diffúziós határáram-sűrűség és a depolarizátor koncentrációja közötti kapcsolat

A diffúziós határáram-sűrűség és a depolarizátor koncentrációja között a következő összefüggés áll fenn:

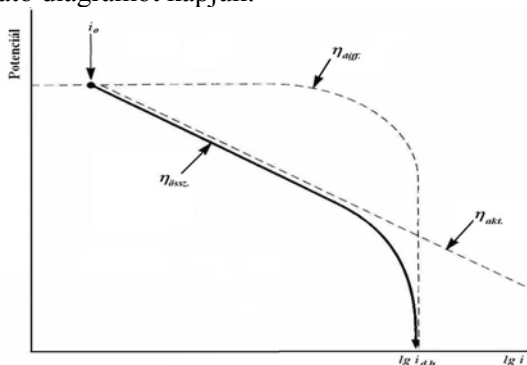
$$i_{d,h} = \frac{D_{dep} z F c_{dep}}{\delta}$$

ahol D_{dep} a depolarizátor diffúziós állandója, z a cserélt elektronok száma, δ a diffúziós réteg vastagsága.

Ha ábrázoljuk a diffúziós túlfeszültséget a diffúziós áramsűrűség logaritmusának függvényében, akkor a 20. ábrán látható diagramot kapjuk.

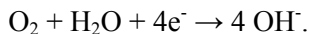
Megfigyelhető, hogy minél nagyobb a depolarizátor koncentrációja, annál nagyobb a diffúziós határáram-sűrűség értéke.

Ha viszont egy diagramban ábrázoljuk a katódos folyamat Tafel-egyenesét és a diffúziós túlfeszültség és áramsűrűség kapcsolatát, akkor a 21. ábrán látható diagramot kapjuk:

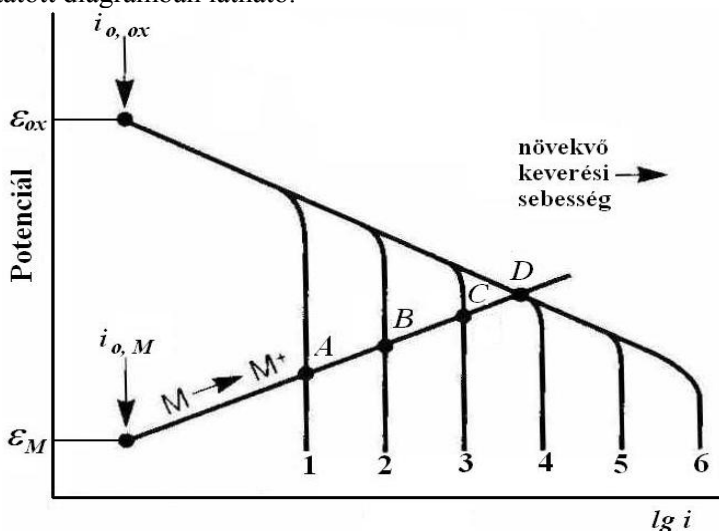


21. ábra: A diffúziós gátlás hatása a korróziós sebességre

Ilyen helyzet áll fenn például a vas tengervízben történő korróziója során. Ebben az esetben a katódos folyamat a vízben oldott oxigén redukciója:

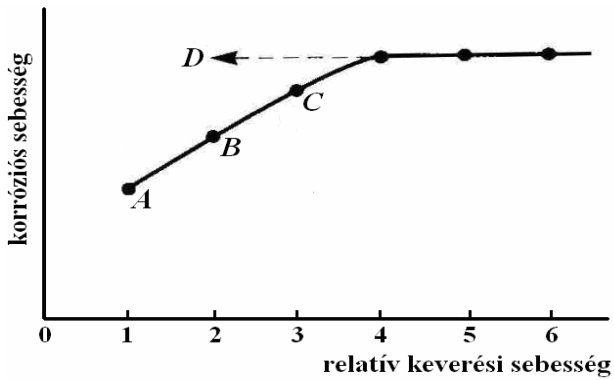


Szobahőmérsékleten az oxigén vízben való oldhatósága relatíve alacsony, 8 ppm körüli. Ilyen körülmények között a korróziós folyamat sebességét a diffúzió határozza meg. Ha viszont a korróziós közeg kevert, akkor gyakorlatilag állandó értéken marad az oxigénkoncentráció (nem csökken a diffúziós gátlás következtében), ez viszont a korróziós folyamat sebességének növekedését eredményezi, mivel ilyen körülmények között nő a diffúziós határáram értéke, ahogy ez a 22. ábrán bemutatott diagramban látható.



22. ábra: A keverés hatása a korróziós sebességre

Szemléletesebb, ha a korróziós sebességet a relatív keverési sebesség függvényében ábrázoljuk.



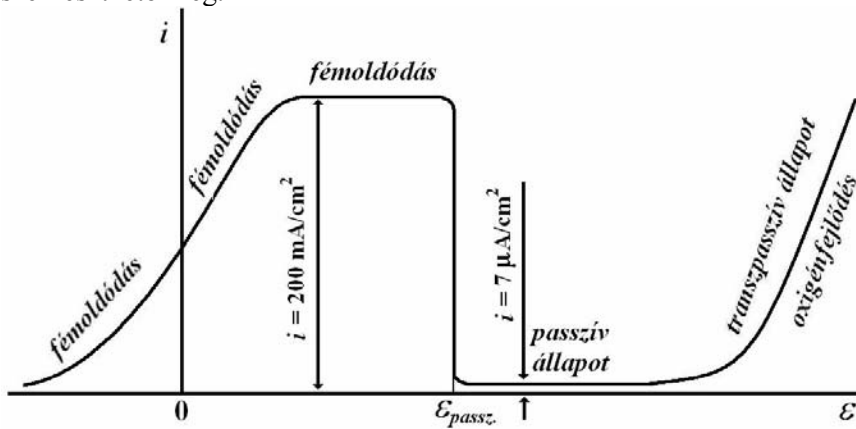
23. ábra: A korróziós sebesség változása a keverési sebesség függvényében

Ekkor láthatóvá válik, hogy a keverési sebesség növekedésével nő a korróziós sebesség mindaddig, amíg a diffúzió határolja a korróziós folyamatok végbemenetelét, viszont miután az aktiváció (a töltésévitel) sebessége válik meghatározóvá, nem nő tovább a korrózió sebessége (lásd a 23. ábrát).

1.6. A passzíválódás

1.6.1. A passzív állapot kialakulása

Egyes fémek anódként kapcsolva, kellően magas pozitív potenciálon úgy viselkednek, mintha lényegesen nemesebbek volnának, mint ahogy ez a standard potenciáljuk alapján várható volna. Ezt a jelenséget passzivitásnak nevezik. Például a vas, nikkel, alumínium-anódok kellően pozitív potenciálon nem oldódnak, hanem felületükön oxigén fejlődik, úgy viselkednek, mint a nemesfém (arany, platina) anódok. Legrégebről a vas passzíválódását ismerik. A jelenséget már 1840-ben Faraday megfigyelte, ennek ellenére még máig sem tisztázott a passzív réteg szerkezete. Anódosan polarizálva a vasat a 24. ábrán látható diagram szerkeszthető meg.



24. ábra: A vas passzivitási diagramja

Növelve a polarizációs potenciált, egyre nagyobb sebességgel oldódik a vas, egy potenciálérték után az oldódási sebesség állandóvá válik, fellép a diffúziós határáram-sűrűség. Tovább növelve a polarizációs potenciált, az áramsűrűség hirtelen öt nagyságrenddel csökken. Azt a potenciálértéket, amelyen bekövetkezik az oldódási sebesség hirtelen csökkenése, passzivációs potenciálnak nevezik. Ezen a potenciálon a vas felületén lévő porózus oxidfilm egy nem porózus, összefüggő elektronvezető filmmé alakul. A film szerkezetét még mindig nem sikerült tisztázni. A

passzíválási potenciálok függenek a pH-tól. Lúgos közeg általában elősegíti a passzivitás kialakulását, vagyis az értékek negatívabbakká válnak.

A hőmérséklet növelése növeli a passzíválási áramsűrűséget, és pozitív irányba tolja el a passzíválási potenciál értékét, tehát megnehezíti a passzivitás kialakulását.

A passzivitás nemcsak anódos áram segítségével, hanem oxidálószerekkel, például kromátokkal, molibdátokkal, wolframátokkal, tellurátokkal, vanadátokkal, nitrítokkal, nitrátokkal, egyes esetekben oldott oxigénnel is elérhető. Ezeket az anyagokat passzivátoroknak is nevezzük.

Megfelelő ötvözők bevitelével a passzíválási potenciál negatívabbá tehető, és a passzíválási áramsűrűség is csökkenthető, ezáltal enyhébb oxidálószerrel is előidézhetik a passzív állapot kialakulását, például a rozsdamentes acélok már az oldott oxigén hatására is passzíválódnak.

A passzív állapot jellemzője az, hogy a kialakult védőrétteg akkor is megmarad, ha a polarizációs potenciált megszüntetjük, sőt árammentes körülmények között is létre lehet hozni erős oxidálószerekkel, például salétrom-savval, ezt figyelte meg Faraday.

Ha a passzív vas anódos polarizációját fokozatosan csökkentjük, akkor a passzívációs potenciálhoz közeli értéken, az ún. aktivációs vagy Flade-potenciálon újra megindul a fém oldódása, megszűnik a passzív állapot. Ennek értéke a közeg pH-jától függ, minél lúgosabb a közeg, általában annál negatívabb a Flade-potenciál. Vason, krómon, nikkelen, valamint vas-króm ötvözetben a Flade-potenciál pH-függését jó közelítéssel az alábbi egyenlet írja le:

$$\varepsilon_F = \varepsilon_F^{\circ} - 0,059 pH$$

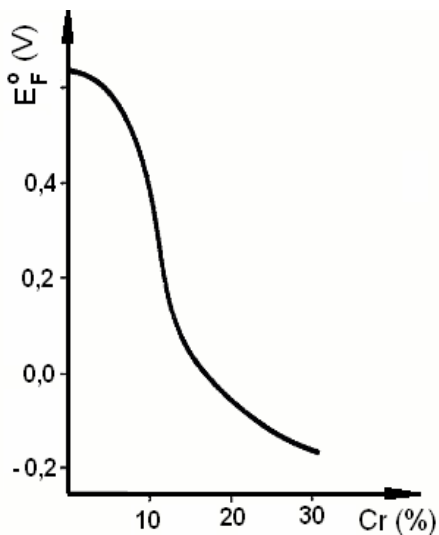
az ε_F° a zérus pH-értéken mért, úgynevezett standard Flade potenciál.

A standard Flade potenciál alapján a fémek és ötvözetek passzív rétegeinek stabilitása összehasonlítható. Minél negatívabb az ε_F° értéke, annál stabilabb a passzív réteg. Az ε_F° értéke krómon $-0,2$, nikkelen $+0,2$, vason pedig $+0,63$ V, így a fémek passzív rétegeinek stabilitása ebben a sorrendben csökken.

Az ötvözetek standard Flade-potenciáljának értéke az összetétel függvényében változik, ahogy ez a 25. ábrán látható a vas-króm ötvözet esetében. Látható hogy a passzív réteg stabilitása ugrásszerűen nő 10–15 % króm-tartalomnál, és 30 % körül gyakorlatilag eléri a tiszta krómra jellemző értéket.

Ha a passzív állapot kialakult, akkor bizonyos mértékig olyan körülmények között is megmarad, amelyek közt eredetileg nem jött volna

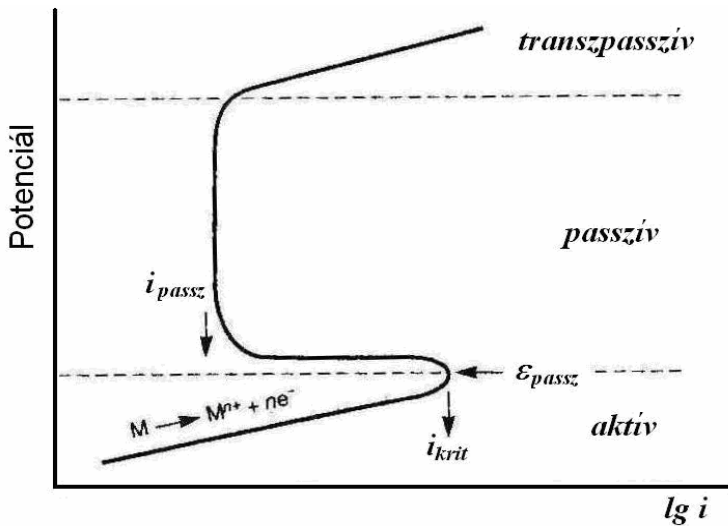
létre. Ha ilyen körülmények között a passzív réteg megsérül, újraképződik, stabil passzivitás jön létre.



25. ábra: A Flade-potenciál változása az összetétel függvényében

A passzív állapot megszüntethető a már említett katódos polarizációval vagy redukálóanyagokkal.

Egyes anyagok elősegítik a passzív állapot kialakulását, ilyen például, a kromát-ion, mások megakadályozzák, mint a klorid-ion.



26. ábra: Az aktív-passzív állapot korróziós digramja

Egyes fémek igen könnyen és spontánul passzíválódnak, ezek közé tartozik a króm, nikkell, alumínium, titán, cirkónium, cink. Ha a vasat krómmal és esetleg nikkellel ötvözik, akkor egy bizonyos ötvözőanyag-koncentráció felett a vas is spontán módon passzíválódik. 12% króm-tartalom felett a vas a legtöbb híg, levegőztetett elektrolitoldattal szemben stabil marad, ez az ötvözet az inox. Ha ehhez még mintegy 8% nikkelt adnak, akkor stabilizálódik a lapcentrált köbös fázis, amit ausztenitikus fázisnak neveznek – ez még jobban megnöveli a vas korrózióállóságát. A Cl⁻ ionok itt is csökkentik a passzív réteg stabilitását, lokális korróziót okozva, végül pedig a passzív réteg eltűnését eredményezik.

A titán, tantál, nióbbium nagyon stabil szigetelő filmeket képeznek, amely ellenáll a nagyon pozitív potenciáloknak is, ezért ezeket a fémeket az ún. katódos védelem során anódként lehet alkalmazni.

Az aktív-passzív állapotot korróziós diagramban is meg lehet jeleníteni, amikor is a polarizációs potenciált ábrázoljuk az áramsűrűség logaritmusának függvényében (26. ábra).

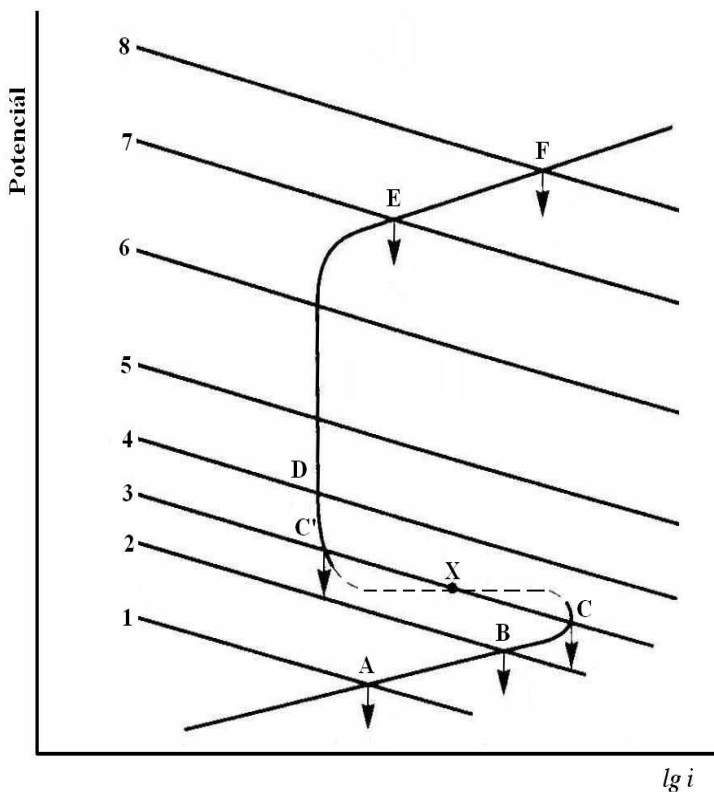
Relatív alacsony polarizációs potenciálon megindul a fém anódos oldódása. Ha a potenciál eléri az elsődleges passzivációs potenciál értékét (ϵ_{passz}), akkor bekövetkezik a passzív réteg kialakulása, az áramsűrűség nagymértékben (5-6 nagyságrend) visszaesik. Tovább növelve a polarizációs potenciált, a fém az ún. transzpasszív állapotba kerül, újra oldódik. A gyakorlatban ritkán fordul elő a transzpasszív állapot kialakulása, mivel igen pozitív potenciál szükséges a beálltához és hamarabb következik be az oxigénfejlődésnek megfelelő potenciál kialakulása.

A hőmérséklet és a savtartalom növekedése általában növeli a passzív állapotban a korróziós sebesség értékét.

1.6.2. Az oxidálószer koncentrációjának hatása a passzív állapot kialakulására

Az oxidálószer koncentrációjának növekedése a katódos reakciót jellemző Tafel-egyenes pozitívabb potenciáltartományba való eltolódását eredményezi. Ennek hatását, a fém aktív-passzív viselkedését, jól lehet szemléltetni a korróziós diagram segítségével (27. ábra).

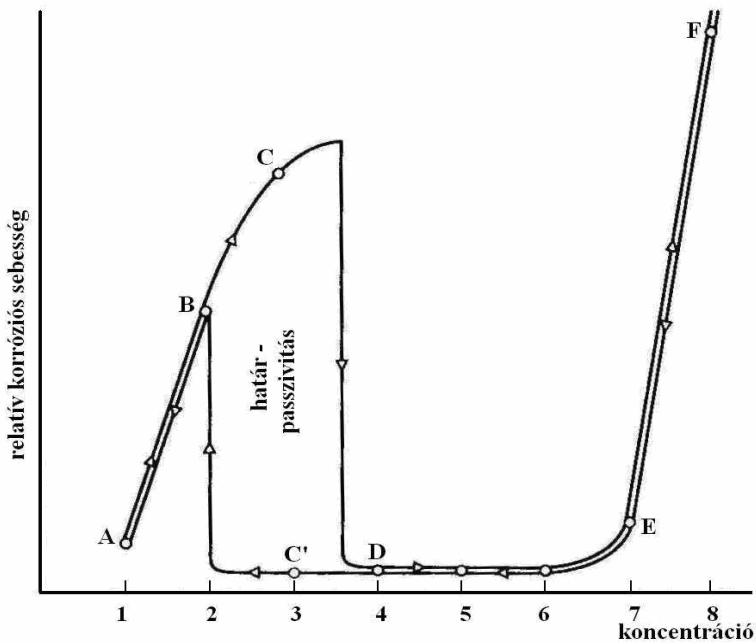
Ha nő az oxidálószer koncentrációja, akkor a megfelelő Tafel-egyenes a pozitívabb értékek irányába tolódik el ($1 \rightarrow 2$), és ennek megfelelően nő a korróziós áramsűrűség ($A \rightarrow B$). Még nagyobb oxidálószer-koncentráció esetében (3) egyaránt létezhet az aktív és a passzív állapot a C és C' pontok között. A szaggatott vonallal jelzett „negatív ellenállású” szakasz az aktív \rightarrow passzív átmenetnek felel meg, ezért az X pont nem jelent egy stabil potenciálértéket, és sohasem észlelhető. Magasabb oxidálószer-koncentráció esetében (4, 5) csak a passzív állapot stabil. Végül ha még tovább nő az oxidálószer koncentrációja (6, 7), beáll a transzpasszív állapot a megfelelő korróziós sebességekkel (E, F).



