

# Vplyv inhibítorov korózie na účinnosť ochrany kovových materiálov

## The impact of corrosion inhibitors on the effectiveness of metallic materials corrosion protection

Cervová J., Hagarová M.

Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach

E-mail: maria.hagarova@tuke.sk

Práca sa zaoberá štúdiom vplyvu inhibítorov korózie na účinnosť ochrany kovových materiálov v chladiacej vode. Vzorky, vo forme korózných kupónov, boli umiestnené v otvorenom cirkulačnom systéme chladiacej vody po dobu 1 mesiaca. Po expozícii bol dokumentovaný povrch vzoriek s koróznymi spločinami a po ich odstránení. Rýchlosť korózie v prostredí chladiacej vody bez použitia a s použitím inhibítora bola stanovená meraním úbytkov hmotnosti kovových materiálov a výpočtom korózneho rýchlosti. Na základe týchto výstupov bolo možné stanoviť najvhodnejší inhibítor na koróziu ochranu testovaných kovových materiálov. Zároveň je však veľmi dôležité poznať kvalitu prídavnej a chladiacej vody, a to z toho dôvodu, že účinnosť inhibítora je vyššia pri jej vhodnom chemickom zložení. Účinnosť aplikovaných inhibítorov sa prejavila rôzne, a to v závislosti od druhu materiálu: dostatočne kvalitné boli inhibítory na báze zinočnatých solí a fosfonátov s prídavkom tolyltriazolu, čo sa prejavilo na vzorkách z medi a mosadze. Na druhej strane, najmenej vhodný bol inhibítor na báze polymérov a fosfonátov pre uhlíkovú oceľ. Účinnosť inhibítorov bola analyzovaná v porovnaní s neupravenou vodou.

The study deals with the impact of corrosion inhibitors on the effectiveness of corrosion protection of metallic materials in cooling water. Specimens in a form of corrosion coupons were placed in an open recirculating cooling system for a period of 1 month. After the exposure, the surface of specimens was documented with and after the removal of corrosion products. The corrosion rate in the cooling water environment with and without inhibitor was determined by measurement of the weight loss of metallic materials and by calculation. These outputs helped identify the most suitable inhibitor for corrosion protection of tested metallic materials. At the same time, it is inevitable to know the quality of additional and cooling water, since the inhibitor's effectiveness is higher in an appropriate chemical composition. The effectiveness of applied inhibitors was manifested differently, depending on the type of material: the quality of zinc salt and phosphate based inhibitors with an addition of tolyltriazol was sufficient, which showed on copper and brass specimens. On the other hand, the inhibitor based on polymers and phosphates were least suitable for carbon steel. The effectiveness of inhibitors was analysed in comparison with untreated water.

### ÚVOD

Chladiace systémy sú súčasťou priemyselných prevádzok, v ktorých musí byť chladiaca voda trvale upravovaná a jej požadovaná kvalita kontrolovaná. Existujú dva základné typy okruhov systémov chladenia, a to: nepriamy (môže byť - otvorený, uzavretý a prietochý) a priamy (môže byť otvorený a prietochý) [1].

Voda v otvorených chladiacich systémoch sa nasycuje kyslíkom, ktorý pri koncentrácii vyššej ako  $30 \mu\text{g l}^{-1}$ , spôsobuje pri lokálnom porušení ochrannej oxidickej vrstvy bodové, príp. jamkové napadnutie. V mieste lokálneho porušenia celistvosti vrstvy sa takto vytvára korózný článok s veľmi malou plochou anódy na odhalenom oceľovom povrchu. Vzniknutý trojmocný hydroxid a oxid železa sa sústreďujú na

oblasť v bezprostrednej blízkosti defektu vrstvy a vedú k vytvoreniu vydutej pórovitej membrány korózných spločin nad anódovým miestom, ktorá môže narásť do formy tuberkuly. V kvapaline uzavretej pod membránou sa rýchlo vyčerpá zvyšok kyslíka, zvýši sa v nej koncentrácia aniónov, ako sú  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ , a na dne jamky klesne pH prostredia na hodnotu 4. Ku kyslíkovej katódovej reakcii na voľnom povrchu sa pripája redukcia vodíkových kationov pod tuberkulou a rýchlosť rozpúšťania ocele sa prudko zvyšuje [2-4].