27. ábra: Az oxidálószer koncentrációjának hatása a passzív réteg kialakulására

Szemléletes képet kapunk, ha a korróziós sebességet az oxidálószer koncentrációjának függvényében ábrázoljuk (28. ábra).

Ha a folyamatot a növekvő koncentrációk irányába hajtjuk végre, akkor a megfelelő koncentrációértéknél beáll a passzív állapot (D) majd pedig a transzpasszív állapot (E, F). Ha viszont az oxidálószer kezdeti nagy koncentrációját fokozatosan csökkentjük, akkor először csökkenni fog a korróziós sebesség a transzpasszív tartományból a passzív tartományba való átmenetnek megfelelően (F, E, D). Tovább csökkentve az oxidálószer koncentrációját a már kialakult passzív réteg megmarad akkor is, ha az oxidálószer koncentrációja kisebb, mint amennyi a passzív réteg kialakulásához szükséges (C'). Ezért a DC'B tartományban a fém passzív, de a passzív réteg bármilyen sérülése (pl. karcolás) destabilizálja a réteget, és a C értéknek megfelelő aktív állapot alakul ki. Ezt a tartományt határpaszivitásnak nevezik.

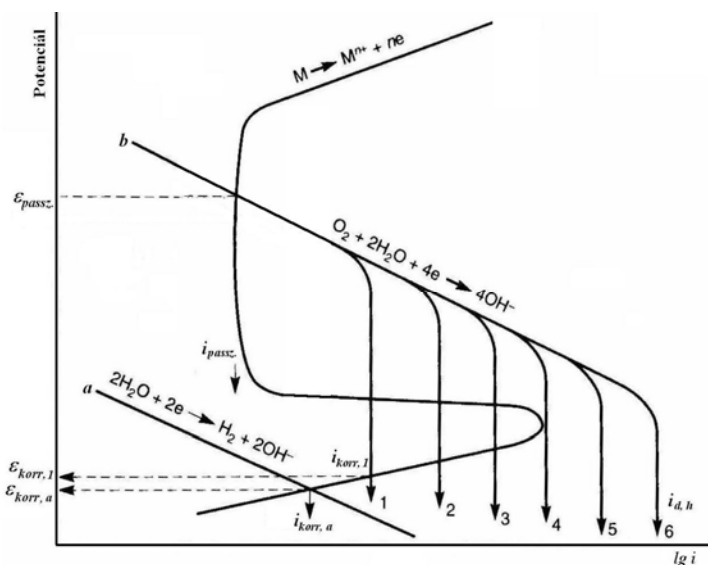


28. ábra: A korróziós sebesség változása az oxidálószer koncentrációjának függvényében

1.6.3. A keverés hatása a passzív rétegre

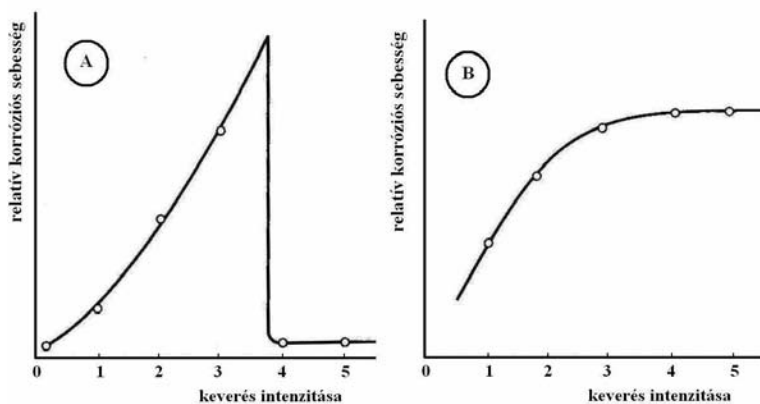
A keverés hatására könnyebbé válik a légköri oxigén bejutása a rendszerbe, ez viszont az oxidálószer koncentrációjának növekedését vonja maga után.

Oxigén hiányában a katódos reakció a hidrogénfejlődés (*a* egyenes), oxigén jelenlétében viszont az oxigén redukciója lesz a katódos folyamat (*b* egyenes). Ebben az esetben viszont jelentkezik a diffúziós gátlás ami annál kisebb határáram-sűrűségeket eredményez, minél gyengébb a közeg keverése, a kialakuló korróziós áramsűrűségek az $i_{korr,1}$, $i_{korr,2}$ stb. lesznek. A keverés erejének növekedésével nő a rendszerben az oldott oxigén koncentrációja, ami a diffúziós határáram-sűrűség növekedését eredményezi. Ha a határáram-sűrűség értéke meghaladja a 4-es állapotnak megfelelő értéket, akkor bekövetkezik a passzív állapot, és a korróziós áramsűrűség értéke lecsökken az i_{passz} értékre (lásd 29. ábra).



29. ábra: A keverés hatása a passzív réteg kialakulására

Tanulságos összehasonlítani, hogyan változik keverés hatására a korróziós sebesség a növekvő oxigénkoncentrációval, egy passzíválódó, illetve egy nem passzíválódó fém esetében.



30. ábra: A keverés intenzitásának hatása a korróziós sebességre

A) passzíválódó fém esetében

B) nem passzíválódó fém esetében

Megfigyelhető, hogy passzíválódó fém esetében egy meghatározott keverési intenzitás felett kialakul a passzív réteg és a korróziós sebesség jelentősen lecsökken, ezzel szemben nem passzíválódó fém esetében a

korrozíós sebesség monoton módon közelít egy maximális határérték felé (lásd 30. ábra).

1.6.4. A passzív réteg szerkezete

Annak ellenére, hogy a passzivitás jelensége több, mint 150 éve ismert, még mindig nincs egy egyöntetűen elfogadott vélemény a passzív réteg szerkezetére vonatkozóan. A kutatásokat megnehezíti, hogy a rendszerből kiemelt felület tulajdonságai lényegesen különböznek a rendszerben levő felületétől.

A legelfogadottabb elképzelés az, hogy a réteg több, egymásra rátevődő filmből áll. A legkülső valószínű Fe_2O_3 , ezalatt egy nagyon sok rácshibát tartalmazó Fe_3O_4 -réteg helyezkedik el, amely a hibás rácsszerkezet miatt félvezető (n-típus) tulajdonsággal rendelkezik. Valószínű, hogy az oxigén kemiszorpciója szerepet játszik a passzív réteg kialakulásában. Az oxigén kemiszorpcióját elősegítik a vasban jelen levő króm-atomok. Ezzel magyarázható az, hogy 12 % krómtartalom felett az ötvözet spontán módon passzíválódik. A passzív réteg kialakulásában valamilyen szerepet játszanak a H^+ , illetve az OH^- -ionok, mivel vízmentes ammóniában végzett vizsgálatok azt mutatják, hogy ott nem alakulhat ki passzív réteg, annak ellenére, hogy a rendszerben megfigyelhető az oldott oxigén redukciója.

A passzív rétegek nagy jelentőségűek az anódos védelemben.

2. A korrózió elleni védelem

2.1. A korrózió elleni védelem módszerei

Nagyon sok módszert dolgoztak ki a korróziós károk csökkentése érdekében. Sokféle csoportosítás lehetséges. A legelfogadottabb a védekezés jellege alapján csoportosítja a módszereket. Ilyen értelemben három csoport alakítható ki:

- a) a korrózió megelőzését célzó módszerek
 - korrózióálló anyagok kidolgozása
 - inhibitorok és korróziógátló anyagok használata
- b) aktív védőeljárások alkalmazása. Ezen módszerek direkt beavatkozást jelentenek a korróziós folyamatokba:
 - katódos védelem
 - anódos védelem
- c) passzív védőeljárások során a védendő tárgyat elzárják a környezettől valamilyen, a tárgy és környezete között kialakított bevonattal
 - teljesen záró bevonatok: tűzzománc, kerámia, cement, gumi és műanyagrétegek
 - nem teljesen záró bevonatok: kémiai és elektrokémiai felületkezelés, foszfátálás, illetve festékek, lakkok, zsírok alkalmazása
 - fémbevonatok: galván, termikus, illetve mechanikus módszerekkel előállított fémbevonatok.

2.2. A korrózió megelőzése

2.2.1. *Korrózióálló anyagok – fémötvözetek*

2.2.1.1. Az ötvözők hatása a korrózióállóságra

A korrózió megelőzésének, csökkentésének legegyszerűbb módja az adott korróziós igénybevételnek ellenálló fém, illetve ötvözet kiválasztása. A kiválasztásnál azonban figyelembe kell venni az

alkalmazni kívánt szerkezeti anyag mechanikai tulajdonságait, megmunkálhatóságát és a gazdaságossági szempontokat is. A drágább szerkezeti anyag nem minden esetben a leginkább korrózióálló is egyúttal.

A korróziós folyamatok bonyolultsága nem teszi lehetővé egy általános érvényű elmélet kidolgozását, amely alapján előre meg lehetne mondani azt, hogy egy fémötvözet milyen mértékben korrózióálló. Éppen ezért a korrózióállóságot a korróziós diagramok alapján kell megbecsülni. A különböző szerkezeti anyagok korrózióállóságát szokás táblázatokba foglalva is megadni, egy ilyen felsorolást tartalmaz a 10. táblázat.

10. táblázat: Egyes fémek és ötvözetek korrózióállósága

Szerkezeti anyag	Közeg
Inox	Salétromsav
Nikkel és övözetei	Tömény lúg
Monel-fém	Hidrogén-fluorid
Hastelloy	Forró sósav
Ólom	Híg kénsav
Alumínium	Szennyezetlen levegő
Ón	Desztillált víz
Titán	Forró, tömény oxidálószerrek oldatai
Acél	Koncentrált kénsav
Tantál	Általánosan korrózióálló

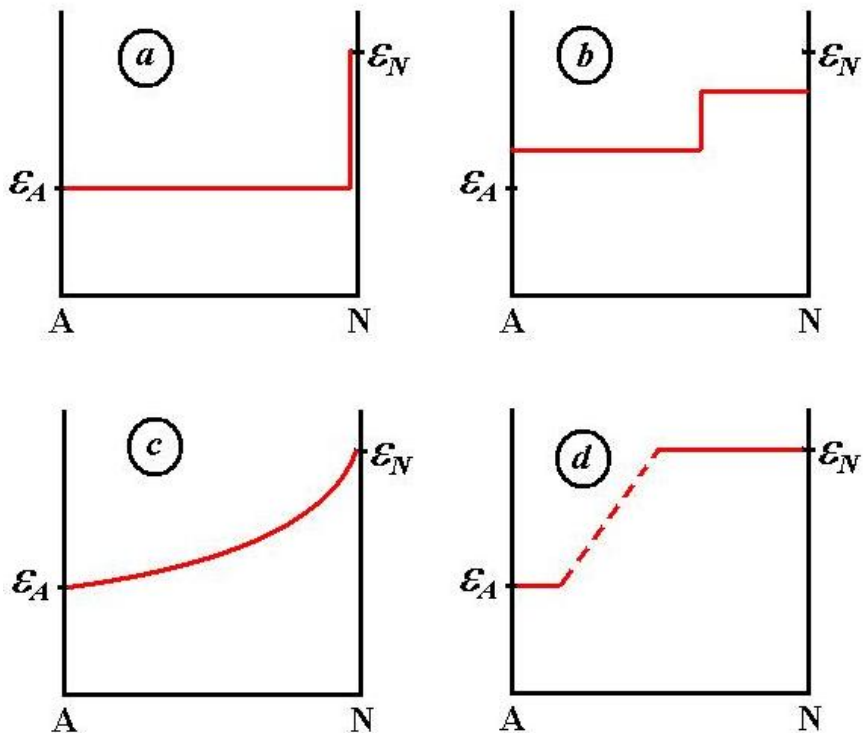
Ismert az a tény, hogy a korróziós folyamat sebessége csökken az anódos és katódos helyek potenciálja közötti különbség csökkenésével. Mivel a katódos hely potenciálja általában adott, elmondható, hogy azonos körülmények között annál lassúbb a korrózió, minél pozitívabb egy ötvözet potenciálja. Azt, hogy egy ötvözet milyen potenciált alakít ki, az ötvözet szerkezete határozza meg.

Általánosan érvényes, hogy minden heterogén ötvözet potenciálja a benne jelen levő kevésbé nemes fém potenciáljával egyezik meg. Ezért azok az ötvözetek, amelyekben ugyanazon fázisok vannak jelen, de eltérő mennyiségben, azonos és a legkevésbé nemes fázis potenciáljával megegyező potenciállal rendelkeznek. Abban az esetben, mikor a kevésbé nemes összetevő eltűnik, a potenciál ugrásszerűen változik és felveszi a nemes összetevő potenciáljának értékét.

A fémek alkotta intermetallikus vegyületek mindkét összetevő potenciáljától különböznek és rendszerint a két érték közé esnek. Ha az ötvözet alkotórészei egymásban és a vegyületben is oldhatatlanok, akkor

a heterogén ötvözetekre érvényes lépcsős potenciálértékek figyelhetők meg.

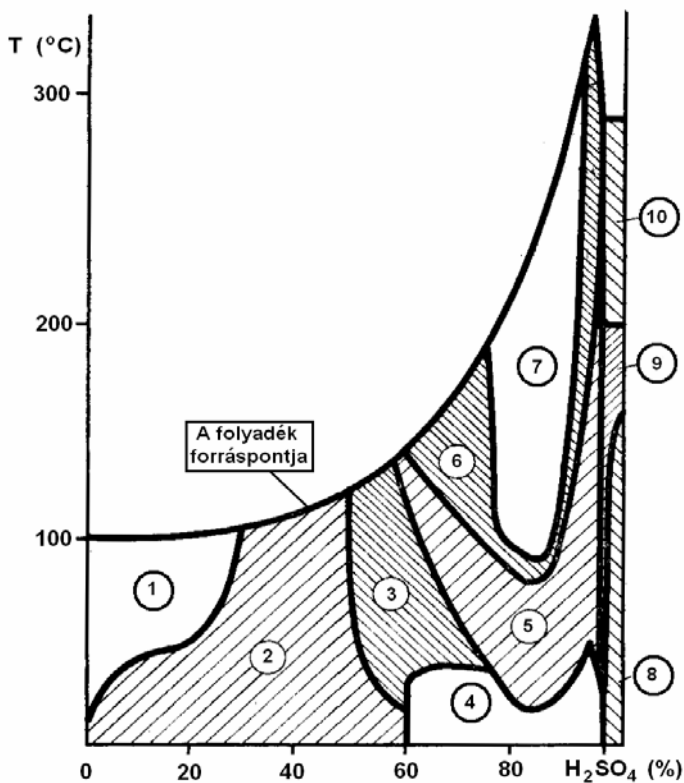
Abban az esetben, ha az ötvözet egy, a teljes koncentrációtartományra kiterjedő szilárd oldat, akkor a potenciálváltozást egy folytonos logaritmikus görbe ábrázolja. Ilyen viselkedés csak akkor figyelhető meg, ha az elektrolitoldatban az ötvözet összetevőinek a koncentrációaránya ugyanaz, mint a szilárd fázisban. Ez viszont csak folyékony ötvözetek esetében lehetséges, amikor a fémbe a diffúzió gyors, és a felületről az oldatba távozott fém az ötvözet belsejéből azonnal pótlódik. Kristályos, szilárd oldat esetében viszont a helyzet megváltozik. A szilárd felületről a kevésbé nemes összetevő oldatba megy – az utánpótlás csak diffúzió révén lehetséges, ez pedig szilárd fázis esetében nagyon lassú, ezért a felületről a kevésbé nemes összetevő eltűnik, és a teljes felületet a nemesebbik alkotórész fogja beborítani, ez viszont a potenciál hirtelen ugrását eredményezi. Ennek következtében az ötvözetsorozat esetében annak a fémnek a potenciálját veszi fel az ötvözet – az összetételtől függetlenül, – amelyben a nemesebb alkotó van túlsúlyban. Ha viszont a kevésbé nemes van túlsúlyban, az ötvözet ennek a fémnek a potenciálját veszi fel. A potenciál változását két vízszintes részt magában foglaló törtvonal ábrázolja, a vonal töréspontjai $1/8$, $2/8$ vagy $4/8$ atomaránynál vannak (31. ábra).



31. ábra: Az ötvözetek korróziós potenciáljának változása
 A – aktív fém, N – nemes fém
 a) heterogén ötvözet, b) intermetallikus heterogén ötvözet
 c) homogén cseppfolyós ötvözet, d) homogén kristályos ötvözet

Ezek alapján elmondható, hogy az ötvözetek korrózióállóságát nem befolyásolja jelentősen az ötvözet potenciáljának a megváltozása.

Az egyes fémek, ötvözetek viselkedését a gyakrabban előforduló korróziós közegekben az ún. izokorróziós diagramokban szokták ábrázolni. Ezek a diagramok a korrozív anyag és a hőmérséklet függvényében különböző zónákat tartalmaznak, és az egyes zónákra nézve megadják azokat a szerkezeti anyagokat, melyeknek a korróziósebessége az adott zónában nem halad meg egy bizonyos értéket. Példaképpen először kénsavra (32. ábra), majd sósavra (33. ábra) mutatunk be ilyen izokorróziós diagramokat, megadva azokat a szerkezeti anyagokat, amelyek korróziósebessége nem haladja meg az 0,5 mm/év értéket.

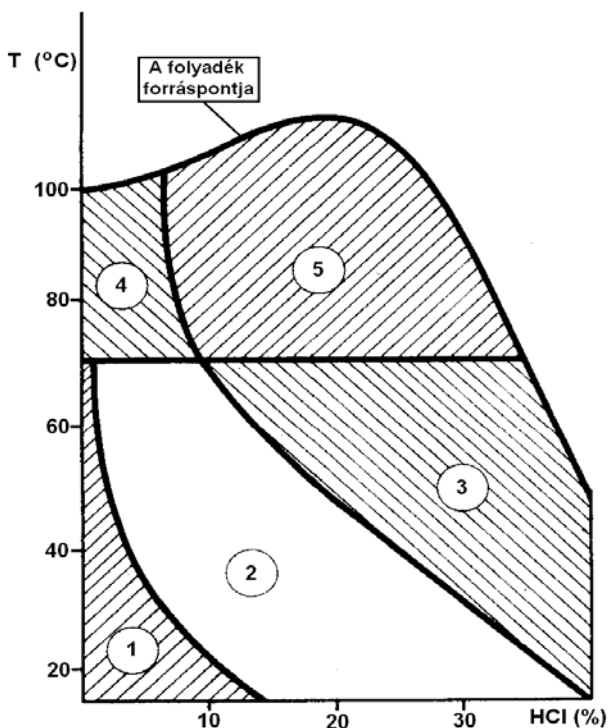


32. ábra: A kénsav izokorróziós diagramja

Az egyes területekhez tartozó fémek és ötvözetek a 11. táblázatban vannak felsorolva

11. táblázat: Izokorróziós fémek és ötvözetek a kénsav esetében

Zóna	Szerkezeti anyag
1	Au, Pt, Ag, Zr, W, Mo, Pb, Ta, Hastelloy B, inox (18 Cr, 12 Ni), alumíniumbronz (10 %), Cu és Monel levegőmentesen
2	Mint az 1-es zóna, Si-tartalmú vas
3	Au, Pt, Zr, Mo, Pb, Ta, Si-tartalmú vas, Hastelloy B, Monel levegőmentesen
4	Au, Pt, Zr, Pb, Ta, Si-tartalmú vas, Hastelloy B, Acél
5	Au, Pt, Ta, Si-tartalmú vas, Hastelloy B
6	Au, Pt, Ta, Si-tartalmú vas, Hastelloy B
7	Au, Pt, Ta, Si-tartalmú vas
8	Au, Pt, Acél, Inox (18 Cr, 12 Ni)
9	Au, Pt, Inox (18 Cr, 12 Ni)
10	Au, Pt



33. ábra: A sósav izokorróziós diagramja

Az egyes területekhez tartozó fémek és ötvözetek a 12. táblázatban vannak felsorolva

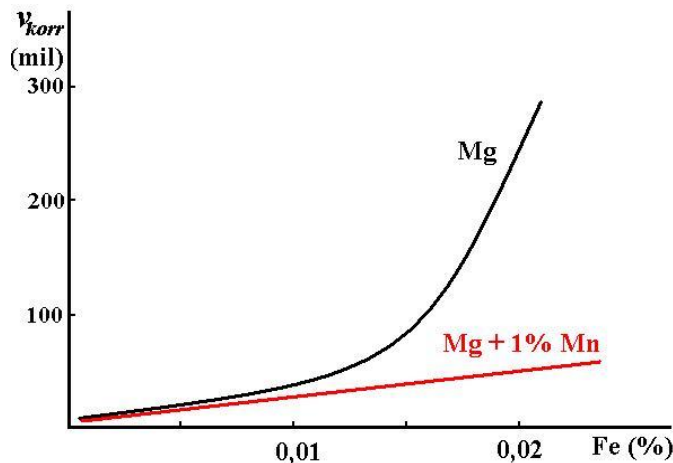
12. táblázat: Izokorróziós fémek és ötvözetek a sósav esetében

Zóna	Szerkezeti anyag
1	Ag, Pt, Ta, Zr, W, Hastelloy B, valamint Ni, Cu, szilikon-bronz, Monel levegőmentesen
2	Ag, Pt, Ta, Zr, Mo, Hastelloy B, valamint szilikon-bronz levegőmentesen
3	Ag, Pt, Ta, Zr, Mo, valamint Hastelloy B klórmentesen
4	Ag, Pt, Ta, Zr, W, valamint Hastelloy B klórmentesen
5	Ag, Pt, Ta, Zr, valamint Hastelloy B klórmentesen

Ezek a diagramok csak tájékozódásra valók és az általános, egyenletes korrózióról adnak felvilágosítást.

2.2.1.2. A katódos folyamatok fékezése

Egy ötvözet korrózióállósága függ attól, hogy milyen túlfeszültséggel mennek végbe a katódos, illetve anódos folyamatok.



34. ábra: A mangán hatása a technikai magnézium korróziójára

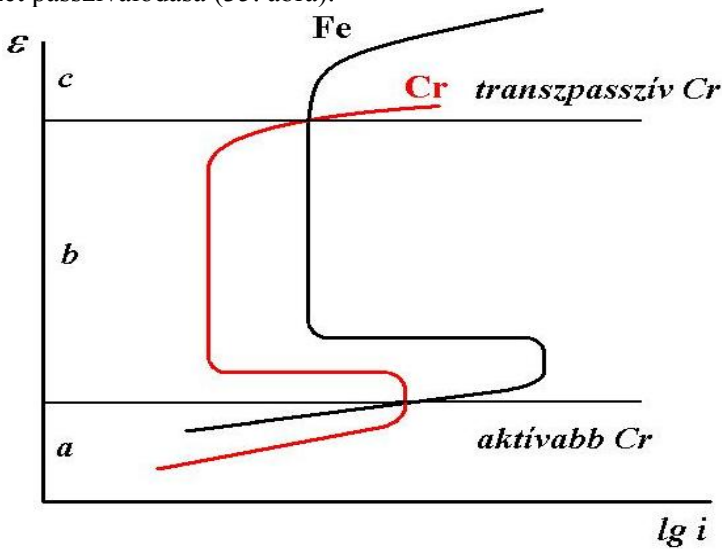
Ha sikerül megnövelni a katódos folyamatok túlfeszültségét, akkor ez a teljes korróziós folyamat sebességcsökkenését eredményezi. Nagy tisztaságú cink, vas, alumínium előállításával csökkenteni lehet ezen fémek korróziós sebességét, mivel nincsenek jelen olyan szennyeződések, amelyekben a hidrogén kis túlfeszültség mellett fejlődhetett volna. Ugyanakkor olyan anyagok használatával, amelyeken a hidrogén túlfeszültsége nagy, (pl. Cd, Hg, Mn) csökkenteni lehet a korróziós sebességet.

A technikai tisztaságú, vassal szennyezett magnézium esetében 0,5-1% Mn hozzáadása jelentősen csökkenti a korróziós sebességet (34. ábra). Ez azzal magyarázható, hogy a mangán preferenciálisan a vasra rakódik, és így megnő a hidrogén túlfeszültsége.

2.2.1.3. Az anódos folyamatok fékezése

Sokkal hatékonyabb viszont, ha olyan ötvözőanyagokat alkalmaznak, amelyek révén csökken az anódos folyamatok sebessége és ezáltal maga a korrózió is lelassul. Ezt általában (de nem ez az egyetlen lehetséges módszer) úgy érik el, hogy az ötvözőanyag révén elősegítik a passzív réteg kialakulását.

Egy könnyen passzíválódó adalék elősegíti az ötvözetben is a passzív réteg kialakulását. Ez valószínű annak tulajdonítható, hogy az adalék a felület közelében koncentrálódik. Ha feltételezzük, hogy az ötvözet alkotói az ötvözetben is megtartják a tiszta állapotra jellemző tulajdonságaikat, akkor eléggé szemléletes módon magyarázható az ötvözet passzíválódása (35. ábra).



35. ábra: A króm hatása a vas passzíválódására

Az *a* és *c* potenciáltartományban a krómatomok könnyebben távoznak, mint a vasatomok, ezért a felület feldúsul vasatomokban.

A *b* potenciáltartományban a vas aktívabb, a felületen a króm dúsul fel, ami viszont könnyen passzíválódik, ami viszont a teljes felület passzíválódását eredményezi. A tapasztalat azt mutatja, hogy a krómhoz hasonlóan viselkedik a nikkell, molibdén, szilícium, titán, nióbbium is a vasalapú ötvözetekben.

A korrózióálló ötvözeteket különböző szempontok alapján csoportosítják. Összetétel alapján megkülönböztetünk:

- vas-, réz-, nikkell-, alumínium-, magnézium-, ólom-, ón-, cink- és kadmiumalapú ötvözeteket
- ritkafém (Mo, Ta, Nb, Ti, Zr) alapú ötvözeteket
- és nemesfém (Au, Pt) alapú ötvözeteket.

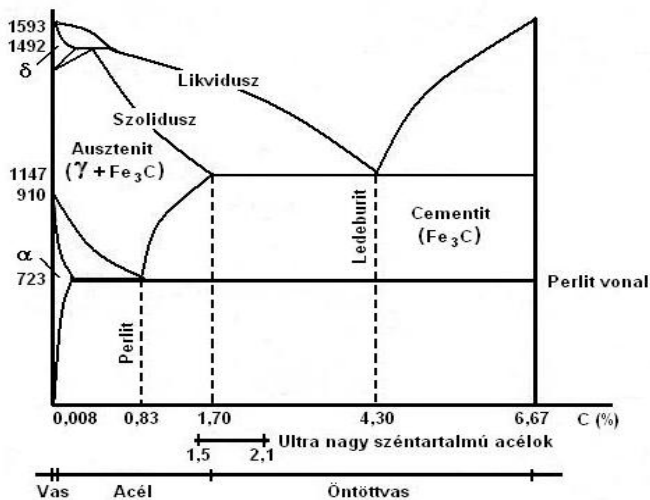
Korrózióállóság alapján:

- inox
- saválló
- termostabil és

- speciális ötvözetek.
- Szerkezet alapján beszélünk
- szilárd oldatokról,
 - binér heterogén és
 - komplex heterogén ötvözetekről.

2.2.1.4. A vas ötvözetei

A technikában használatos vaselemek gyakorlatilag a vas szénal alkotott ötvözetek, illetve ezekből előállított komplex ötvözetek.

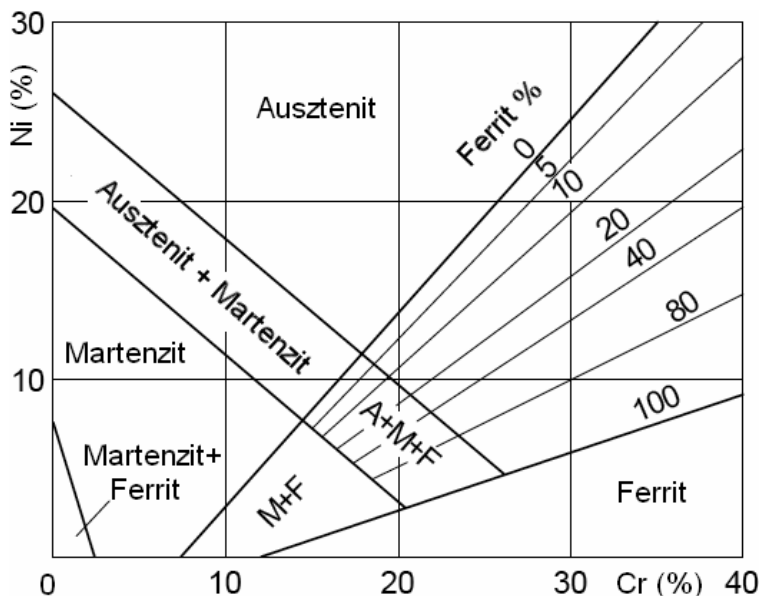


36. ábra: A vas és szén fázisdiagramja

A széntartalom alapján háromféle vasat különböztetünk meg: 0,008 % alatt szénvasról beszélnek, 0,008–1,7 % széntartalom mellett acélok, efelett $\approx 6,67$ %-ig öntöttvas létezik. Természetesen ezek a határok nem élesek: 1,5–2,1 % széntartalom mellett szokás ultranagy széntartalmú acélokról beszélni. A szénvas lágy, könnyen nyújtható alacsony hőmérsékleten, a tércentrált α módosulata stabil. 910 °C fölött a lapcentrált γ , míg 1390 °C fölött az újra tércentrált δ létezik (36. ábra).

A vas szénal egy metastabil karbidot (Fe_3C) alkot, ami rideg és igen kemény, ezért cementitnek nevezik. A γ vas és a cementit szilárd oldata a szintén metastabil ausztenit. 0,83% széntartalom esetében lassú hűtés mellett 723 °C alatt a cementit és az α vas váltakozó rétegekben válik, amit perlitnek neveznek. Gyors hűtés esetén viszont a nagyon kemény és törekeny martenzit képződik.

2.2.1.4.1. Korrózióálló acélok



37. ábra: A különböző inoxacélok stabilitási tartománya a Cr- és Ni-tartalom függvényében

A rozsdamentes vagy inoxacélok fő ötvözőeleme a króm, amely legalább 11–12 %-ban van jelen. Jó passzíválhatóságuk miatt sok közegben alkalmazhatók. Több típusuk van, melyek korrózióállósága, mechanikai tulajdonságai és ára tág határok között változik. A rozsdamentes acélok osztályozásának egyik alapja a kristályszerkezetük, így beszélünk ausztenites, ferrites és martenzites acélokról (37. ábra).

A martenzites inoxacélok ötvözőelemként általában csak krómot tartalmaznak 12–17 %-nyi mennyiségben. Nagy szilárdsággal, viszont kis szívóssággal rendelkeznek. A martenzites rozsdamentes acélok a közönséges acélokhöz hasonlóan hőkezeléssel keményíthetők, növekvő keménységgel a szilárdságuk nő, duktilitásuk csökken. Keményített állapotban korrózióállóságuk rendszerint jobb, mint lágyítva. Olyan helyen használják őket, ahol közepes korrózióállóság, de nagy keménység és szilárdság szükséges. A gyártási folyamatok során edzésre és nemesítésre szorulnak. Kémiai berendezésekben krakkoló reaktorok, illetve élelmiszeripari, orvosi és háztartási eszközök készítésére használják.

A ferrites inoxötvözetek mintegy 15–18 % króm mellett rezet, nikkelt, titánt, tantált vagy molibdént tartalmaznak. A ferrites rozsdamentes

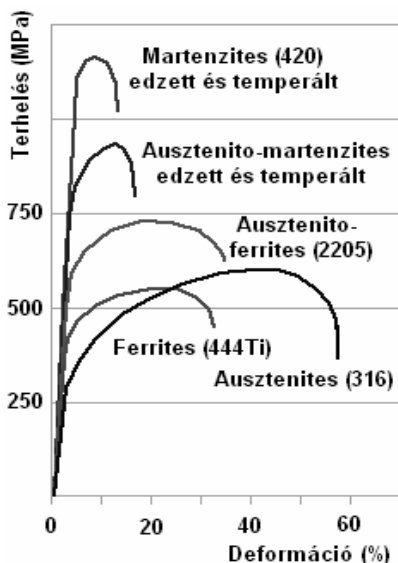
acélok hőkezeléssel általában nem keményíthetők, de hidegmegmunkálással igen. Feszültségkorróziós ellenállásuk nagy. Különböző típusaik jól ellenállnak az atmoszferikus korrózióknak, a salétromsavnak, nagy hőmérsékleten végbemenő oxidációnak és kéntartalmú gázoknak. Könnyen megmunkálhatók, viszont hajlamosak az elridegedésre és szemcsedurvulásra, főleg a hegesztések helyén. A HNO_3 -gyártásban, az élelmiszeriparban, illetve tömegáruk és orvosi műszerek előállítására használják.

Az ausztenites inoxacélok legalább 12 % króm mellett ≈ 8 % nikkelt tartalmaznak, amely stabilizálja a metastabilis ausztenitfázist. Jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, nem törékenyek, kis szilárdságúak, de nagy szívóssággal bírnak. Az ausztenites acélok képezik a rozsdálló acélok leginkább elterjedt csoportját. Hőkezeléssel szintén nem keményíthetők, csak hidegmegmunkálással. Korrózióállóságuk is jobb az előző két csoporténál. Korrózióállóságuk és hőállóságuk króm- és nikkeltartalmuk növelésével nő. Hajlamosak kristályközi korrózióra. Tartályokat, csővezetéseket, reaktorokat, illetve háztartási eszközöket állítanak elő belőlük. Az alaptípus 18 % krómot és 8 % nikkelt tartalmaz, amelyhez titánt vagy nióbbiumot adnak kis mennyiségben, hogy visszaszorítsák a kristályközi korróziót. 2–4 % mangántartalom mellett jól ellenállnak a kénsav és a klórozott termékek korróziójának. A 15 % mangántartalmú ausztenites acélokat a gyógyszer-, fotó- és élelmiszeriparban használják.

A 20 % feletti króm- és 8 % nikkeltartalmú ausztenito-ferrites inoxok nem érzékenyek a kristályközi korrózióra és ellenállóak a külsőáram-korrózióval szemben. Mechanikai tulajdonságaik (38. ábra) jobbak az ausztenites acélok tulajdonságainál, viszont körülményes az előállításuk. Összetételük a következő határok között változik: C: 0,5; Si: 0,5; Mn: 0,5; Cr: 20–22; Ni: 8; Mo: 2,5 és Cu: 1,5 %.

A nem megfelelő hőkezelés a rozsdamentes acélok szenzibilizálódását, és a kristályközi korrózió következtében, a mechanikai tulajdonságok katasztrofális leromlását okozhatja. A szenzibilizálódás körülményei az acél típusától függenek. Az ausztenites rozsdamentes acélok szenzibilizálódása a 400–850 °C hőfoktartományban következik be. A szenzibilizálódás körülményei függenek az összetételtől is (széntartalom) és a folyamathoz szükséges idő alacsonyabb hőmérsékleten jóval nagyobb, mint magasabb hőmérsékleten. Az acélt nagy hőmérsékletről lehűtve, a hűtési sebességtől függ a szenzibilizálódás. Gyors hűtéskor nem tapasztalható, ezért hegesztés után ajánlatos az acélt edzéssel lehűteni. A nikkeltartalom növelése csökkenti, a molibdén pedig növeli az időt. A kristályközi korróziós károsodás 1050–1100 °C-ról való

edzéssel, a szénttartalom csökkentésével, illetve az acél stabilizálásával előzhető meg.



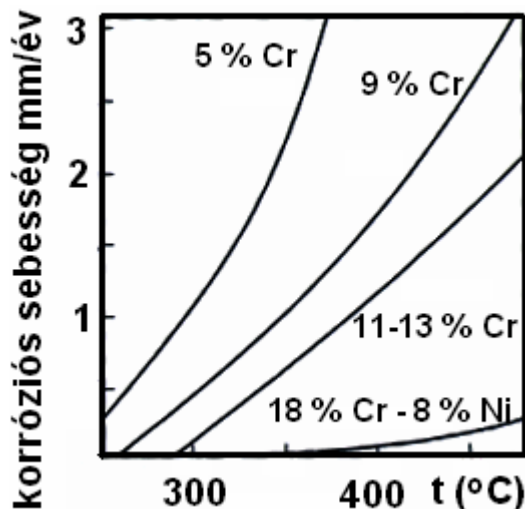
38. ábra: A különböző inoxacélok teherbíró-képessége

A ferrites rozsdálló acélok a kristályközi korrózió szempontjából az auszteniteseikkel ellentétesen viselkednek. A szenzibilizálódás 925 °C fölött következik be, és hatását 10–60 perces, 650–815 °C közötti hőkezeléssel lehet megszüntetni. A magasabb szenzibilizálódási hőfok miatt, a szenzibilizálódás közvetlen a varratnál következik be. A hőkezelésen kívül előnyös a szénttartalom csökkentése is. Halogén ionokat tartalmazó közegben lyukkorrózió alakul ki a rozsdamentes acélokon, viszont nem jelezhető lyukkorrózió levegőtől mentes kloridion-tartalmú oldatokban, illetve erős savakban (még ha van is jelen levegő). A martenzites és ferrites acélok lyukkorróziós hajlama nagyobb mint az auszteniteseiké.

2.2.1.4.2. Hőálló acélok

A hőálló acélok korrózióálló tulajdonsággal rendelkeznek, több száz fokos hőmérsékleten (39. ábra). Az oxidációval szembeni ellenállásuk a króm-tartalmuknak köszönhető, legalább 5 %-os mennyiségben kell, hogy jelen legyen. 2 % körüli szilícium és 0,5–5 % alumínium tovább növeli a korrózióállóságot. A martenzites acélok 5–6 % krómot

tartalmaznak. A 13 % Cr és 2,5–3,5 % Al-tartalmú ötvözet 1000 °C-ig használható.



39. ábra: Egyes inoxacélok korrózióállósága az összetétel és a hőmérséklet függvényében, kénhidrogénes közegben

A ferrites hőálló acélok 17 % krómtartalom mellett 850 °C-ig, 27–30 % króm-tartalommal viszont 1100 °C-ig használhatók. Az alumínium és szilíciumtartalom a tűréshatárt egész 1300 °C-ig emeli.

Az ausztenites acélok 18 % króm és 8 % nikkeltartalom mellett 900 °C-ig, 25 % króm és 12 % nikkeltartalom mellett 1100 °C-ig ellenállnak az elektrolitolvadékok korróziós hatásának.

Az inoxacélok korrózióállóságáról a következő általános esetek adnak felvilágosítást:

A rozsdamentes acélok ellenállók:

- salétromsavban tág hőmérséklet-, és koncentrációtartományban
- igen híg kénsavban szobahőfokon, nagyobb koncentrációnál csak akkor, ha a közeg oxidáló ionokat (Fe^{3+} , Cu^{2+}) vagy salétromsavat tartalmaz, illetve ha az acélhoz kis mennyiségű nemesfémot ötvöznek
- sok szerves sav oldatában
- kénessav (H_2SO_3) oldatában
- lúgokban (kivéve, ha forró, tömény lúgban mechanikai feszültség is jelen van egyidejűleg)
- az atmoszférában.

A rozsdamentes acélok nem ellenállók:

- halogenidsavak (HCl, HBr, HF) híg, illetve töményoldataiban
- oxidáló kloridoldatokban (FeCl₃, HgCl₂, CuCl₂, NaOCl)
- tengervízben, kivéve, ha katódos védelemmel látják el
- néhány szerves sav (hangyasav, tejsav, oxálsav) oldatában
- klorid-iont és oldott oxigént tartalmazó vizekben 80 °C felett, mechanikai feszültség jelenléte esetén.