Jednou z ciest spomalenia, príp. zastavenia korózneho procesu je pridávanie inhibítorov korózie do chladiaceho okruhu. Jedná sa o látky rozpustné vo vode, ktoré vytvárajú ochranný film na povrchu kovu [5]. Inhibítory sú schopné vytvoriť ochrannú, nerozpustnú vrstvu na povrchu, chrániacu kov pred agresívnymi zložkami prostredia, ktoré stimulujú koróziu [6,7].

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experiment boli použité skúšobné vzorky vo forme korózných kupónov uhlíkovej ocele (C-steel), pozinkovanej ocele (Zn-steel), medi (Cu) o rozmeroch 72×10×1,5 mm. Rozmery korózných kupónov z mosadze (Cu-Zn) boli 49,7×18,6×1,1 mm. Ich vzhľad, pred vložením do chladiaceho okruhu, dokumentuje Obr. 1.

Kupóny pred vložením do chladiaceho systému, na Obr. 2 sú to miesta vyznačené ako *a*) a *b*), boli odmastené etylalkoholom, vysušené a odvážené s presnosťou ±0,00001 g. Chladiaca voda, ktorej chemické zloženie zodpovedalo pitnej vode, bola v nádrži (na Obr. 2, časť 7) o objeme 90 l. Objem cirkulujúcej vody predstavoval 2,5 l. Tento objem cirkuloval prietokovou rýchlosťou 1 m s<sup>-1</sup> v rúrkovom systéme zariadenia. Pri spustení mesačnej expozície vzoriek bolo do prietoku vody chladiaceho okruhu pridaných 5 ml inhibítora jedného typu. Jednotlivé typy inhibítorov, pričom jeden typ pôsobil po dobu 1 mesiaca v otvorenom cirkulačnom systéme, sú uvedené v Tab.1.

## VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Po mesačnej expozícii, v okruhu cirkulujúcej vody, boli korózne kupóny vybraté, ponorené do čistiaceho roztoku (15% HCl + 0,5 % IBIT 2S) a jemne očistené nylonovou kefkou. Použitý roztok, vhodný pre všetky testované kupóny, očistil ich povrch od korózných spodín a iných nečistôt. Následne boli opláchnuté vodou, etylalkoholom, vysušené a odvážené s presnosťou ±0,00001 g. Stav povrchu kupónov po mesačnej expozícii, pred ich očistením, dokumentuje Obr. 3. Ako je vidieť na Obr. 4, vzhľad povrchu korózných kupónov medi, po očistení od korózných spodín, zostal bez viditeľných stôp po koróznom napadnutí. Naopak na koróznom kupóne C-steel sú po odstránení korózných spodín viditeľné miesta lokálneho korózneho napadnutia (niektoré miesta sú vyznačené šípkami).

Rýchlosť korózie, pri pôsobení inhibítora korózie (uvedených v Tab. 1) a bez inhibítora, bola vypočítaná podľa vzťahu [2]:

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / (S \cdot t) \quad (1)$$

$V_{\text{corr}}$  – rýchlosť korózie (mg dm<sup>-2</sup> deň<sup>-1</sup>),  $\Delta m$  – zmena hmotnosti (g m<sup>-2</sup>),  $S$  – plocha kupónu (dm<sup>2</sup>),  $t$  – doba expozície (deň).

Výsledky boli graficky spracované a sú dokumentované na obr. 5 až 8.

Obr. 5 dokumentuje koróznú rýchlosť kupónu C-steel, po mesačnej expozícii, v chladiacom okruhu s prítomnosťou inhibítora. Výsledky sú porovnané s rýchlosťou korózie v neupravenej chladiacej vode. Z hľadiska korózne odolnosti sa ako najúčinnější javí inhibítora na báze zinočnatých solí (S-chlz) pri pôsobení ktorého boli, v porovnaní s ostatnými dvoma inhibítormi, zaznamenané najnižšie korózne rýchlosti, a to 31,1 resp. 33,4  $\mu\text{m rok}^{-1}$ . Účinnosť inhibítora S-chlz sa prejavila v tvorbe nerozpustných solí s iónmi Zn<sup>2+</sup> na povrchu ocele [5,10]. Pre porovnanie, pri najnižšej účinnosti inhibítora S-p, dosiahla rýchlosť korózie až rádove vyššiu hodnotu, a to 260,4  $\mu\text{m rok}^{-1}$  resp. 272  $\mu\text{m rok}^{-1}$ . Podľa [5,10] je účinnosť inhibítora viazaná na vhodné chemické zloženie vody. Keďže v našom prípade nebola dostatočná tvrdosť vody v otvorenom chladiacom okruhu, ako vyplynulo z rozboru vody, uvedeného ďalej v príspevku v tab. 2 a 3, neboli splnené podmienky na tvorbu nerozpustných solí s iónmi Ca<sup>2+</sup> prítomnými v chladiacej vode, a z tohto dôvodu mohlo abstentovať aj vytvorenie ochranného filmu [8].