2.2.1.4.3. Korrózióálló öntöttvasak

A szilíciumtartalom nagy korrózióállóságot biztosít a különböző öntöttvas ötvözeteknek. 14,5 % szilíciumtartalom mellett az öntöttvas ellenálló a kénsavval szemben, míg a forrás hőmérsékletén is a 16,5 % szilíciumtartalom esetében a salétromsavval szemben is ellenállóvá válik. A sósavval szemben legalább 17 % szilícium és 3,5% molibdén-tartalomra van szükség.

A krómtartalom ellenállóvá teszi az öntöttvasat az oxidációsavakkal szemben, ugyanakkor jelentősen megjavítja a mechanikai sajátságait és a termikus sokkokat is eltűri.

A 18 % nikkeltartalmú öntöttvas réz ötvöző jelenlétében a sósavnak, a foszforsavnak 30 °C-ig áll ellen.

A hőálló öntöttvasak szilícium-, króm-, nikkeltartalmúak, jól tűrik a termikus és mechanikus sokkhatásokat és többszáz fokig formatartóak.

2.2.1.5. Korrózióálló alumíniumötvözetek

Az alumínium spontánul passziválódik, a passzívréteg 4–8 pH-tartományban védőhatást fejt ki. Kloridion-tartalmú vizekben pittingesedik. Ha az oldat Fe³⁺-, vagy Cu²⁺-ionokat tartalmaz, ezek a felületre kicementálódva galvánkorróziót idéznek elő, illetve a potenciált a kritikus pittingképződési potenciál fölé emelve, pittingképződést idéznek elő. Katódos védelem alkalmazásánál el kell kerülni a túlvédelmet, mert a túlzott hidrogénfejlődés miatt a közeg helyileg lúgosodhat, ez pedig korróziót idézhet elő. Higannyal vagy higanyvegyületek oldatával érintkezve az alumínium katasztrofális gyorsasággal korrodálódik. A higany (kicementálódva a felületre) az alumíniummal amalgámot képez, amely felületén az alumínium gyorsan oldódik, majd a higany újabb alumíniummennyiséget amalgamál. Rézzel, rézötvözetekkel, illetve a legtöbb közegben vassal érintkezve

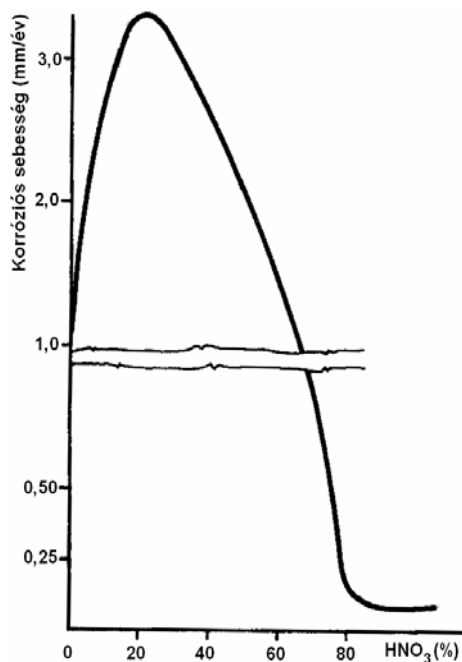
galvánkorrózió alakul ki az alumíniumon. A kadmium és az ón potenciálja sok közegben közel esik az alumíniuméhoz, így ezekkel érintkezve nincs nagy korrózió. A cink savas és semleges közegben katódosan védi az alumíniumot, lúgos közegben azonban megfordul a polaritás és az alumínium károsodik. Magnézium a legtöbb esetben túlvédelmet idéz elő alumíniumon, így kerülendő a két fém direkt érintkezése.

Az alumínium ellenálló a következő körülmények között:

- meleg és hideg ammónium-hidroxid oldatokban
- meleg és hideg ecetsav-, citromsav- és maleinsav oldatokban
- zsírsavak oldataiban
- 80 % fölötti koncentrációjú salétromsavban, 50 °C alatt (a kereskedelmi tisztaságú Al). A korróziósebesség a HNO₃ koncentráció függvényében a 40. ábrán látható)
- desztillált vízben
- atmoszférában (kivétel a tengeri atmoszféra)
- kén, hidrogén-szulfid és egyéb kénvegyületek esetén
- fluortartalmú hűtőgázokban (freon).

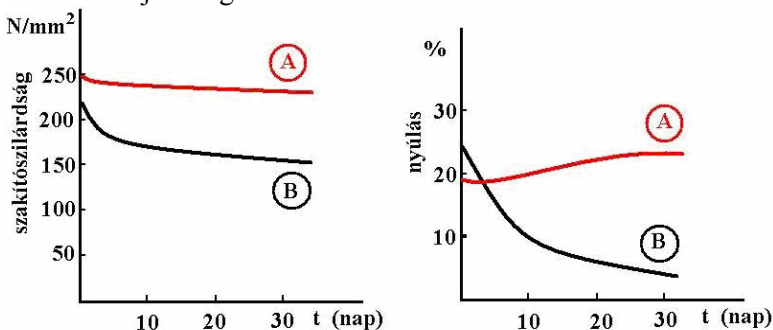
Az alumínium nem ellenálló az alábbi közegekben:

- erős savakban (HCl, HBr, HF, HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄), hangyasavban, oxálsavban
- triklórecetsavban
- alkáliákban (erős lúgok oldatai, oltott mész, friss beton, alkalikus szerves aminok, szappanoldatok)
- higany és higany-sók jelenlétében
- tengervízben
- klórozott szénhidrogénekben
- vízmentes etil-, propil-, butil-alkoholban (víz nélkül nem épül ki a passzív réteg)
- nedves fával történő érintkezés során
- nehézfémionokat tartalmazó vizekben.



40. ábra: Az alumínium korrózióállósága a salétromsav-koncentráció függvényében, szobahőmérsékleten

Az alumíniumot elsősorban a mechanikai tulajdonságainak javítása érdekében ötvözik. Az alumíniumnak nincs olyan ötvözője, amellyel szilárd fázisban elegyedne, ezért az alumíniumötvözetek mindig több fázist tartalmaznak, ami elősegíti a kristályközi korróziót (41. ábra). A kristályközi korrózió viszont nagymértékben lerontja az ötvözet mechanikai tulajdonságait.



41. ábra: Az alumíniumötvözetek korrózióállósága

A duralumínium jelentős mennyiségű rezet tartalmaz. Ez 480 °C felett homogénean oszlik el az ötvözetben, és gyors hűtésekor nem következik be heterogén kiválás. Az ötvözet szilárdságát a szemcsehatárokon megjelenő CuAl_2 -fázisnak köszönheti, mely kialakulását 120 °C felett végzett mesterséges öregítéssel gyorsítják meg. Ez azonban a szemcsék felülethez közeli részein rézben való elszegényedést okoz, és így az ötvözet kristályközi korrózióra hajlamossá válik. További hevítés kissé rontja a mechanikai tulajdonságokat, viszont a szemcsén belül egyenletes rézeloszlást eredményez, ami megszünteti a kristályközi korróziós hajlamot. A tiszta alumínium nem hajlamos feszültségkorrózióra, a duralumínium igen. 4,5 % fölötti magnézium, illetve 4 % fölötti cink szintén növeli a feszültségkorróziós érzékenységet.

Az alumínium ötvözei korrózióállóság szempontjából általában nem érik el a tiszta alumínium tűrőképességét, mivel ötvözőinél kevésbé nemesek. Kivételt csak a magnéziummal, illetve szilíciummal alkotott ötvözei képeznek. Egyéb alumíniumötvözeteket nagyon nagy tisztaságú (99,99%) alumíniumbevonattal tesznek korrózióállóvá.

2.2.2. Inhibitorok használata

Az inhibitorok azok az anyagok, amelyek kis koncentrációban is nagymértékben csökkentik a korróziós folyamatok sebességét anélkül, hogy jelentősen hatnának a korrozív komponensek mennyiségére. Az inhibitorok használata zárt rendszerek esetében célszerű, mivel a nyílt rendszerek esetében fogyóanyagként való használatuk sem gazdasági, sem környezetvédelmi szempontból nem előnyös. Ez feltételezi az erőteljes keringtetést, illetve azt, hogy a rendszerben ne legyenek holt elágazások, ahol beindulhat a koncentrációkülönbség okozta korrózió.

Az alapján, hogy milyen körülmények között kerül sor az inhibitor használatára, három csoport különböztethető meg:

- a) természetes és hűtővizekben alkalmazható inhibitorok
- b) a fémek tisztítására használt pácelevek inhibitorai
- c) a kőolajipar inhibitorai

A természetes vizekben használt inhibitorok toxicitása nagyon alacsony kell, hogy legyen, ugyanakkor az áruk sem lehet magas.

A hűtővizekben használatos inhibitorok esetén a toxicitás már kevésbé korlátozó szempont, viszont ebben az esetben nagy gondot kell fordítani a rendszer teljes zártságára.

A különböző közegekben használatos inhibitorokat a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat: Különböző közegekben használt inhibitorok

Közeg	Inhibitor
Természetes és hűtővizek	
Víz, ivóvíz	CaCO ₃ , szilikát, polifoszfát szilárd bevonat
Recirkulált hűtővíz	CrO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , 300-500 ppm Ca-polifoszfát 15-30 ppm Szilikátok 20-40 ppm
Belsőégésű motorok hűtővize	Nitrit, benzoát, bórax, foszfát Na-merkaptobenzotiazol, benztriazol
Gőzkondenzáló berendezések	Gyenge bázisok: ammónia, morfolin ciklohexamin, benzilamin hosszúláncú alifás aminok, pl. dekadecilamin 1-3 ppm
Hűtő sókeverékek	Kromát 0,2-0,3 %
Tengervíz	NaNO ₂ 3-10%
Páclevek	
Kénsav alapú	Fenil-tiokarbamid, merkaptének, szulfidok 30-100 ppm
Sósav alapú	Piridin, kinolin, aminok, feniltiokarbamid, dibenzil-szulfoxid
Kőolajipar	
Kőolajipari kitermelés	C ₁₄ – C ₁₈ imidazolinok, aminok, alkil-piridinek, kvaterner-aminok
Finomítás	Imidazol és származékai

Az inhibitorokat a hatásuk alapján négy csoportba lehet osztani:

a) a vízben levő szervesen ionokkal (Ca²⁺) védőréteget alkothatnak a fém felületén

b) adszorpciós monomolekuláris rétegben elzárják a fémfelületet (amin)

c) passzíválják a fémet (kromát, vanadát, molibdát)

d) hidrofób felületet alakítanak ki.

Azok az inhibitorok, amelyek közvetlenül a korróziós folyamat végbemenetelére hatnak, szintén négy típusba sorolhatók:

a) katódos

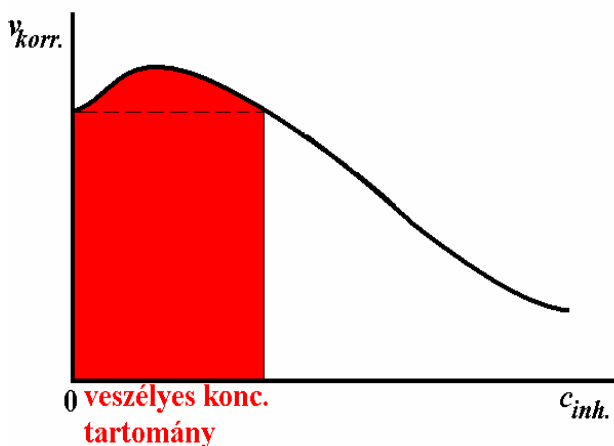
b) anódos

c) vegyes vagy szinergikus

d) indirekt.

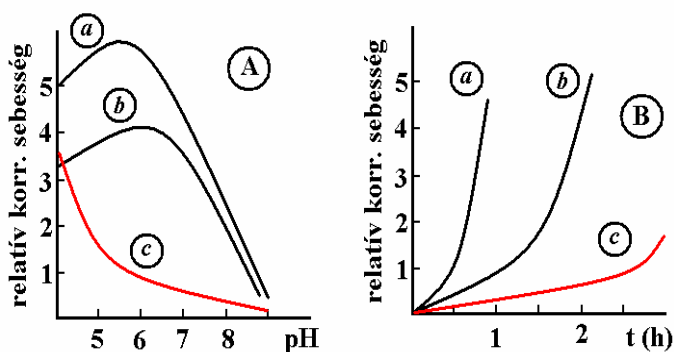
A katódos inhibitorok hatása azon alapszik, hogy a katódos helyeken a H⁺-ionok fogyása vagy pedig az OH⁻-ionok képződése lokálisan megnöveli a pH-értéket, ami bizonyos fémionokkal (Ca²⁺, Zn²⁺) csapadékot képezve elzárja a katódos helyeket, és ezáltal a korrózió

sebessége csökken. A katódos inhibitorok másik csoportja a hidrogénfejlődés túlfeszültségét növeli, ebbe csoportba az As^{3+} -, Sb^{3+} -, Hg^{2+} -tartalmú vegyületek tartoznak, ezek viszont erősen környezet-terhelőek. A katódos inhibitorok hatása általában mérsékelt, de ugyanakkor biztonságosak, mert semmilyen körülmény között nem növelik meg a korróziós sebességet.



42. ábra: Az anódos inhibitorok hatása

Az anódos inhibitorok az anódfolyamat sebességét csökkentik. Szintén kétfélek lehetnek. A bevonatképzők olyan anionokat tartalmaznak, amelyek a fém oxidációja során keletkezett ionokkal csapadékok képeznek, ami a fémfelületre rakódva elzárja a fémeket a korróziós közegtől. Ilyenek pl. a HCO_3^- -, SiO_3^{2-} -, HPO_4^{2-} -tartalmú anyagok.



43. ábra: A vegyes inhibitorok szinergikus hatása
 A a) Na_2CrO_4 60 ppm, b) Na-polifoszfát 60 ppm
 c) Na_2CrO_4 20 ppm + Na-polifoszfát 40 ppm
 B a) fenil-tiokarbamid 50 ppm, b) KI 50 ppm
 c) fenil-tiokarbamid 33 ppm + KI 17 ppm

Az anódos inhibitorok másik csoportja oxidatív tulajdonságú, és a fém passzíválódását segíti elő. Ilyenek az Fe^{3+} -, CrO_4^{2-} -, NO_2^- -tartalmú anyagok. Az anódos inhibitorok ezen csoportját veszélyes inhibitoroknak tekintik, mivel ha koncentrációjuk egy bizonyos érték alá csökken, nemhogy fékeznek a korróziót, hanem éppenséggel meggyorsítják, ahogy ez a 42. ábrán látható.

A vegyes inhibitorok általában mindkét részfolyamat sebességét csökkentik, és sok esetben szinergikus hatás figyelhető meg. Együttes alkalmazásuk erőteljesebben csökkenti a korrózió sebességét, mint ahogy az az összegzés alapján várható volna (43. ábra).

Az indirekt inhibitorok nem hatnak az anódos, illetve katódos folyamat sebességére, hanem vagy úgy fejtik ki hatásukat, hogy megkötik a korrozív oxigént, ilyenek a redukáló sajátságú anyagok: szulfít, tioszulfát, hidrazin, vagy pedig erősen adszorbeálódnak a fémfelületen, és így meggátolják a korrozív közeg hatását, ilyenek pl. az agar-agar, a zselatin, illetve a poláros csoportokat (S-, N-, O-, Se-, P-tartalmú funkcionális csoportok) tartalmazó relatív nagy molekulatömegű szerves anyagok.

14. táblázat: Egyes inhibitorok hatékonysága

Inhibitor Fém	CrO_4^{2-}	NO_2^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	HPO_4^{2-}
Acél	H	H	H	H
Öntöttvas	H	H	I	H
Zn	H	I	I	VH
Cu	H	RH	RH	H
Al	H	RH	RH	VH
Pb-Sn	H	A	H	-

H: hatékony, RH: részlegesen hatékony, VH: változóan hatékony,
I: inaktív, A: agresszív

Az inhibitorok hatását számos tényező befolyásolja, mint amilyen a fém kémiai jellege, a felület előtörténete, a korrozív közeg összetétele, a pH, a hőmérséklet, az inhibitor koncentrációja vagy pedig a védendő felület és a korrozív közeg aránya. Fontos megjegyezni, hogy nincs általános szabály egy inhibitor kiválasztására. Gyakran előfordul, hogy ugyanaz az anyag egyes fémekre nézve inhibitor, másokra nézve pedig gyorsítja a korróziót (14. táblázat).

2.3. Aktív védőeljárások

Az aktív védőeljárások direkt beavatkozást jelentenek a korróziós folyamatokba, mivel jól meghatározott módon egy adott irányba eltolják a korrodálódó fém potenciálját. Ha az eltolódás a katódos irányba történik, katódos védelemről beszélünk. Noha a katódos védelem első említése az 1820-as évekből való, a hajók rézszegecseinek korrózióját hozzájuk kapcsolt cinklapokkal próbálták megakadályozni, a széles körű elterjedése 1920-tól kezdődik, amikor is a föld alatti kőolajvezetékek megvédésére használták. Az acéllemezelt hajók esetében 1950-től kezdődően alkalmazzák a katódos védelmet. Nagyon előnyös a katódos védelem a festékborítású acélszerkezetek védelmében (föld alatti vezetékek, tengeri olajfúrótornyok, tengerjáró hajók, vegyi berendezések). Az anódos védelem során a fém potenciálját a passzív tartományba tolják el. A két módszer összehasonlítása a 15. táblázatban van bemutatva.

15. táblázat: A katódos és anódos védelem jellemzői

Jellemző	Katódos védelem	Anódos védelem
Alkalmazhatóság	Minden fémre és ötvözetre	Csak passzíválódó fémre és ötvözetre
Közeg agresszivitása	Gyenge-közepes	Közepes-erős
Költségek		
Építési	Alacsony	Magas
Karbantartási	Alacsony	Magas
Működtetési	Magasabb	Nagyon alacsony
Lefedési képesség	Alacsony	Nagyon magas
Áramforrás	Galvanosztatikus vagy potenciosztatikus	Potenciosztatikus
Alkalmazott áramerősség	Magas függ a redukciós áram nagyságától nincs kapcsolatban a korróziós áramsűrűséggel	Nagyon alacsony általában a korróziós áramsűrűséggel azonos
Működési feltételek	Empirikusan kell meghatározni	Elméleti meg-gondolások alapján

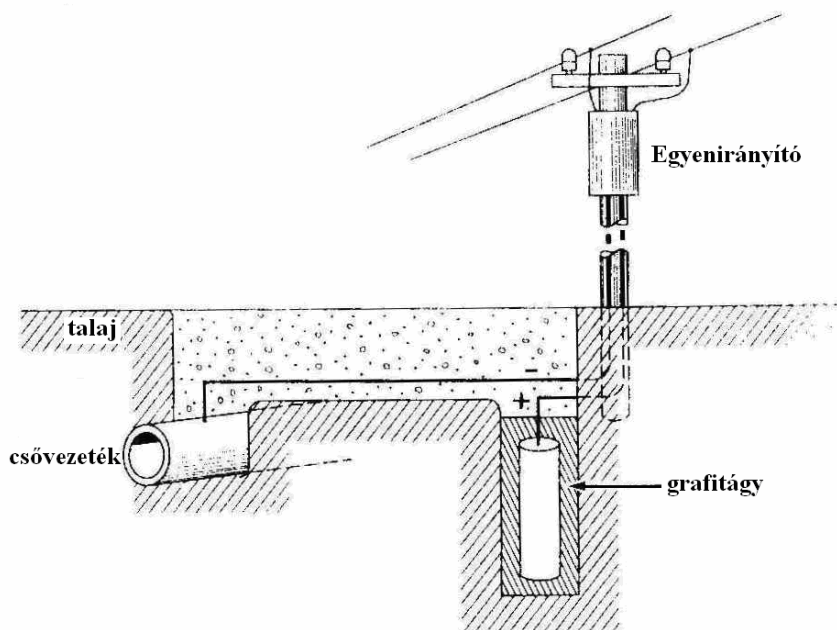
2.3.1. A katódos védelem

2.3.1.1. A katódos védelem alapelvei

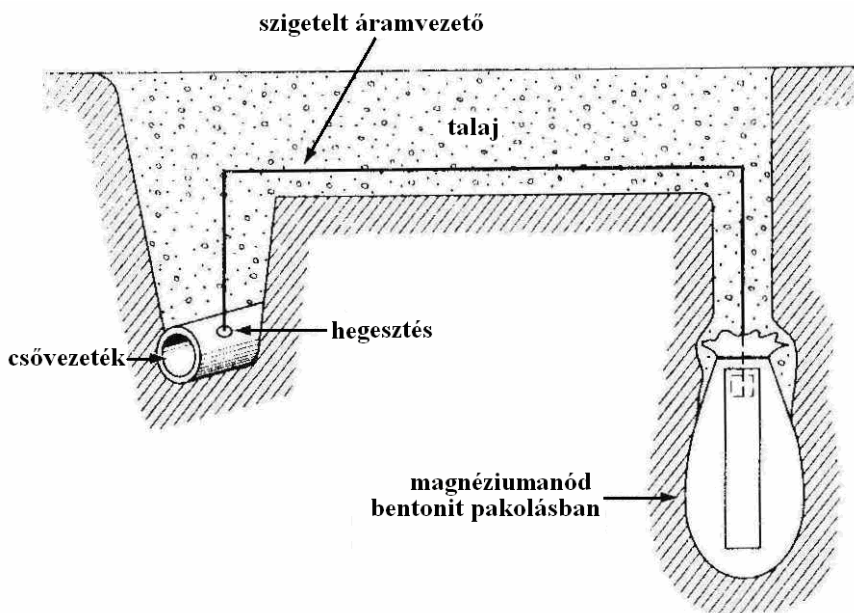
A katódos védelem azon az elven alapszik, hogy a korróziós potenciál értékét a fém egyensúlyi elektródpotenciálja felé eltolva, egyre kisebb lesz a katódos áramsűrűség, ezáltal a korróziós sebesség. Az egyensúlyi potenciálon a fémoldódás, illetve a kiválás sebessége azonos és a korróziós sebesség értéke zérus. Elvileg a nulla korróziós sebesség az ideális, de kisebb mértékű katódos polarizáció is kielégítő lehet a gyakorlatban, pl. egy $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ alatti korróziós sebesség ($\approx 1,2 \mu\text{m}/\text{év}$ vagy $800 \text{ év}/\text{mm}$ vasra) nagyon is jó értéknek tekinthető, sőt előfordulhat az, hogy erőteljesebb katódos polarizáció a H^+ -ionok redukcióját eredményezi, ami áramveszteségeket eredményez, és a képződött hidrogéngáz a fém rideggé válását és a védőfestékréteg leválását okozza. Az, hogy egy adott rendszer esetén milyen mértékű katódos polarizációra van szükség, csak empirikusan, nagyszámú kísérleti mérés alapján lehet meghatározni.

A katódos védelem a gyakorlatban kétféle módon valósítható meg:

- külső áramforrás segítségével (44. ábra)
- védő anódok (autonóm védelem) alkalmazásával (45. ábra).

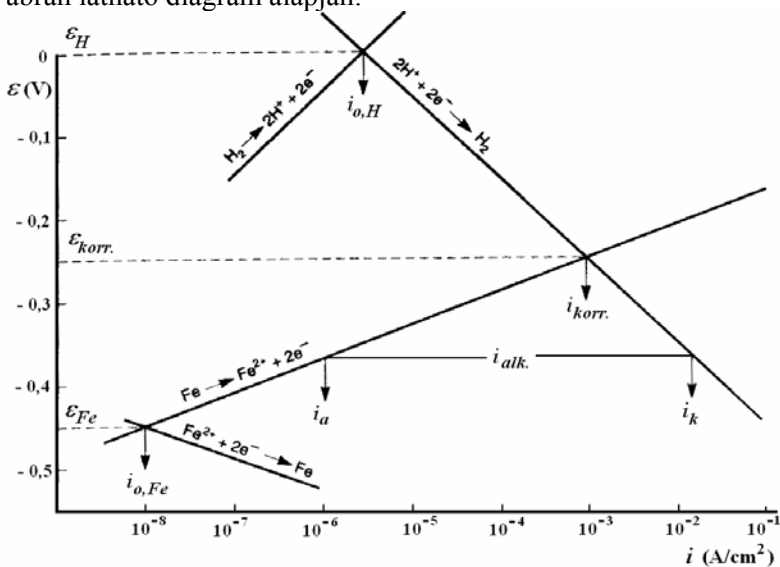


44. ábra: Katódos védelem külső áramforrás segítségével



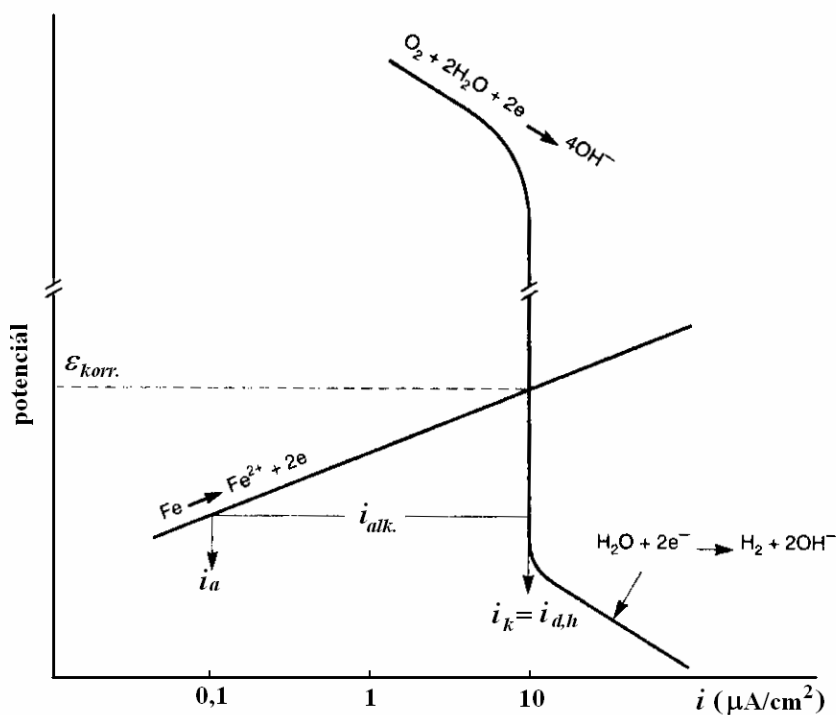
45. ábra: Katódos védelem védő anód segítségével

A katódos védelem alkalmazása csak relatív kis korróziós sebességek mellett javasolt, a relatív nagy áramfelhasználása miatt. Ez megérthető a 46. ábrán látható diagram alapján:



46. ábra: Katódos védelem nagy áramfelhasználás esetén

A diagram alapján látható, hogy a rendszerben a korróziós sebesség 1 mA/cm^2 (12 mm/év , 1 hónap/mm). Ha egy 120 mV -os katódos polarizációt hoznak létre, akkor a korróziós sebesség ezerszeresen csökken ($12 \text{ }\mu\text{m/év}$, $\approx 80 \text{ év/mm}$). Ennek létrehozásához i_{alk} áramsűrűsége van szükség, értéke leolvasható a diagramból, $1,5 \text{ mA/cm}^2$ körüli, ami azt jelenti, hogy 1 m^2 felület védéséhez 150 A az áramerősség-igény, ez viszont gyakorlatilag megvalósíthatatlan. Tehát nagy kezdeti korróziós sebesség, illetve relatív nagy felületek esetén a katódos védelem nem alkalmazható. Más a helyzet, ha a kezdeti korróziós sebesség kicsi, és a folyamatot még a diffúzió is gátolja (47. ábra).



47. ábra: Katódos védelem kis áramfelhasználás esetén

Látható, hogy a kezdeti korróziós sebesség $\approx 8 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ ($\approx 0,1 \text{ mm/év}$), a 120 mV -os polarizációhoz ugyanekkora alkalmazott áramsűrűsége van szükség, ami a korróziós sebesség mintegy nyolcvanszoros csökkenését jelenti ($1,3 \text{ }\mu\text{m/év}$, $\approx 800 \text{ év/mm}$). Ebben az esetben 1 m^2 felület védéséhez csak $0,8 \text{ A}$ az áramerősség-igény.

Ha a felületet festéssel amúgy is védik, akkor a katódos védelem csak az esetleges sérülések biztosításához szükséges, ami végül is nagy effektív felületek védelmét biztosítja.

A diagram alapján az is látható, hogy egy 200–220 mV-os katódos polarizáció már olyan körülményeket teremt, hogy megindul a víz redukciója, amit hidrogénfejlődés kísér, ez pedig nagyon nem kívánatos.

2.3.1.2. Katódos védelem külső áramforrás segítségével

A katódos védelem során a kívánatos az lenne, hogy a védendő szerkezet teljes felületén azonos potenciál- és áramerősség-érték álljon be, ez azonban a gyakorlatban sohasem valósul meg, mert:

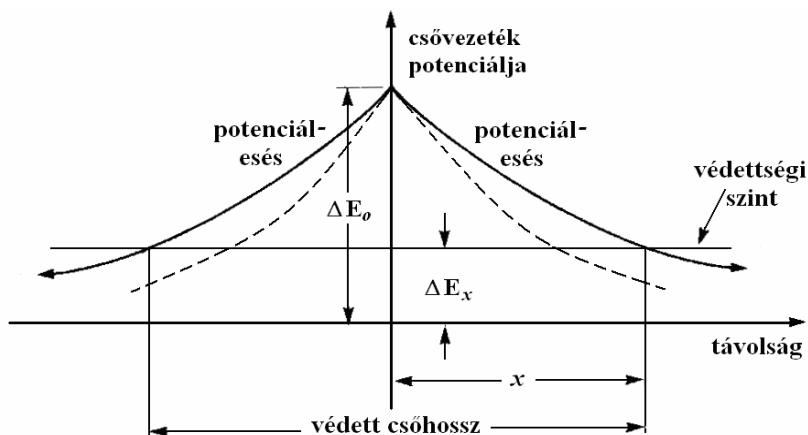
a) az áram meghatározott térbeli helyzettel rendelkező anódokból indul ki

b) a védendő tárgy környezetének (talaj, víz) a vezetőképessége kicsi, legfeljebb közepes és ráadásul nem egyenletes

c) a védendő tárgy geometriája komplex és előfordulhat, hogy egyes részei más részeket leárnyékolnak.

A lehető legegyszerűbb eset az, amikor a védendő tárgy egy végtelen hosszú cső. Ebben az esetben a potenciál és az áramerősség a betáplálási pontból távolság függvényében exponenciálisan csökken.

$E_x = E_o \exp(-\alpha x)$ illetve $I_x = I_o \exp(-\alpha x)$, ahol α egy csillapítási tényező, értéke a rendszerben uralkodó ellenállások függvénye (48. ábra).

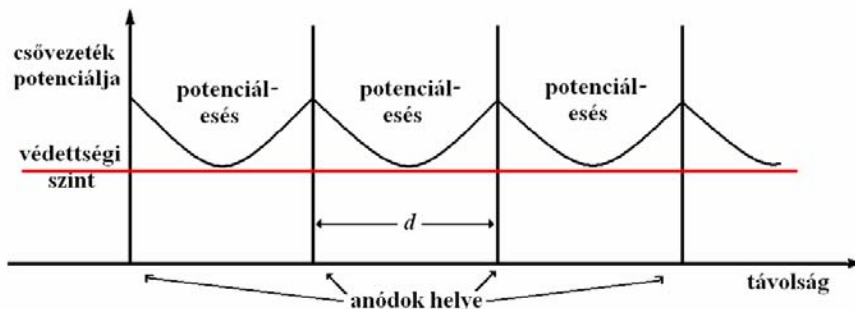


48. ábra: Potenciálesés és védelettségi szint egyetlen anód alkalmazása esetén

Látható, hogy egyetlen anóddal nem érhető el a cső teljes hosszában a kívánt katódos polarizáció. A szaggatott görbe a nem ideális viszonyokat tükrözi. Annak érdekében, hogy a megfelelő polarizációt fenn lehessen tartani, több anódot használnak (49. ábra). Ebben az esetben a potenciál- és áramerősség-profil egy cosh, illetve sinh függvényvel írható le:

$$E_x = \frac{E_o \cosh \alpha(d-x)}{\cosh \alpha d}; \quad I_x = \frac{I_o \sinh \alpha(d-x)}{\sinh \alpha d}$$

ahol d az anódok közti távolság



49. ábra: Potenciál esés és védetség szint több anód alkalmazása esetén

A katódos védelem során használt anódok bizonyos feltételeket kell, hogy teljesítsenek, ezek közül a legfontosabb a kis korróziós sebesség, ami viszont az anód jellemzőitől függ. Az anódon elvileg három reakció játszódhat le:

1. $M \rightarrow M^{2+} + 2 e^-$
2. $2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$
3. $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-$

Kellően megváltoztatott anód esetén az első reakció nem vagy csak nagyon kis mértékben következik be.

16. táblázat: A katódos védelemben használt anódok tulajdonságai

Anód	Alkalmazható i (mA/cm ²)	Elhasználódás (g/A-év)
Pt/Ti	50–100	0,006
Pb (6%Sb 1%Ag)	15–20	50–100
Fe (14%S5 4%Cd)	1–4	200–500
Grafit	1–4	200–500

1 A-év $\approx 327 F = 31,5 MC$

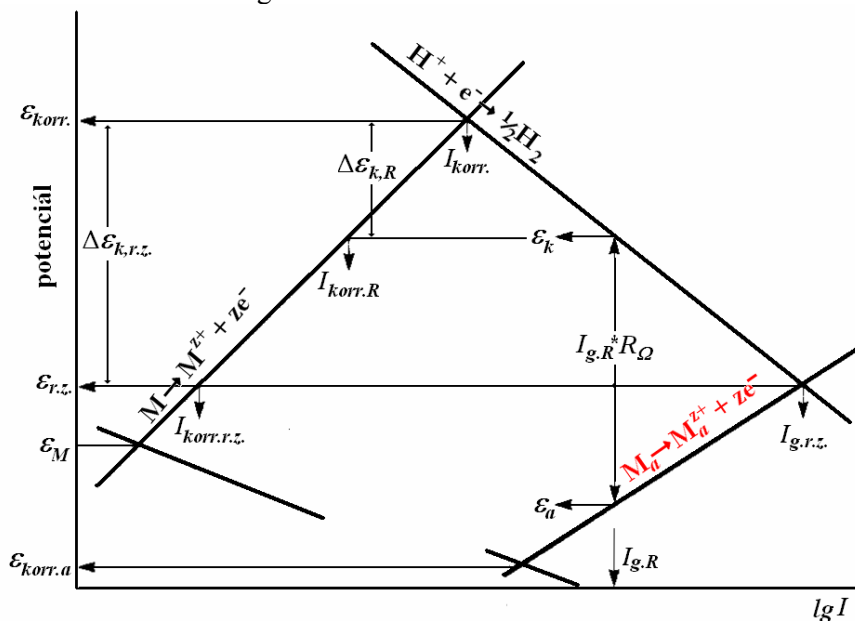
A 2. reakció elektródpotenciálja + 0,82 V, a 3. reakcióé pedig + 1,36 V, ezért minden esetben elsősorban az oxigénfejlődés következik be, ennek

viszont a csereáram-sűrűsége nagyon alacsony, platinán $10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ezért az oxigénképződés sebessége olyan kicsi, hogy gyakorlatilag nem is észlelhető, viszont ha a polarizáció tovább nő és eléri a klór-fejlődésnek megfelelő értéket, akkor megindul a 3. reakció, ennek a csereáram-sűrűsége viszont nagy, platinán $\approx 10^{+3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ezért több nagyságrenddel megugrik az anódos áramsűrűség értéke, ami elektromos energiaveszteséget okoz.

Anódként grafitot, szilíciumot és krómtartalmú öntöttvasat, antimon-tartalmú ólmot, illetve platinázott titánt alkalmaznak. A 16. táblázat összehasonlítja ezen anódok tulajdonságait.

2.3.1.3. Katódos védelem védő anód segítségével (autónom védelem)

Ebben az esetben a jóval aktívabb anódfémmel kialakított galvánelem szolgáltatja a katódos védelemhez szükséges polarizációt. A viszonyokat a 50. ábrán látható diagram szemlélteti:



50. ábra: Katódos védelem védőanód használata esetén

A védendő fém nem védett állapotban az I_{korr} sebességgel fogy. Ha a rendszerben megjelenik a védőanód, akkor az anódos áramerősség az $I_{g(r.z.)}$ (galvanikus rövidzárlati áram) értékre áll be, ami a védendő fémnél erőteljes katódos polarizációt hoz létre, és beáll a rövidzárlati potenciál

$\epsilon_{r,z}$. Ekkor a védendő fém fogyása a korróziós rövidzárlati áramnak $I_{kor,r,z}$ felel meg. Viszont a rendszerben általában nem lehetséges a rövidzárlat kialakítása, mivel a két fémeket egy véges ellenállású közeg választja el egymástól R_{Ω} , ezért egy $I_{g,R} \cdot R_{\Omega}$ feszültségesés figyelhető meg, amelynek következtében a védendő fém fogyási sebessége növekszik a rövidzárlatihoz képest ($I_{kor,R}$), ugyanakkor az anód fogyási sebessége lecsökken a rövidzárlati értékről az $I_{g,R}$ értékre. Ez olyan szempontból hasznos, hogy megnöveli a védőanód élettartamát.

A védőanódokat egy idő után ki kell cserélni, mert elhasználódnak. A használhatóság időtartamát az elektrolízis törvényei alapján meg lehet becsülni:

$$t = \frac{m_a z_a}{I_a A_a} \cdot \frac{1}{\eta}$$

ahol m_a az anód tömege, z_a az anód által cserélt elektronok száma, I_a az anód áramerőssége, A_a az anód atomtömege, η egy hatástényező, amelynek az értéke az anód összetételétől és az anódos áramsűrűségtől függ. Pl. egy 7,4% alumíniumtartalmú magneziumanód esetében:

$$\begin{aligned} \eta &= 0,25 & \text{ha } i_a &= 0,01 \text{ mA/cm}^2 \\ \eta &= 0,76, & \text{ha } i_a &= 0,1 \text{ mA/cm}^2 \text{ és} \\ \eta &= 0,97 & \text{ha } i_a &= 1 \text{ mA/cm}^2 \end{aligned}$$

17. táblázat: A védőanódok tulajdonságai

Tulajdonság	Mg	Zn	Al
Korróziós potenciál	- 1,68 (MgAlZn) - 1,48 (MgMn)	- 1,1	- 1,05
Töltéssűrűség (Ah/kg)	2220	810	2000
Hatékonyság (%)	50-60	> 90	> 90
Sűrűség (g/cm ³)	1,7	7,1	2,7
Összehasonlító ár (US\$/Aév)	27	18	8

A gyakorlatban az elektródpotenciálértékek alapján három fém jöhet számításba védő anódként: a cink, a magnézium és az alumínium. Mivel a cink esetében a legkisebb a potenciál, és ráadásul a talajban könnyen kialakul a felületén egy nagy ohmikus ellenállású ZnCO₃-réteg, ami jelentős potenciálesést okoz, nemigen használják védőanódként a földalatti tárgyak védelmére. A cinkanódokat főleg tengeri környezetben használják, általában ötvözetlenül.