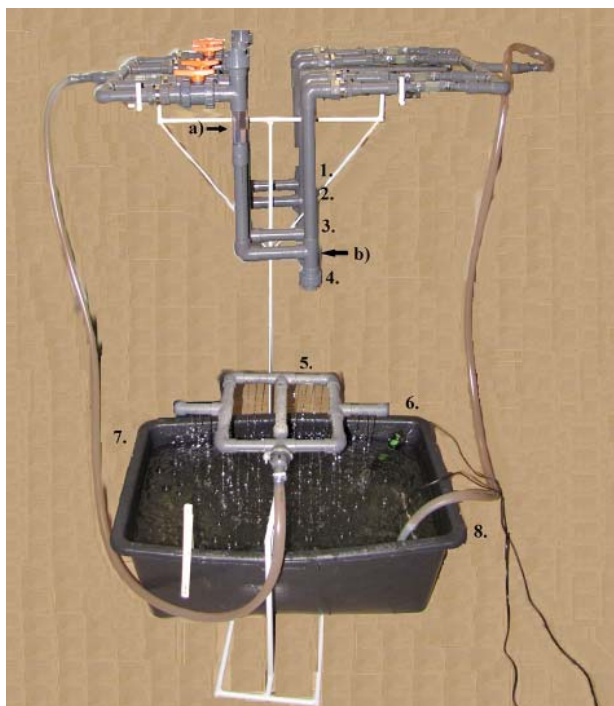


Obr. 1. Korózne kupóny C-steel, Zn-steel, Cu a Cu-Zn  
Fig. 1. Corrosions coupons C-steel, Zn-steel, Cu and Cu-Zn

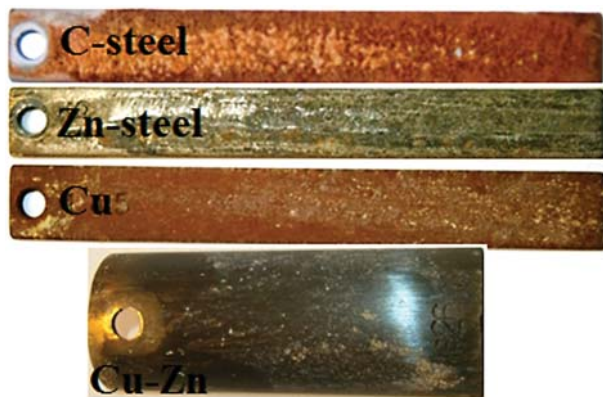
Tab. 1. Precipitačné inhibítory použité v chladiacej vode [10] / Precipitation inhibitors used in cooling water [10]

Označenie inhibítora	Zloženie inhibítora	Inhibičný efekt voči tvorbe korózie
S-p	polymér, PBTC*	vytváraajúci nerozpustné soli s iónmi Ca <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> prítomnými v chladiacej vode
S-chlz	chlorid zinočnatý	vytváraajúci nerozpustné soli s iónmi Zn <sup>2+</sup> prítomnými v chladiacej vode
S-fp	fosfonát + (polymér, tolyltriazol, PBTC, zinok, orthophosphat)	vytváraajúci nerozpustné soli s iónmi Ca <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> prítomnými v chladiacej vode; vytvárajúci nerozpustné soli s iónmi kovového materiálu

\* PBTC – kyselina fosfonobutantrikarbonová



Obr. 2. Otvorený cirkulačný systém chladenia: 1.-4. korózne slučky, 5. vodné trysky, 6. ohrievač, 7. nádrž chladiacej vody, 8. čerpadlo, a) b) umiestnenie koróznych kupónov  
 Fig. 2. Open circulation cooling system: 1.-4. corrosion slings, 5. water jets, 6. water heater, 7. cooling water reservoir, 8. water pump, a) b) location of corrosion coupons



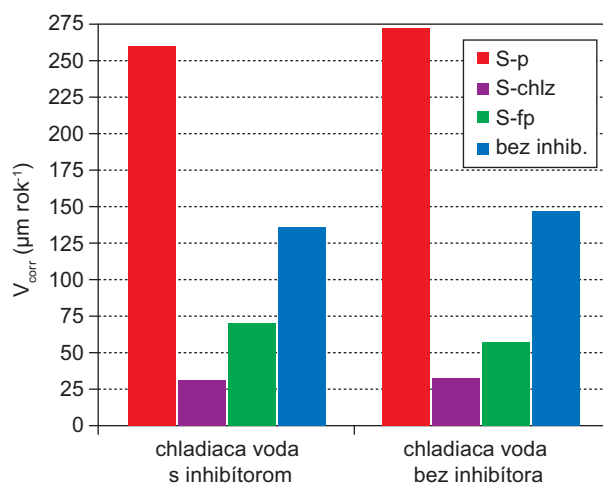
Obr. 3. Povrch koróznych kupónov C-steel, Zn-steel, Cu a Cu-Zn s koróznymi spodinami po expozícii v chladiacej vode  
 Fig. 3. Surface of corrosion coupons C-steel, Zn-steel, Cu and Cu-Zn with corrosion products after exposure in cooling water



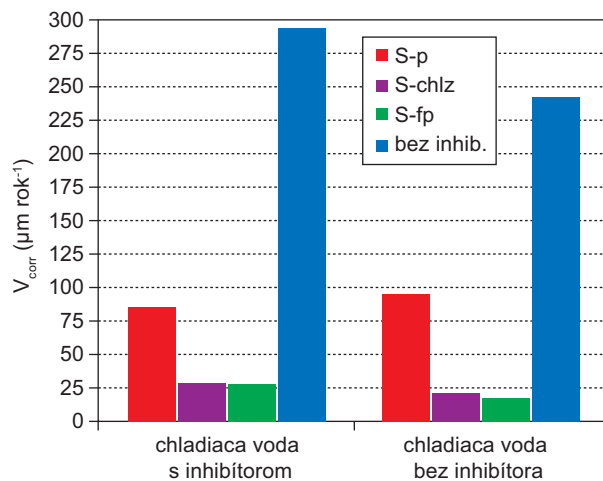
Obr. 4. Povrch koróznych kupónov Cu a C-steel po odstránení koróznych spodín  
 Fig. 4. Surface of corrosion coupons Cu and C-steel after removing of corrosion products

V prípade vzoriek uhlíkovej ocele, exponovaných vo vode bez prítomnosti inhibítora, dosahovali hodnoty korózne rýchlosti 136,6  $\mu\text{m rok}^{-1}$ , resp. 147,2  $\mu\text{m rok}^{-1}$ , ako uvádza obr. 5.

Na Obr. 6 je grafické vyjadrenie rýchlosti korózie pozinkovanej ocele, pri aplikácii inhibítora a bez jeho prítomnosti v chladiacom okruhu vody. Najnižšia korózná rýchlosť bola dosiahnutá pri použití inhibítora S-fp, ktorej hodnota predstavovala 27,7  $\mu\text{m rok}^{-1}$ , resp. 18,1  $\mu\text{m rok}^{-1}$ . Pri pôsobení inhibítora S-p boli zaznamenané najvyššie korózne rýchlosti, a to 86,0  $\mu\text{m rok}^{-1}$ ,



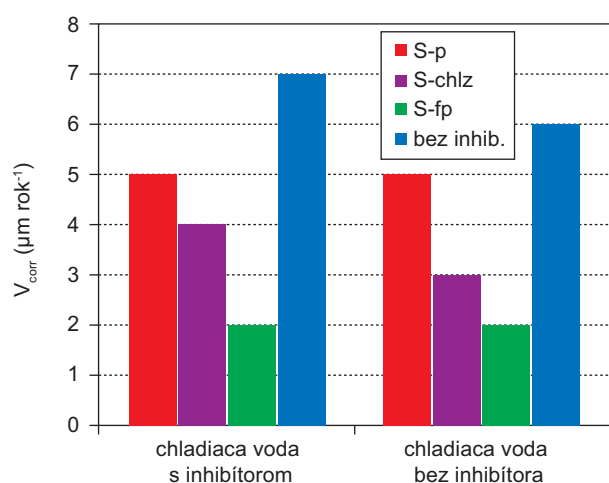
Obr. 5. Korózna rýchlosť  $V_{\text{corr}}$  korózneho kupónu C-steel, v chladiacej vode s inhibítorom a bez inhibítora, po mesačnej expozícii  
 Fig. 5. Corrosion rate  $V_{\text{corr}}$  of corrosion coupon C-steel in cooling water with inhibitor and without inhibitor, after month exposure