A magnéziumanódok rendelkeznek a legmagasabb potenciállal, ezért sikeresen alkalmazhatók még akkor is, ha a közeg elektromos ellenállása nagy (pl. tiszta víz). Viszont kis ellenállású közeg esetén túl magas

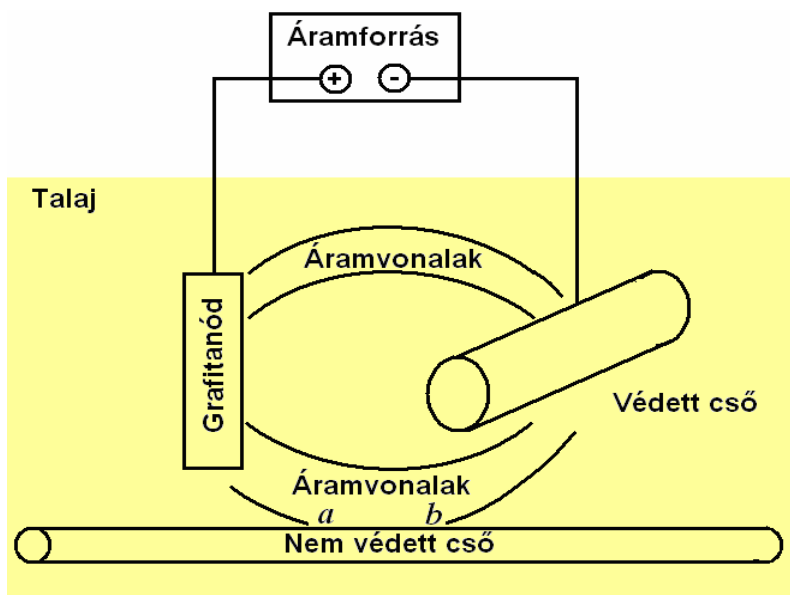
katódos polarizációt okoz, ezért ötvözni szokták, hogy csökkentsék az aktivitását.

Az alumíniumánódok csak újabban terjedtek el, mikor sikerült olyan ötvözeteket (1% alatti cink- magnézium- óntartalom) kidolgozni, amelyek megfelelővé teszik őket.

A védőanódok általában ötvözetek formájában kerülnek felhasználásra.

A 17. táblázat összehasonlítja egyes védőanódok tulajdonságait.

2.3.1.4. A kóboráram okozta korrózió



51. ábra: A kóboráram okozta korrózió elvi sémája

A kóboráram okozta korrózió a katódos védelem alkalmazásának egyik legnagyobb veszélye. Lényege abban áll, hogy a korróziós közegben a védelmi rendszer teljes árama nem a kívánt irányba folyik, hanem egy része más, fémből készült, és a védelemben nem kapcsolt műtárgyakon is áthaladhat. A 51. ábra a kóboráram okozta korrózió elvi sémáját mutatja be. A védőáram egy része nem a talajon halad át, hanem az *a*-val jelzett helyen a közelben húzódó idegen csővezetékbe lép be, majd onnan a *b*-vel jelölt helyen kilépve éri el a védendő műtárgyat. A *b*-vel jelölt kilépési helyeken anódos polarizációt hoz létre, ezáltal a fémionok fokozott oldódását, azaz megnövekedett korróziót okoz. A veszély főleg

nagyobb mértékben beépített területeken áll fenn, ahol sűrűn helyezkednek el földbe fektetett fémszerkezetek. A kóboráram okozta korrózió elkerülésére az alábbiakat tehetjük:

- ha lehetséges, a katódos védelmet más műtárgyaktól távol létesítsük
- idegen műtárgyak kóboráram-felvételét jó szigeteléssel vagy a tárgyat körülvevő műanyag védőcsővel is megakadályozhatjuk
- nagyobb műtárgyak esetén a védelmet ne egy nagy teljesítményű anóddal, hanem több egyenletesen elhelyezett kis anóddal kell megoldani
- a kóboráram kilépési helyein védőanódos védelmet létesíthetünk
- az idegen műtárgyat is bekapcsoljuk a katódos védelem rendszerébe (ez költségnövekedéssel jár).

Kóboráramok nemcsak katódos védelem alkalmazásakor keletkeznek. Előfordulnak például villamos vontatás során, amikor a talajjal érintkező síneket vezetőként használják fel, hegesztőberendezéseknél, daruknál, galvanizálókádaknál, kikötői, távközlési és ipari berendezéseknél stb. Különös hátrányuk, hogy jelenlétük csak viszonylag bonyolult módszerekkel mutatható ki, így meglepetésszerű károsodásokat okozhatnak. Kóboráramok nemcsak talajban, hanem folyékony közegben is kialakulhatnak.

Az egyenáramú villamos vontatás során az áram a sínbe érve elágazik, egyik része a sínben, a másik pedig a talajban folyik tovább. Minél nagyobb a sín vezetőképesége a talajhoz képest, annál kisebb a kóboráram. Tanácsos a síneket rosszul vezető réteggel, például kavicsal alapozni, és fontosak a jó sínkötések és csatlakozások. Kóboráramok folyhatnak vasbeton szerkezetben is, főleg ha fagyásgátlóként (kötésgyorsítóként) kloridtartalmú sókat adagoltak a betonhoz. Az adalék megnöveli a beton vezetőképeségét, ez a vas korróziójához vezethet. A létrejövő korróziós termékek (hidratált vasoxid) térfogatnövekedést jelentenek, ami a betonra repesztő hatást fejt ki. Hajókon kóbor áramú korróziót okoz minden olyan elektromos szerelés, illetve rossz szigetelés, melynek következtében a hajótesten áram halad keresztül. Ilyenkor az áram nagy része kilép a vízbe, anódos helyeket hozva létre, korróziót okoz. Egyenáramú áramforrások esetén a következő intenzitászintekre lehet számítani:

- közlekedés: 10–2000 A
- kóboráram elleni védelem: 1–200 A
- korróziós cellaképződés: 0,1–50 A
- katódos, korrózió elleni védelem: 0,1–40 A

A kóbor egyenáramok hatását szemlélteti, hogy 1 A erősségű áram, 1 év alatt kb. 10 kg vasat, 11 kg rezet vagy 37 kg ólmot korrodál.

2.3.2. Anódos védelem

Az anódos védelem csak olyan fémek esetében alkalmazható, amelyek felületén kialakulhat egy passzív védőrétteg. Mivel a passzív réteg kialakulása és fenntartása szigorúan potenciálfüggő, nagyon nagy hangsúlyt kell fektetni arra, hogy a védendő fém potenciálja a passzív állapotnak megfelelő tartományban legyen. Ezt teljes biztonsággal csak potenciosztátok segítségével lehet megvalósítani, amelyek viszont igen költséges berendezések, ezért az anódos védelmet csak akkor alkalmazzák, amikor más védő módszerek nem használhatók, pl. erősen korrozív közegeket használó kémiai berendezések. Az anódos védelem általában jó lefedést biztosít, egyetlen probléma a réskorrózió esetén lép fel, amikor az árnyékolás megghiúsítja az anódos védelmet. Az anódos védelem során egy három elektródos kapcsolást alkalmaznak – a potenciosztát biztosítja az anód potenciáljának állandó értéken tartását a referenciaelektródhoz képest.

18. táblázat: Az anódos védelem néhány alkalmazási területe

Fém	Acél	Inox	Ni	Ni-ötv.	Ti
Közeg	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HNO ₃	NO ₃ ⁻ -old.	Lúgok, szerves savak

A 18. táblázat az anódos védelem egy néhány alkalmazási területét mutatja, a titánt kivéve a rendszer nem tartalmazhat Cl⁻ ionokat.

Az anódos védelem során az ohmikus feszültségesés kicsi, ezért az áramforrás csak az anód és katód polarizációjához szükséges feszültséget kell, hogy biztosítsa, ami általában néhány 100 mV.

Mivel a passzív állapothoz vezető út az aktív tartományon keresztül halad át, kezdetben az energiaigény nagy, viszont ha már kialakult a passzív állapot, akkor az energiaigény lecsökken. Ennek ellenére készenlétben kell, hogy legyenek tartalék áramforrások az esetleges aktív állapotok kivédésének érdekében.

Az anódos védelem során problémát jelent az anód- és a katódfelület nagysága közötti nagy különbség, amire a tervezésnél oda kell figyelni.

Katódként nagyon sokféle fémet használhatnak: platinától rézen és nikkelen keresztül a vas különböző ötvözetéig.

Problémát jelent egy robusztus és stabil referenciaelektrod kidolgozása is. Használják a szokásos kalomel- Ag/AgCl - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -elektrodok mellett a $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ - a Mo/MoO_3 - illetve inox- és platinaelektrodokat is.

2.4. Passzív védőeljárások

2.4.1. Teljesen záró bevonatok

2.4.1.1. Tűzzománcbevonatok

A zománc nem egészen kiolvasztott, oxidtartalmú, üvegesen megszilárdult anyag, amely különböző adalékokat tartalmaz, amit egy vagy több rétegben égetnek a fém felületére. A zománcok összetételét az igénybevétel szem előtt tartásával állapítják meg. Kellően megválasztva az összetételt, lehetséges sav-, lúg-, vízálló, illetve általános használatú zománc kialakítása. A tűzzománcozásnak napjainkban kettős célja van: a bevont fém felületét különböző hatásoktól megvédeni és a bevont felület külső megjelenését széppé tenni.

Nagyon fontos a zománc hőkitágulási együtthatóját összehangolni a fém hőkitágulási együtthatójával.

A tűzzománcozás nyersanyagait két nagy csoportra oszthatjuk: a tűzzománcozni kívánt fémekre és a tűzzománc előállításához szükséges nyersanyagokra. Régen csak a rezet és a nemesfémeket tudták tűzzománcozni. Ma már az acéllemezen és az öntöttvason kívül az alumíniumot is üzemszerűen tűzzománcozzák.

A zománcok összetevőit az alapján csoportosítják, hogy milyen tulajdonságokat biztosítanak a zománcnak.

Az alapösszetevők az üveges szerkezet kialakítását célozzák, ezeket hálózatképzőknek nevezik. A hálózatképzők szilícium-, bór-, illetve foszfortartalmú vegyületek, mint amilyen a kvarc, földpát, bórax, foszfátok és foszforoxidok. A szilícium-dioxid a tűzzománcok legfontosabb alapanyaga. Mennyisége a tűzzománcban 40–70 % között változhat a tűzzománc típusától függően. A szilícium-dioxid mennyiségének növelésével emelkedik a tűzzománc lágyuláspontja. Mindig javul a kémiai ellenálló képesség. A kvarc mellett a legfontosabb hálózatképző elem a bór. Oxidja valódi üvegeképzőnek tekinthető. Előnye, hogy a többi folyósító anyaggal szemben nem növeli a tűzzománc hőtágulását. Savas jellege miatt jól oldja a fém-oxidokat, így a vas-oxidot is. Csökkenti a tűzzománc felületi feszültségét, ezáltal elősegíti a fém nedvesítését, és egyben a tűzzománc-fém kötés kialakulását. A foszfor-pentaoxid régen csak fehérítésre szolgált, de felismerték azt, hogy az alapzománcokban elősegíti a vas-oxid oldódását a zománcban, titánzománcokban a titán-dioxid megfelelő módosulatban való kiválását.

Újabb fejlesztések indultak hidrogén-fluorid-álló tűzzománcok kifejlesztésére. Ezekben a tűzzománcokban a SiO_2 szerepét a foszfor-pentaoxid veszi át, mint hálózatképző.

Az üveges állapotot stabilizálják az alumínium-, titán-, cink-, magnézium- és cirkónium-oxidok. Az alumínium-oxid általában csökkenti a tűzzománc hőtágulását és rugalmasságát, növeli viszkozitását, hőállóságát, kopásállóságát, kémiai ellenálló képességét. Stabilizálólag hat az üvegolvadékra, és megakadályozza a tűzzománc elüvegtelenedését. A titán-dioxid a tűzzománcban kétféle feladatot tölthet be. Részt vehet az üveges szerkezet kialakításában, és fehéritő anyag is lehet. Csökkenti a tűzzománc viszkozitását, növeli a savállóságot és a tűzzománc fényét. A cirkónium-dioxid szintén részt vehet a tűzzománc szerkezetének kialakításában, vagy az olvadékból kiválva, fehériti azt. Kedvezően hat a tűzzománc fényére, hőváltozásokkal szembeni ellenállására és ütésszilárdságára. A magnézium-oxid növeli a tűzzománc viszkozitását és felületi feszültségét, ezáltal az égetési hőmérsékletet. A hőtágulást nagymértékben csökkenti, elősegíti a fehéritő anyagok kiválását. A cink-oxid csökkenti a tűzzománc hőtágulását, növeli a nyomó és húzó szilárdságát. Elősegíti a fehéritő anyagok kiválását. Folyósító hatású és növeli a tűzzománcok kémiai ellenálló képességét.

A hőtágulást, az olvadáspontértéket, a rugalmasságot és a zománc fényét alkáli- és alkáli-földfém-karbonátokkal lehet beállítani. A nátrium-oxid csökkenti a tűzzománc lágyuláspontját. Növeli a hőtágulását, de rontja ellenálló képességét a hőváltozásokkal szemben és rugalmasságát. A kálium-oxid hatása a tűzzománcban hasonló a nátrium-oxidéhoz, de kevésbé növeli a tűzzománc hőtágulását, és kisebb mértékben rontja rugalmasságát. Nátrium-oxiddal együtt használva, a tűzzománcot könnyen olvadóvá teszi. A lítium-oxid általában növeli a tűzzománc fényét, hőtágulását és felületi feszültségét. Csökkenti a tűzzománc viszkozitását, ezért, mint kiváló folyósító anyagot ismerik. A kalcium-oxid növeli a tűzzománc kémiai ellenálló képességét és viszkozitását. A bárium-oxid növeli a tűzzománc fényét és rugalmasságát. Hatásos folyósító anyag, tehát csökkenti a tűzzománc viszkozitását. Főleg alacsony hőmérsékleten beégethető tűzzománcokhoz használják.

A technikai tisztaságú anyagok általában szerves szennyeződések tartalmazznak, ezeket a zománc kialakítása során oxidáló anyagokkal lehet eltávolítani, mint amilyenek az alkáli nitrátok, a KNO_2 , a MnO_2 .

A kötőanyagok biztosítják a jó és tartós tapadást a fémfelülethez, ilyenek a kobalt-, nikkel- és molibdén-oxidok.

A zománcok színét, a színtől függően, különböző adalékokkal lehet biztosítani: fehér szín: kriolit, alkáli- és alkáli-földfém-fluoridok, SnO_2 , TiO_2 ; sárga: CdS ; zöld: Cr_2O_3 ; barna: Fe_2O_3 .

A zománcozás általában több rétegben történik, és a különböző rétegek összetétele változó (19. és 20. táblázat).

19. táblázat: Alapozó zománcok

Felület Adalék (%)	Acél	Öntöttvas
Kvarc	20–35	10–30
Földpát	15–30	40–50
Bórax	30–40	40–60
CaF ₂	4–8	5–8
Na ₂ CO ₃	8–10	5–8
KNO ₃	2–5	–
Co-oxidok	0,5–2	< 0,5

20. táblázat: Fedőzománcok

Típus Adalék (%)	Saválló	Lúgálló	Általános
SiO ₂	55–70	55–60	60–70
B ₂ O ₃	2–7	1–3	4–5
Na ₂ O	13–20	10–20	15–20
K ₂ O	2–5	–	–
Li ₂ O	0–3	4–5	0–3
CaO	1–8	2–6	5–10
Al ₂ O ₃	3–4	3–7	2–13
TiO ₂	3–6	–	0–8
ZrO ₂	–	13–18	–

A zománcozás négy lépésből áll:

- a felület előkészítése – tisztítás és más előkezelés. Az előkészítés feladata a zománc és a fém közvetlen érintkezésének biztosítása. Zománcozás előtt a munkadarabok főleg zsiradékokkal (rozsdásodást gátló olajok, présolajok stb.) és vas-oxidokkal szennyezettek. A lemez felületén található zsiradékok leégetéssel vagy leoldással távolíthatók el. Leégetéssel minden zsiradék maradéktalanul eltávozik, ám a felületen rege marad vissza. Az oldószeres zsirtalanítás melegen, megfelelő oldószerkeverékekkel történik. A zsirtalanítás után az acéllemez felületén levő vas-oxidokat kell eltávolítani. Ez történhet mechanikus úton, szemcseszórással és kémiai úton, savas pácolással. A mechanikus oxidmentesítést csak vastag lemezeknél (silólemezek, vegyipari autoklávok lemezei), illetve öntöttvas daraboknál alkalmazzák. A

vékony lemezek oxidmentesítése kémiai úton történik, mártó vagy fröcskölő eljárásokkal.

- a zománciszap vagy -por előállítása. A tűzzománcok előállítása két műveletsorozatra bontható: olvasztásra és őrlésre. Az olvasztáshoz soroljuk mindazokat a műveleteket, amelyeket el kell végezni ahhoz, hogy a nyersanyagból őrlésre alkalmas tűzzománcot kapjunk. Ide tartozik a nyersanyagok receptek szerinti bemérése, a bemért anyagok keverése, az olvasztókemencébe adagolása, az olvasztás, a megolvadt tűzzománc csapolása és a fritt szárítása. Az olvasztással kapott zománcfritt, -lapka csak őrlés után használható fel. Az őrlést a felhasználás igényétől függően őrlőberendezésekkel szárazon vagy nedvesen lehet végezni. A tűzzománcokat általában golyósmalomban őrlik.
- a tárgy bevonása: mártás, porszórás, lefolyatás. A zománcfelvitelt csoportosíthatjuk a felvitel módja szerint (kézi és gépi), és a felvitt zománc típusa szerint (nedves és száraz). Az eljárás lényege, hogy a munkadarabot az erre a célra beállított konzisztenciájú zománciszapba mártják, majd onnan kiemelve, lágy mozdulatokkal a zománcot a munkadarab felületén egyenletesen eloszlatják. Az eljárás különösen öblös munkadarabok zománcozására alkalmas. A lefolyatásos módszer során a munkadarabot bemártják a zománciszapba, és utána mozgatás nélkül alakjától függő, megfelelő helyzetben leteszik, hogy a felesleges zománc lefolyjon róla. Ha nagyobb síkfelületet kell zománcozni, vagy a munkadarab súlya és alakja a mártással való zománcozást lehetetlenné teszi, akkor fújással zománcoznak. A munkadarab felületére sűrített levegő segítségével, szórópisztolyon keresztül, finomra őrölt zománciszapot fújnak.
- szárítás és égetés. A zománcozáshoz felhasznált iszapok 30–50% vizet tartalmaznak. A zománcozott munkadarabokat ezért nem lehet közvetlenül égetni, először azokat szárítani kell. A nem megfelelően szárított darabokon bevonati hibák keletkeznek. Az égetőkemencébe bekerülő vízgőz további gondokat, halpikkelyesedést okozhat. A szárítást úgy végzik, hogy a zománcrétegből hő segítségével párologtatják el a vizet. A szárítókemencék fűtésére többnyire az égetőkemencék füstgázából visszanyert hőt használják. A tűzzománcozás egyik legfontosabb művelete az égetés. Az égetés folyamán alakul ki a kötés a fém és a zománc között, a hő hatására olvadnak össze a zománcrétegek, fényesedik ki a zománc.

A zománcok összetétele az alkalmazási területük függvényében változik. A lúgálló zománcok nagy mennyiségben tartalmaznak CrO_2 -

ot, TiO_2 -ot és ZnO -ot. A hőálló zománcok viszont nagy C_2O_3 -, BaO - és SiO_2 -tartalommal rendelkeznek.

2.4.1.2. Gumi- és műanyagbevonatok

A gumibevevonatokat (kaucsuk, ebonit) korrózióvédelemre, az eróziós károk megelőzésére, szikraképződés megakadályozására használják.

21. táblázat: Gumibevevonatok tulajdonságai

Bevevonat	Ellenállóképesség
Nyerskaucsuk alapú vulkanizált, lágy	Nem oxidáló szerves sav lúgok
Butilkaucsuk alapú vulkanizált, lágy	Szerves savak (oxidáló is) Cl_2 , ClO^- , lúgok
Nyerskaucsuk alapú gyorsított vulkanizálás	Nem oxidáló szerves savak H_3PO_4 , lúgok
Rétegelt nyerskaucsuk alapú vulkanizált, kemény	Nem oxidáló szerves savak CH_3CHO , H_2SO_4 10 %, lúgok
Butadién-sztirol vulkanizált, kemény	Lúgok
Nyerskaucsuk, vulkanizált kemény, dupla réteg	HCl , C_nH_m
Többrétegű ebonit	Kopás, rugalmasság keménység

A gumibevevonatok előnyei:

- nagymértékű korrózióállóság
- rugalmasság
- rezgésállóság
- nem töltődnek fel elektrosztatikusan

A bevevonatot ragasztóval viszik fel, majd utólag vulkanizálnak. A gumi összetételétől függően különböző tulajdonságú védőrétegeket lehet kialakítani (21. táblázat).

Műanyagbevevonatok készítésére a következő módszerek használatosak:

- oldatból. A festékek és lakkok felhordásához hasonló. A műanyagot oldatban viszik fel a felületre, majd az oldószert elpárologtatják.
- diszperzióból. A műanyagot vízben finoman eloszlatott formában (diszperzióban) hordják fel.

- olvasztásos módszerrel. A műanyag olvadékát hordják fel lángszórással, de főleg ráolvasztással. Az utóbbi módszer szerint a műanyag olvadáspontja fölé hevített fémeket műanyagporral hozzák érintkezésbe.
- pasztizólokkal és organoszólokkal. A műanyagnak megfelelő lágyítóval készült pasztaszerű diszperzióját hordják fel a felületre, majd melegítéssel alakítják ki a bevonatot.
- kémiai szilárdítással. Ezek a bevonatok olyan hőre keményedő műanyagokból készülhetnek, amelyekben a katalizátor hozzáadására bekövetkező térhálósodáskor nincsen anyagvesztés (kondenzációs veszteség). Ezeket az ún. öntőgyantákat folyékony állapotban hordják fel, és a keményedés már a fémfelületen megy végbe. Ide tartoznak a poliészter és az epoxigyanta bevonatok.
- fólia- és lemezbevonatok. Leginkább csövekre alkalmazzák őket és a műanyag lemezt vagy fóliát ragasztóanyag felhasználásával, tekercseléssel viszik fel a felületre. A fólia, illetve lemez már gyárilag ragasztóréteggel lehet ellátva. Bonyolult alakú tárgyakra a felvitelt vákuum segítségével is végezhetik.

A használatos műanyag bevonatrendszerek nem mindig hibátlanok. Kémiai korrózióról akkor beszélünk, ha valamilyen vegyszer hatására kémiai átalakulás következik be a műanyagban. Ilyen például a vízben oldhatatlan polivinilacetátnak elszappanosodása erős savak vagy lúgok hatására és vízben oldható polivinilalkohollá alakulása. Kémiai hatásra maguk a szénláncok is megrövidülnek, ez a körülmény jelentősen hat a mechanikai tulajdonságokra. Ez következik be oxidáló savak hatására a polietilén láncban. Az egyes műanyagok vegyszerállóságára nincsenek általános szabályok. Az azonban megjegyezhető, hogy minél nagyobb a műanyagok relatív molekulatömege és térhálósága, annál inkább ellenállnak a kémiai hatásoknak. Az olefinláncot, kettős kötéseket tartalmazó műanyagok oxidációs hatásra érzékenyek. Az észter-, éter-, és peptid-kötések lúgok hatására elszappanosodnak.

Valamely műanyagfajta adott közeggel szembeni korrózióállósága csak egyedi vizsgálattal dönthető el. A szakirodalomban található vegyszerállósági táblázatok is csak tájékoztató jellegűek akkor, ha két vagy több vegyszer együttes hatásáról van szó.

A műanyagok esetén, a kémiai korrózió mellett figyelembe kell még venni a duzzadást, a sugárkorróziót (a napfény és egyéb elektromágneses sugárzások roncsoló, kötést felszakító hatását), a termikus korróziót (a hő hatására bekövetkező bomlást), a feszültségkorróziót (a feszültség és a korróziós közeg együttes káros hatását), és a biológiai korróziót (egyes mikroorganizmusok hatását).

A leggyakrabban alkalmazott műanyagbevonatok a következők:

- PVC-fóliák, elterjedten használt fóliás szigetelőanyag. A tapasztalatok alapján azonban hosszú távon nem vált be. A fólia a ftalátkidiffundálás miatt felkeményedik, és így törékennyé válik. Másik gond a víz bediffundálása, amely lerontja a villamos ellenállását.
- polietilén fóliák, általánosan és elterjedten használtak: ma már szinte csak zsugorodó kivitelűeket építenek be. Vigyázni kell a hőkezelési technológiára, hajlamos az elszenesedésre.
- extrudált polietilén, gyárilag szigetelt csöveken található. Korróziós szempontból a ma ismert legjobb megoldás. Hátránya: a kisméretű hibahelyeken nagy lesz a korróziósebesség, továbbá különlegesen érzékenyek a váltóáramú és az egyenáramú korróziós hatásokra.

2.4.2. Nem teljesen záró bevonatok

2.4.2.1. Festékek és lakkok

A festés, illetve lakkozás során egy folyékony fázisú anyagot visznek fel a védendő felületre, elsődlegesen mázolás, rolózás vagy szórás révén. A folyadék három fő összetevőt tartalmaz:

- oldószer
- gyantát és
- pigmentet

Az oldószer hordozza az oldott vagy szuszpendált gyantát, ami a felületre tapadva képezi a védőbevonatot. A gyanta jelenti az elsődleges védelmet a korrózió ellen. A gyantában szuszpendált pigmentszemcsék megnövelik az impermeabilitást, átlátszatlanná téve a réteget, óvják a gyantát az UV-sugarak roncsoló hatásától. A pigmenteknek ugyanakkor inhibíciós tulajdonságaik is lehetnek. Egyéb adalékok elősegítik az emulgálódást, az uniformizációt, illetve meggátolják a pigmentszemcsék összeállását.

Egyes bevonatok az oldószer távozása után megkötnek, másokban polimerizáció révén keresztkötések alakulnak ki. Gyakran a kötést 300 °C alatti hőkezeléssel segítik elő, amikor is az oldószermaradványok is eltűnnek.

A festéssel, lakkozással végzett korrózió elleni védelem legfontosabb előművelete a felületkezelés. A felületen lévő rozsda, mechanikai szennyeződés megakadályozza a festék tapadását, ezért a bevonat még

mielőtt tönkremenne, leválik a fémről. A nem teljesen száraz felületen a festék nem tapad meg.

A festés mindig többrétegű. Az alapozó rétegbe a tapadás növelése céljából kromát- és foszfáttartalmú anyagokat adagolnak. A festék kiválasztásakor figyelembe kell venni:

- a védendő felület anyagát (acél, réz, stb.)
- az igénybevételt (külső tér, belső tér, korrozív közeg)
- a bevonási módszert (mázolás, szórás, mártás)
- esztétikai és gazdasági szempontokat

A festékbevonatokat csak relatív kis korróziós sebességek mellett (1,33 mm/év, 9 hónap/mm) lehet alkalmazni. A festékbevonatokat elsősorban az atmoszferikus korrózió megelőzésére alkalmazzák, főleg olyankor, mikor az esztétikai szempontokat is szem előtt kell tartani.

A rétegvastagság növekedése általában növeli a bevonat védőhatását. Az igénybevételtől függően létezik egy minimális rétegvastagság, amely alatt nem várható megfelelő védőhatás (beltér 110 µm, kültér 150 µm). Az egyes rétegeket csak az előző réteg teljes kiszáradása után szabad felvinni, mert az oldószerzárványok belső feszültséget, végső soron repedéseket okoznak.

A festékeket az igénybevétel és a gyanták típusa alapján csoportosítják, amint ez a 22. táblázatban látható.

22. táblázat: Festékek jellemzői

Igénybevétel Típus	Sav	Lúg	Oldószer	Víz	Időjárás
Olajalapú alkid	T	Gy	Gy	T	NJ
Alkid szilikon	T	T	T	T	NJ
Alkid amin	T	T	T	J	NJ
Alkid fenol	T	T	T	NJ	NJ
Epxi	T	T	Gy	J	Gy
Vinil	NJ	NJ	Gy	NJ	J
Klórkaucsuk	J	J	Gy	J	NJ
Akril	T	J	J	J	NJ
Fenol-aldehid	T	T	J	NJ	NJ
Poliamid + epoxi	T	NJ	NJ	Gy	J
Kátrány + epoxi	NJ	NJ	J	NJ	J
Poliészter + uretán	J	J	NJ	J	NJ

T - tűrhető, J - jó, NJ - nagyon jó, Gy - gyenge

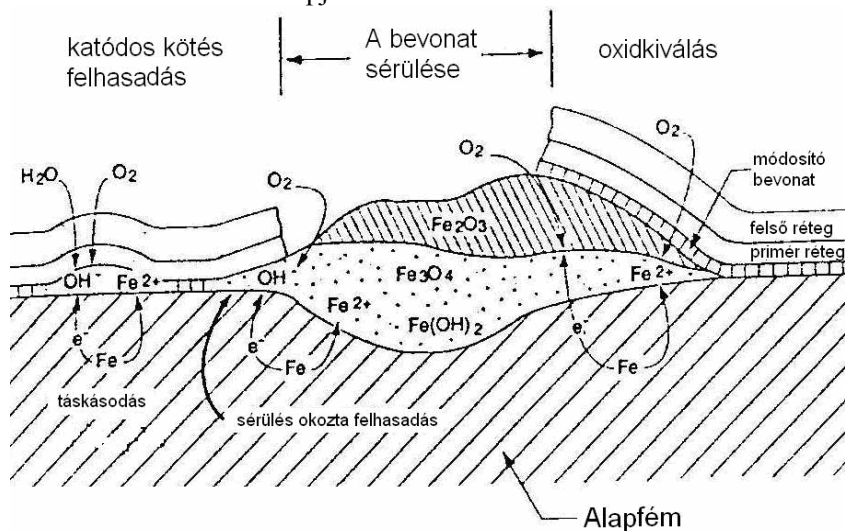
Természetesen használnak természetes gyantákat is, illetve ezen gyanták módosított származékait.

A pigmentek lehetnek szerves anyagok, amelyek kromoforcsoportokat tartalmaznak (nitro, azo, azoxi, kinoid, stb.), vagy pedig szervesetlen anyagok:

- fehér: ZnO , TiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , Al_2O_3
- sárga: ZnCrO_4 , CdS , PbCrO_4
- zöld: Cr_2O_3
- vörös: Fe_2O_3 , PbO_2
- kék: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- fekete: korom, Fe_3O_4
- bronzok: cink-, alumínium-, rézpor

A környezettől függően a festést időnként fel kell újítani. Belső terek atmoszferikus korróziója esetén 10 év, külső atmoszferikus korrózió 6 év, vizes közeg 5 év, sós vizes közeg 3 év a maximális időtartam két felújítás között.

A festékbevonatok érzékenyek a mechanikai behatásokra, a védőréteg sérülése, egyszerű karcolása a védelem megszűntét eredményezi, az 52. ábrán bemutatott séma alapján:



52. ábra: A festékréteg sérülése miatt bekövetkező korrózió

A katódosan keletkezett OH^- -ionok elszappanosítják a gyanta észterkötéseit, emiatt a védőréteg átjárható lesz, alatta pedig felgyűl az oxidos termék, ami aztán ledobja a védőréteget. Az alapozó rétegbe adagolt kromát, illetve foszfát ezeket a folyamatokat részlegesen gátolja.

2.4.2.2. Kémiai, illetve elektrokémiai felületkezelés

Kémiai vagy elektrokémiai eljárásokkal a fémfelületen valamilyen vegyületét állítják elő a védendő fémnek. A létrehozott rétegek vastagsága általában kicsi, sokszor 1 μm alatti, de ritkán haladja meg az 5 μm -t. A vékony és sokszor pórusos rétegeket utólag olajozással, festéssel vagy vegyszeres utókezeléssel teszik korrózióállóvá. A sikeres védőréteg kialakításának előfeltétele a tökéletesen tiszta fémfelület kialakítása.

A kialakított védőrétegek vegyi összetétele igen változatos lehet, de korrózióállóság szempontjából csak az oxid-, kromát-, illetve foszfátrétegek jönnek számításba. A védőréteg természetének megválasztása nemcsak a korrózióállósága alapján történik, hanem figyelembe veszik a fémtárgy egyéb jellegű igénybevételét is, pl. egymáson elmozduló fémtárgyak esetén a foszfátózás nem alkalmazható, mert nagymértékben megnő a súrlódás.

Az oxidrétegek kialakítása általában lúgos alkáli nitrites és/vagy nitrátos fürdőkben történik. A módszert barnításnak nevezik, noha segítségével barna, kék, fekete szín alakítható ki vasalapokon, rézen és alumíniumon pedig szinte tetszőleges színárnyalatok hozhatók létre. Az acélok esetében a kezelési idő a széntartalom függvénye: 0,1–0,4 % C mellett 50–60 perc, 0,4–0,7 % C mellett már 30 perc is elégséges. A barnítás során egyidejűleg történik meg az alapfém oldódása és a felületi oxidréteg kialakulása. A barnítás befejezése után a fémtárgyakat öblítik, majd pedig 5 %-os krómsavoldattal utókezelik, amikor nemcsak a lúg semlegesítése történik meg, hanem bekövetkezik a felület passziválódása is.

A barnítást anódos polarizációval vagy váltóáramú kezeléssel is meg lehet valósítani, relatív nagy áramsűrűségek (0,1–2,5 A/cm²) mellett.

Az alumínium spontán módon passziválódik, viszont ha anódosan polarizálják, akkor sokkal ellenállóbb rétegek jönnek létre. Ha az elektrolizáló fürdő bizonyos adalékokat tartalmaz, akkor különböző színű rétegek alakulnak ki, ezt elaxálásnak nevezik.

Sárga színt $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ és K_2CrO_4 jelenlétében lehet kialakítani. Vörös színeződést CuSO_4 és $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ okoz, kék színű lesz a bevonat FeCl_3 és $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ jelenlétében, CuSO_4 és Na_3AsO_3 pedig zöld szín kialakítását teszi lehetővé. Szerves pigmentek jelenlétében szinte tetszőleges színeződést lehet elérni, viszont a réteg kevésbé színtartó, mint a szervesetlen színezők esetében.

A rétegek vastagsága általában 20–25 μm körüli, de elérhető a 250 μm rétegvastagság is, ami nagy keménységű és igen ellenálló.

Kromátrétegek kialakítását nagyon sokféle fém esetében alkalmazzák korrózióvédelmi megfontolásokból. A vas- és acéltárgyak esetében kizárólag csak átmeneti passzíválás céljából kromátoznak.

A cink- és kadmiumfelületeken nagyon ellenálló kromátrétegek alakíthatók ki, amelyek színe a réteg vastagságától függ: az 1 µm alatti rétegek átlátszóak, a 100 µm körüliek olívvzöld színűek.

Az ezüstön átlátszó, vékony kromátréteget lehet kialakítani, ami nagyon jól véd az oxidos-szulfidos elszíneződés ellen. Néhány ilyen fürdő:

a) CrO_3 , 0,5 g/L, 1 perces bemártás

b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3 g/L + HNO_3 ($\rho = 1,4$) 1-es pH eléréséig, 20–40 sec. bemártás

A foszfátképző fürdők kétfélék lehetnek: az alkálifém-tartalmúak nem rétegződnek, a nehézfém-tartalmúakat rétegeképzőknek nevezik. Korrózióállóság szempontjából a rétegeképző fürdők bírnak jelentőséggel. A rétegvastagság 2–6 µm között változik.

A foszfátos fürdők esetében nagyon fontos, hogy a fürdő annyi szabad foszforsavat tartalmazzon, amennyi meggátolja a szekunder, illetve terciér foszfátok képződését. Ez a fürdő hőmérsékletétől és az oldat koncentrációjától függ, a szabad és össz- P_2O_5 aránya 1:6 – 1:8, esetleg 1:12 kell, hogy legyen.

Vasfelületek védelmére igen jó a következő összetételű fürdő:

H_3PO_4 ($\rho = 1,7$) 50 mL/L; ZnO 15–17 g/L; NaNO_2 1–2 g/L, kezelési hőmérséklet 20–30 °C, kezelési idő 15–20 perc.

2.4.3. Fémbevonatok

A korrózióállóság növelése érdekében a védendő fémfelületekre korrózióállóbb fémeket lehet leválasztani. A védőfém lehet nemesebb vagy kevésbé nemes. Az első esetben nagyon fontos a hibátlan védőréteg kialakítása, mert ellenkező esetben a galvánelemek kialakulása a védendő fém nagymértékű helyi korrózióját okozza, és így a fémtárgyak nagyon gyors tönkremenetelét eredményezi. Ha viszont a bevonat aktívabb fémből készül, akkor a réteg esetleges sérülésekor az alapfém katódosan polarizálódik, ami nagymértékű védelmet biztosít, az anódosan polarizálódó védőfém esetében viszont kialakulhat a passzív állapot, amely általában a sérülések eltömődésével megszünteti a korróziós hatást.

A védőréteget mechanikai, termikus, illetve kémiai vagy elektrokémiai módszerekkel lehet leválasztani.

2.4.3.1. Mechanikus fémbevonatok (plattírozás)

A mechanikai úton való leválasztást plattírozásnak nevezik. Az alapfémnek az egyik vagy mindkét oldalát lehet plattírozni.

Funkcionális szempontból a plattírozott fémek két csoportba sorolhatók:

- különleges tulajdonságú plattírozott fémek
- plattírozott fémfelületek.

Az első csoportba az ún. bimetálok tartoznak, amelyeket a termosztátokban használnak.

A második csoportba tartozó fémek esetében beszélhetünk tulajdonképpen korrózióvédelmi plattírozásról.

A bevonó fémek vastagsága általában nagyobb, mint az egyéb úton kialakított fémbevonatok vastagsága, és elérheti az alapfém 5–10 %-át. A bevonat uniformizálása érdekében általában hengerelik a fémtárgyakat, a végső bevonat vastagsága 3–20 mm közötti.

2.4.3.2. Termikus fémbevonatok

A termikus módszerek közül a legfontosabb a fémolvadékba történő bemártás, amit esetleg egy hengerelés követ. Ekkor egy belső ötvözetréteg alakul ki a külső, tiszta borító fémréteg alatt. A két réteg aránya az olvadék hőmérsékletétől és a bemártás időtartamától függően 1:3, 1:10 közötti. A rétegvastagság 20–150 μm között változik. Ilyen módszerrel cink-, ón-, alumínium-, ólomrétegeket szoktak leválasztani.

A tűzi mártó cinkezés kétféleképpen valósítható meg. A különbség a bevonandó fém előkezelésében van. A nedves eljárás során a tisztító $\text{NH}_4\text{Cl-ZnCl}_2$ 1:2 molarányú sóolvadék az olvadt cink felületén úszik. A bemeztés közben a vaslemez kölcsönhatásba kerül a sóolvadékkal és a felülete „in situ” megtisztul. A száraz eljárás során a bevonandó fémet tömény, forró $\text{NH}_4\text{Cl-ZnCl}_2$ oldatba merítik, majd pedig öblítés nélkül szárítják, a fém felületére kivált sóréteg az olvadt cinkbe való bemártáskor fejt ki tisztító hatását.