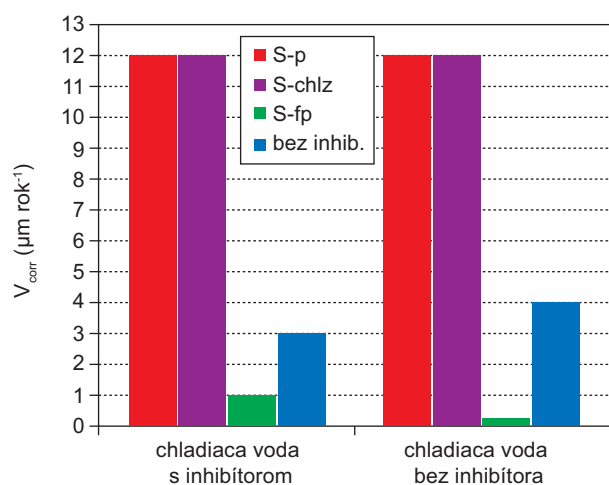
Obr. 6. Korózna rýchlosť  $V_{\text{corr}}$  korózneho kupónu Zn-steel, po mesačnej expozícii v chladiacej vode s inhibítorom a bez inhibítora  
 Fig. 6. Corrosion rate  $V_{\text{corr}}$  of corrosion coupon Zn-steel in cooling water with inhibitor and without inhibitor, after month exposure

resp.  $95,2 \mu\text{m rok}^{-1}$ . V tomto prípade nízky obsah solí v cirkulačnej vode, pri spolupôsobení S-p inhibítora, nebol dostatočný na tvorbu ochranného filmu na povrchu pozinkovanej ocele [10]. Najvyššie korózne rýchlosti boli v prípade chladiacej vody bez prítomnosti inhibítora, a to max  $294,1 \mu\text{m rok}^{-1}$ .

Obr. 7 vyjadruje koróznú rýchlosť, v chladiacom systéme po dobu 1 mesiaca, pre meď. Priaznivý vplyv inhibítora S-fp sa prejavil na najnižšej zaznamenatej rýchlosti korózie, a to  $1,9 \mu\text{m rok}^{-1}$ . Účinnosť inhibítora S-fp spočíva v tvorbe nerozpustných solí s iónmi prítomnými v chladiacej vode a tiež v tvorbe nerozpustných solí s iónmi kovového materiálu [5,10]. Na druhej strane najmenej účinný bol inhibítora typu S-p,



Obr. 7. Korózna rýchlosť  $V_{\text{corr}}$  meďi po mesačnej expozícii v chladiacej vode s inhibítorom a bez inhibítora  
Fig. 7. Corrosion rate  $V_{\text{corr}}$  of copper in cooling water with inhibitor and without inhibitor, after month exposure



Obr. 8. Korózna rýchlosť  $V_{\text{corr}}$  Cu-Zn po mesačnej expozícii v chladiacej vode s inhibítorom a bez inhibítora  
Fig. 8. Corrosion rate  $V_{\text{corr}}$  of Cu-Zn in cooling water with inhibitor and without inhibitor after month exposure

pri pôsobení ktorého boli na medených kupónoch zistené najvyššie rýchlosti korózie, a to max  $5,2 \mu\text{m rok}^{-1}$ . Vzorky meďi exponované po dobu 1 mesiaca, v chladiacom okruhu bez prítomnosti inhibítora, dosahovali hodnoty korózne rýchlosti  $6,0 \mu\text{m rok}^{-1}$ , resp.  $6,9 \mu\text{m rok}^{-1}$ .

Hodnotenie korózne rýchlosti pre mosadz je vyjadrené diagramom na Obr. 8. V tomto prípade bol zistený nepriaznivý účinok dvoch typov inhibítora, a to S-p a S-chlz, kedy korózne rýchlosti dosahovali veľmi podobné hodnoty, a to cca  $12 \mu\text{m rok}^{-1}$ . Naopak, najvyššia účinnosť bola zistená u inhibítora S-fp. V tomto prípade dosahovala korózna rýchlosť najnižšiu hodnotu, a to  $1,1 \mu\text{m rok}^{-1}$ , resp.  $0,2 \mu\text{m rok}^{-1}$ . Ako uvádza literatúra [5] ochranná účinnosť týchto inhibítora spočíva v tvorbe stabilnej vrstvičky  $\text{Cu}_2\text{O}$  s dostatočnou adhéziou k základnému kovu. Vzorky mosadze, exponované v neupravenom chladiacom okruhu, dosahovali hodnoty korózne rýchlosti  $2,9 \mu\text{m rok}^{-1}$ , resp.  $4,0 \mu\text{m rok}^{-1}$ .

Z hľadiska účinnosti jednotlivých typov inhibítora korózie je dôležité poznať chemické zloženie vody pred ich aplikáciou. Platí to v prípade všetkých inhibítora aplikovaných v otvorenom chladiacom cirkulačnom okruhu po dobu jedného mesiaca. Pri vyššej celkovej tvrdosti vody sa na povrchu kovu vytvorí ochranná vrstva vápenatej, resp. zinočnatej soli a na nej sa pôsobením inhibítora vytvorí ďalšia ochranná vrstva [5,6]. Na základe tohto tvrdenia bola, ako súčasť práce, vykonaná analýza chladiacej a prídavnej vody otvoreného cirkulačného systému.

## VÝSLEDKY ANALÝZY VODY

Parametre prídavnej vody (v našom prípade sa jednalo o pitnú vodu) sú uvedené v Tab. 2. V Tab. 3 sú okrem doporučených hodnôt podľa [10] uvedené aj namerané hodnoty cirkulujúcej vody s inhibítorom a neupravenej vody po 1 mesačnej expozícii korózných kupónov v otvorenom cirkulačnom systéme. V tabuľkách je, ako jeden z kontrolovaných parametrov, uvedená aj teplota. Táto ovplyvňuje rozpustnosť kyslíka, a tým aj rýchlosť korózie kovových materiálov. Rýchlosť korózie sa zni-

Tab. 2. Parametre prídavnej (pitnej) vody v chladiacom systéme / Parameters of additional (potable) water in cooling water system

Parameter	Hodnota
T (°C)	21
pH	7,81
m-alkalita (KNK <sub>4,5</sub> ) (mg l <sup>-1</sup> )	85
T <sub>H</sub> (mg l <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	170
Fe (mg l <sup>-1</sup> Fe)	0

Tab. 3. Parametre prídavnej, chladiacej a neupravenej vody [10] / Parameters of additional and cooling water [10]

Parameter	Doporučené hodnoty [10]	Hodnoty vody s inhibítorom			Hodnoty neupravenej vody po 1 mesiaci
		S-p	S-chlz**	S-fp	
T (°C)	*	20,5-25,5	20-24,5	22-24	22-23
pH	8,2-9,3	8,71	8,37	8,83	8,70
m-alkalita (KNK <sub>4,5</sub> ) (mg l <sup>-1</sup> )	>150	150	200	265	190
T <sub>H</sub> (mg l <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> ) (celková tvrdosť vody)	>250	250	410	480	400
Fe (mg l <sup>-1</sup> Fe)	<1	0,18	0,02	0,86	0,25
inhibítor S-p (mg l <sup>-1</sup> )	50-120	82,82	–	–	–
inhibítor S-fp (mg l <sup>-1</sup> )	50-100	–	–	58	–

\* doporučená hodnota je daná technickým riešením chladiaceho systému a teplotou chladeného zariadenia [10]

\*\* koncentrácia prítomného inhibítora je nemerateľná [10]

žuje s rastom teploty nad 60 °C, kedy je rozpustnosť kyslíka dostatočne nízka. Naopak teplota do 60 °C rýchlosť korózie neovplyvňuje [9]. Teplota prídavnej a cirkulačnej vody, počas expozície testovaných korózných kupónov, sa pohybovala v intervale 20-25,5 °C.