23. táblázat: Különböző eljárással készült cinkbevonatok tulajdonságai

Tulajdonság	Term.	Galv.	Szórt.	Diffúz.
Ötvözetképződés az alapfémmel	K	T	T	K
Tapadás	K	K	J	K
A réteg egyenletessége	K	T	T	K
Díszítő hatás	J	K	T	H

Korrózióállóság	K	J	T-K	J
Az alkatrész alakíthatósága	T-K	T-K	H	H
Vízzel szembeni ellenálló képesség	K	J	T-K	H
Sérülések javíthatósága	J	J	K	H

K: kitűnő, J: jó, T: tűrhető, H: használhatatlan

A különböző eljárással készült cinkbevonatok közül a termikus rendelkezik a legjobb tulajdonságokkal (lásd a 23. táblázat), és ugyanakkor a legáltalánosabban használt is.

2.4.3.3. Kémiai úton előállított fémbevonatok

Kémiai úton fémbevonatokat redukációs folyamatok révén lehet készíteni. Erre három módszer létezik:

- bemártás, cementáló ioncsere révén
- kontakteljárással
- redukáló anyagok használatával.

A kémiai fémleválasztás segítségével egyenletes vastagságú bevonatok állíthatók elő bármilyen bonyolult alakú tárgyon (még üregesen is), a bevonatok pórusmentesek, a módszer nem vezető anyagok esetén is alkalmazható. Ezzel szemben a költségek relatíve magasak, és az is hátrány, hogy a bemártásos, illetve kontakteljárások során a rétegvastagság korlátozott.

A cementálás révén az alapfém felületére nemesebb fémeket lehet leválasztani. Az ioncsere a fémek erős savakkal alkotott sóinak oldatban megy vége a legkönnyebben, gyenge savak fémsóoldataiból vagy komplex vegyületekből nehezen vagy egyáltalán nem választható le fémbevonat.

Ha a folyamat során az aktívabb fém felületét teljesen beborítja a nemesebb fém, akkor megszűnik a potenciálkülönbség, és a folyamat leáll. Ezért ily módon csak nagyon vékony (0,1–0,5 μm) réteg választható le. A fémbevonatok korrózióállósága csekély, inkább csak esztétikai szempontok alapján alkalmazzák ezt a módszert.

Fokozni lehet a leválást, ha a sóoldatba az alapfémnél még aktívabb fémeket is bemelegítünk, és azt egy fémhuzal segítségével összekötik a alapfémmel, ezért nevezik ezt az eljárást kontaktmódszernek. A leggyakoribb kontaktfémek az alumínium és a cink. Kontakteljárással 0,5 μm -nél vastagabb rétegek is leválaszthatók. Ha a kontaktfém is teljesen bevonódik, akkor hatása megszűnik, de a bevonat eltávolítása után újra használható. A gyakorlatban, a kontaktmódszer során,

alumíniumkosarat használnak a tömegáruk bevonására, amely egyúttal kontaktfém is.

A redukáló anyagok használatának előfeltétele az, hogy a redukálószer redukációs potenciáljának értéke negatívabb legyen, mint a leválasztandó fémé. A túl nagy potenciálkülönbség viszont nem kívánatos, mert ekkor a leváló fém iszapszerűen kicsapódik az oldatból. A redukálószer utólagos pótlásával elvileg bármilyen vastagságú fémréteg előállítható. Az eljárással, megfelelő előkezelés után nemfémes tárgyak is, leginkább műanyagok, bevonhatók fémekkel.

A redukációs fémbevonó fürdők a redukálószeren kívül még sok egyéb összetevőt is tartalmaznak. Egy fürdő általában a következő adalékokat tartalmazza:

- egyszerű vagy komplex fém sók
- redukálószer (hipofoszfít, foszfít, szulfít, formaldehid, hidrazin)
- komplexképző- és pufferanyagok (glikol-, citrom-, maleinsav, valamint ezek sói, szervesetlen sók, főleg NH_4Cl)
- gyorsítók (adipinsav, tetraborátok, alkáli fluoridok, szelenátok)
- stabilizátorok (tiokarbamid, nátrium-etilxantát, SnS_2)
- fényesítők és nedvesítők (szacharin, furfurol).

A kémiai redukcióval leválasztott fémbevonatokat korrózióállóságuk javítása érdekében passzíváló utókezelésnek szokták alávetni.

2.4.3.4. Elektrokémiai úton előállított fémbevonatok (galvanizálás)

A szorosan vett galvanotechnikához azok az eljárások tartoznak, amelyek során a fém sókat tartalmazó vizes oldatokból egyenáramú elektrokémiai redukcióval fémbevonatokat választanak le a katódon. Újabban egyre inkább elterjednek a nem konvencionális eljárások, amelyek során nem vizes oldatokból választanak le erősen aktív fémeket (alumíniumot), illetve többkomponensű multirétegeket alakítanak ki a nanotechnológia segítségével.

A galvánfürdők, eltekintve a leválasztandó fémionoktól, elvileg hasonló komponenseket tartalmaznak:

- fém sók, a leválasztáshoz szükséges fémionokat szolgáltatják. Lehetnek egyszerű sók (NiSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4) vagy komplex vegyületek (cianidok, fluoborátok, tiosulfátok)
- vezetősók, nagy ionmozgékonyosságú jól disszociáló vegyületek, amelyek növelik az oldat vezetőképességét [NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, és idesorolhatók a H^+ , illetve OH^- -ionok nagy mozgékonyága miatt a savak és bázisok is]

- pH-beállítók (savak, bázisok és pufferanyagok)
- adalékok, biztosítják a fémbevonat megfelelő tulajdonságainak a kialakítását. Az adalékok elsősorban fényesítőszerek – beépülnek a fémbevonatba finomítva ezáltal a krisztallitokat. Lehetnek szervetlenek, pl. kádium a nikkellebevonatban, szerves kolloid anyagok, mint amilyen a zselatin, enyv, keményítő, tojásfehérje, poli-vinil-alkohol; szerves alifás és aromás erősen poláros vegyületek; szerves kéntartalmú vegyületek: szulfonsavak, szulfonátok; nitrogéntartalmú vegyületek: iminek, aminok; oxigéntartalmú vegyületek: alkoholok, aldehidek, fenolok; heterociklikus anyagok.

A bevonat tulajdonságai nagymértékben függenek a leváló fém kristályszerkezetétől, ami az elektrolízis során keletkezett csírák számától és ezen csírák növekedési sebességétől függ. E két jellemző nagyságát az elektrolízis körülményei határozzák meg. A katódos áramsűrűség növekedése általában elősegíti a finomszemcsés tömör bevonatok keletkezését.

A hőmérséklet növekedése általában a makrokristályos bevonatok képződését segíti elő, ezért a magas hőmérsékletű fürdők esetében nagyon nagy áramsűrűség-értékeket alkalmaznak, hogy a makrokristályképződést visszaszorítsák. Viszont célszerű növelni a hőmérsékletet, mivel megnöveli a sók oldhatóságát, az elektrolitoldat vezetőképességét, a krómozás kivételével az áramkihasználást, és visszaszorítja az egyidejűleg levált hidrogén beépülését a fémbevonatba.

Az elektrolit vezetőképességének növelése érdekében általában magas koncentrációjú oldatokat használnak, ez viszont makrokristályos bevonatot eredményez, ennek elkerülése céljából sokszor komplex só formájában (cianidok) adagolják a leválasztandó fémet, ami igen finomszemcsés bevonatokat tesz lehetővé.

Egy másik módszer a leválasztandó ion koncentrációjának a csökkentése, hogy a leváló fémmel közös anionú alkáli fémsókat adagolnak a fürdőbe.

Az elektrolit keverése az ionkoncentráció kiegyenlítését szolgálja. Minél nagyobb az alkalmazott áramsűrűség, annál intenzívebb keverésre van szükség.

Az elektrokémiai fémleválasztás technológiájának műveleteit a 24. táblázat foglalja össze.

24. táblázat: A galvanotechnológia műveletei

Művelet	Művelet jellege	Kivitelezés módja
Előkezelés	Mechanikai	Homokfűvás, csiszolás, fényezés
	Kémiai, elektrokémiai	Zsirtalanítás, oxidmentesítés, aktiválás, maratás
Fémleválasztás	Katódos redukció	Elektrolízis
Közbeeső kezelés	Öblítés	Semlegesítő, adalékoló oldatokba való bemártás
Záró kezelés	Kémiai	Színezés, tömörítés
	Termikus	Diffúziós hőkezelés, hevítés

A galvanizálás révén különböző rendeltetésű fémbevonatok állíthatók elő:

- külalak megváltoztatása (fény, szín stb.)
- korrózióállóság
- fizikomechanikus tulajdonságok javítása.

Korrózióvédelem szempontjából a vasalapú tárgyak króm-, cink-, kadmium-, ón-, ólom-, illetve nikkelbevonatai jelentősek.

A korrozív közeg függvényében a vastárgyakon a 25. táblázatban felsorolt bevonatokat alakítják ki:

25. táblázat: Védő fémbevonatok minimális vastagsága a korrozív közeg függvényében

Bevonat Közeg	Zn	Cd	Sn	Pb	Ni
	Rétegvastagság (µm)				
ivóvíz	50	-	-	50	-
tengervíz	-	50	-	-	-
H ₂ SO ₄	-	-	-	20–100	-
kőolaj	20–50	20–50	-	-	-
lúgok	-	-	-	-	20–100
élelmiszerek	-	-	3–25	-	-

A krómbevonatokat az erősen korrozív környezet esetén használják.



Amikor a korrózió csődöt mond: 1500 éve áll az indiai vasoszlop

Ajánlott szakirodalom

1. ***: Electrical Engineering Cathodic Protection UFC 3-570-02N. Department of Defense USA, 2004.
2. Antropov, L. I.: Elméleti elektrokémia. *Tankönyvkiadó*, Budapest, 1972.
3. Bácskai Gyula: Inhibitorok és alkalmazásuk. *Műszaki Könyvkiadó*, Budapest, 1969.
4. Báder Imre: Korrózió. *Egyetemi Kiadó*, Miskolc, 1999.
5. Báder Imre: Korróziós laboratóriumi gyakorlatok. *Egyetemi Kiadó*, Miskolc, 2005.
6. Bajnóczy Gábor: Elektrokémia, korrózió. *BGME*, Budapest, 2006.
7. Erdey-Grúz Tibor – Schay Géza: Elméleti fizikai kémia. *Tankönyvkiadó*, Budapest, 1962.
8. Grünwald Ernő: Felületvédelmi ismeretek. *Editura Tehnică*, București, 1984.
9. Holló Mária: Korróziós vizsgálatok. *Műszaki Könyvkiadó*, Budapest, 1964.
10. Inzelt György: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei. *Nemzeti Tankönyvkiadó*, Budapest, 1999.
11. Ivășcanu, Ștefan: Curs de coroziune și protecție anticorozivă. Iași, 1971.
12. Jones, Denny A.: Principles and Prevention of Corrosion. *Prentice Hall Inc.*, Upper Saddle River, 1996.
13. Kiss László: Az elektrokémiai fémoldódás kinetikája. *Akadémiai Kiadó*, Budapest, 1980.
14. Oniciu, Liviu – Mureșan, Liana: Electrochimie aplicată. *Presă Universitară Clujeană*, Cluj-Napoca, 1998.
15. Orgován László: Felületvédelmi zsebkönyv. *Műszaki Könyvkiadó*, Budapest, 1979.
16. Perez, Nestor: Electrochemistry and Corrosion Science. *Kluwer Academic Publishers*, New York, 2004.
17. Rădoi, Ioan: Introducere în coroziunea și protecția metalelor și aliajelor. *Editura Facla*, Timișoara, 1982.
18. Rozenfeld, I. L.: A korrózió inhibitorai. *Műszaki Könyvkiadó*, Budapest, 1981.
19. Vámos István: Korróziósebesség. <http://www.pro-base.eu>

Rezumat

Prin coroziune înțelegem degradarea obiectelor metalice cauzată de mediul înconjurător. Se estimează că în țările industrializate cheltuielile legate de coroziune ating 3-5 % din produsul intern brut. Deaceea este extrem de important elucidarea proceselor de coroziune, precum și elaborarea unor metode eficiente de protecție împotriva coroziunii.

Viteza de coroziune se poate defini ca și cantitatea de metal degardat pe unitate de suprafață și timp, este însă mult mai sugestivă definirea vitezei liniare de coroziune cea ce reprezintă măsura scăderii grosimii unei epruvete metalice raportată la unitatea de timp. Pe baza vitezei liniare de coroziune se pot defini clasele de rezistență anticorozivă. Astfel o scădere mai mică de 0,025 mm/an reprezintă o rezistență excelentă, pe când o scădere mai mare decât 5 mm/an caracterizează un metal total irezistent la coroziune.

Formele de prezentare ale coroziunii sunt foarte variate. Diferitele forme de coroziune sunt prezentate în figura 3. Coroziunea atmosferică este tot odată și uniformă, și cea mai des întâlnită formă de coroziune. Degradarea obiectelor metalice în acest caz are loc în mod uniform, de aceea această formă de coroziune este cea mai puțin periculoasă și tot odată se poate preveni prin metode relativ sigure, simple și puțin costisitoare. Coroziunea galvanică se întâlnește la contactul a două metale diferite din punct de vedere al activității chimice, se poate prevenii prin izolarea perfectă din punct de vedere electric a celor două metale. Coroziunea în puncte (pitting) este o formă de coroziune locală, de obicei în acest caz pierderea cantității de metal este redusă, însă deoarece pierderile se concentrează în locuri cu arii restrânse pierderea rezistenței mecanice este foarte avansată. Astfel coroziune pitting este foarte periculoasă, apare cu precădere pe suprafața obiectelor din oțel inox.

Din punct de vedere termodinamic majoritatea metalelor sunt susceptibile față de coroziune. Pe baza diagramelor Pourbaix se pot defini valorile de pH și de potențial la care metalele sunt stabile sau se corodează. Diagrama Pourbaix a aluminiului și a fierului este prezentată în figura 14, respectiv 15.

Oxidarea anodică a unui metal are loc simultan cu un proces catodic, care poate fi reducerea ionilor de H^+ sau reducerea oxigenului atmosferic. Coroziunea are loc astfel în cât cele două procese decurg cu viteze egale. Deoarece locurile anodice și cele catodice se află pe suprafața aceluiaș metal potențialul la care decurg procesele anodice și cele catodice trebuie să fie identic. Reprezentarea acestei situații se poate realiza în digramele

de coroziune sau în diagramele Evans. Din diagramele Evans se pot trage concluzii privind influența unor factori precum densitatea de curent de schimb, agitarea, concentrația depolarizantului, asupra vitezei de coroziune. Aceste efecte sunt prezentate în figurile 18, 19 și 20 respectiv.

Unele metale precum fierul, aluminiul, titanul, etc. în condițiile unei polarizări anodice suficient de ridicate, au proprietatea de se comporta mult mai inert decât ar fi de așteptat pe baza potențialelor normale de electrod. Acest fenomen se numește pasivare. Instalarea stării pasive depinde de concentrația agentului de oxidarea (vezi figura 27) precum și de condițiile hidrodinamice ale sistemului (vezi figurile 29 și 30). Este foarte important din punct de vedere a protecției anticorozive că starea pasivă se menține și după ce se renunță la polarizarea anodică.

Metodele de protecție anticorozivă se pot grupa în trei categorii:

- prevenirea coroziunii
- metode active și
- metode pasive.

Prevenirea coroziunii se poate realiza prin elaborarea unor aliaje rezistente la coroziune sau prin introducerea în sistem ale unor materiale cu proprietăți inhibante.

Metodele active de protecție anticorozivă presupun intervenția directă în proces prin deplasarea voită a potențialului metalului. O deplasare în direcție negativă se numește protecție catodică, iar dacă potențialul se deplasează spre valori pozitive avem de a face cu protecție anodică. Protecția catodică se poate realiza cu ajutorul unor surse de curent sau prin contactul galvanic cu un metal mai activ. Protecția anodică se recomandă în cazul unor medii foarte puternic corozive când restul metodelor de protecție nu dau rezultate.

Metodele pasive de protecție se realizează prin izolarea totală sau parțială a metalului față de mediul coroziv cu ajutorul unor acoperiri. Acoperirile pot fi de natură anorganică cum ar fi smalțurile sau depunerea pe suprafața metalului ale unor oxizi sau săruri care protejează suprafața de mediul coroziv. Vopselele, lacurile și materialele plastice sunt izolatori din punct de vedere electric astfel protejează metalul de atacul mediului coroziv.

Depunerile metalice de asemenea pot proteja metalele active. Cea mai eficientă metodă de depunere metalică este galvanizarea.

Abstract

Corrosion means the deterioration of metal surfaces in an aggressive environment. The estimated disbursements involving corrosion are about 3-5% of national income in countries with developed industry. Therefore, the elucidation of corrosion processes and development of efficient protecting methods is extremely important.

The rate of corrosion can be defined as the amount of metal dissolved per time and unit area, but it is more suggestive to define the linear corrosion rate in terms of decrease in width of metal probe correlated with time. Based on linear corrosion rate, the classes of corrosion resistance can be defined. According to this criteria, a decrease smaller than 0,025 mm/year corresponds to an excellent resistance, but a decrease higher than 5 mm/year marks an absolutely irrisistant metal.

The types of corrosion can be established in various ways, different types of corrosion being presented on figure 3. The atmospheric corrosion is a common and uniform type of corrosion. The degradation of different objects is a uniform process, nevertheless being the least dangerous, which can be prevented using simple, inexpensive and relatively certain methods. The contact of two metals with different chemical activities leads to galvanic corrosion, which can be prevented by the electric insulation of the metallic surfaces. Moreover, in case of pitting corrosion, which appears locally, the lost of metal is not significant, but leads to unsuitable mechanical resistance. As follows, the pitting corrosion is very dangerous, causing deterioration of the objects made from stainless steel.

From thermodynamic point of view the majority of metals are susceptible to corrosion. According to Pourbaix diagrams, one can defines the values of pH and electrochemical potential at which the metals are stable. The Pourbaix diagram of alumina and iron are presented on figures 14 and 15, respectively.

The anodic oxidation of a metal takes place simultaneously with a cathodic process, which can be the reduction of H⁺ ions, or the reduction of atmospheric oxygen. The rates of two opposing processes are equal. Because the cathodic and anodic zones are on the surface of the same metal, the two potentials must be the same for both processes. The representation of these states is the corrosion or Evans diagram. The Evans diagrams being used to investigate the influence of different factors, such as exchange current density, stirring, concentration of

depolarizant on rate of corrosion. These effects are presented on figures 18, 19 and 20, respectively.

Some metals like iron, alumina, titanium, have the property to be inert in case of a high anodic polarization, apparently contrary to standard electrode potentials. This phenomenon is called passivity. The passive state depends on the concentration of oxidizing agent (see figure 27), and the hydrodynamic conditions of the system (see figures 29 and 30).

The corrosion protection methods can be classified as follows:

prevention of corrosion

active methods

passive methods

The promising routes to prevent corrosion are the elaboration of resistant alloys and use of various materials with inhibitory properties.

The active methods involve direct interference in process by voluntary shifting of the metals potential. On the one hand, a shifting in negative direction is called cathodic protection, on the other hand, if the potential is shifted to positive values we deal with anodic protection. Firstly, in cathodic protection sources of current are used, or the object is connected to a metal with more negative standard potential, which acts as sacrificial anode. Secondly, the anodic protection is recommended in case of extremely corrosive media, when the other methods have no effect.

The passive methods differ from the above mentioned treatments, by the partial or total insulation of the metal, using different surface films. The most straightforward inorganic layers are different enamels, oxides and salts. Paints and plastic materials are electric insulators, protecting in this way the metals surface from the attack of corrosive media.

Moreover, the metallic deposits are able to protect the active metals; the most efficient deposition procedure being the electroplating (galvanization).