Na základe týchto údajov je vidieť, že v našom chladiacom cirkulačnom zariadení bol zaznamenaný nižší obsah solí než je potrebný na vytvorenie dostatočne kvalitného ochranného filmu na povrchu kovu. Táto skutočnosť sa najviac prejavila napr. pri nedostatočnej tvorbe ochranného filmu na povrchu C-steel pri pôsobení inhibítora typu S-p a tiež na povrchu mosadze pri spolupôsobení inhibítora S-p a S-chlz.

## ZÁVER

Prítomnosť inhibítorov v chladiacom okruhu má za úlohu znížiť korózný účinok chladiacej vody na kovový materiál.

Na základe výsledkov experimentálnej časti práce je možné konštatovať:

- Po mesačnej korózne skúške, v prostredí vody s inhibítorom, sa na povrchu exponovaných kovových vzoriek nachádzali korózne splodiny. Po ich odstránení boli zaznamenané korózne úbytky na všetkých typoch vzoriek.
- Na základe stanovenia korózne rýchlosti (ktorej určenie vychádzalo z výpočtu na základe zmien hmotnosti vzoriek) bolo možné zistiť účinnosť aplikovaných inhibítorov na vybrané typy kovových materiálov exponovaných v otvorenom chladiacom okruhu. Ako najúčinnjší sa javil inhibítor na báze chloridu zinočnatého (S-chlz) pre uhlíkovú oceľ. Pre pozinkovanú oceľ, meď a mosadz to bol inhibítor na báze fosfonátov (S-fp). Pri ich použití v chladiacej vode boli zistené najnižšie korózne rýchlosti.

Pre zabezpečenie dostatočnej korózne ochrany kovových materiálov otvoreného chladiaceho okruhu bolo dôležité poznať kvalitu prídavnej vody, a to z toho dôvodu, že účinnosť použitých inhibítorov je vyššia pri jej optimálnom chemickom zložení. V našom prípade prídavná a chladiaca voda neobsahovali dostatočné množstvo solí (hlavne vápenatých, ktoré sú vyjadrené m-alkalitou a celkovou tvrdosťou vody T<sub>H</sub>), ktoré by vytvorili kvalitnú ochrannú vrstvu tvorenú nerozpustnými vápenatými a zinočnatými soľami a tiež nerozpustnými soľami, tvorenými iónmi kovového materiálu.

Prostredie neupravovanej vody otvoreného chladiaceho okruhu prináša vysoké riziko výskytu korózie chladiacich povrchov a kumulácie nečistôt v zariadeniach, dôsledkom čoho je vyššia spotreba energie a vyššie náklady na úpravu vody. Z toho dôvodu je potrebné aplikovať do prietoku vody vhodný typ inhibítora na spomalenie, príp. zastavenie korózie.

## LITERATÚRA

1. Martinka, D.: *Priemyselné aplikácie*, [http://www.vodafix.sk/p\\_6.html](http://www.vodafix.sk/p_6.html) (accessed 14. 5. 2013).
2. Kocích, J., Tuleja, S.: *Korózia a ochrana kovov*, 4<sup>th</sup> ed.; Technická Univerzita:Košice, 1998. (ISBN 80 7099-393-6)
3. Boffardi, B.P.: *Control of Environmental Variables in Water-Recirculating Systems*. In *Metals Handbook*, 1990, Vol. 13, ASM Int, 9<sup>th</sup>.
4. *Metals Handbook*, <http://products.asminternational.org> (accessed 14. 5. 2013)
5. Vanovčan, J., Madej, J.: *Úprava chladiacich vôd v energetike*. In *Korózia v energetike*, 24.-25. 5. 2002, Košice; 2002; pp. 91-95.
6. *Základní principy a technologie ošetřování chladicích vodních okruhů*; <http://www.unichem.cz/cs-newsletter-0609.php>, (accessed 14. 5. 2013)
7. Kreislová, K. *Inhibitory koroze. Korozie a ochrana materialu* **1996**, 40 (2), 25-29.
8. Černý, M. et al. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1<sup>st</sup> ed., SNTL:Praha, 1984.
9. Huebner, P. *Úprava vody v energetice*, 1<sup>st</sup> ed., VŠCHT Praha, 2010. (ISBN 978-80-7080-746-0)
10. Interní materiály firmy Kurita Europe GmbH