

PREGLED GALVANSKE KOROZIJE

Matjaž Finšgar

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

STROKOVNI ČLANEK

POVZETEK

Galvanski tok nastane, kadar je kovinski material v istem elektrolitu in električnem stiku z drugim kovinskim materialom ali nekovinskim prevodnim materialom. Pogost primer galvanske korozije je stik bakrene in jeklene cevi. Galvanska korozija lahko povzroči hiter propad materiala. Po drugi strani pa izkoriščamo značilnosti te vrste korozije za katodno zaščito, kjer žrtvena elektroda skrbi za obnovo določene kovine.

Ključne besede: galvanska korozija, korozija, kovina, zlitina

An overview of galvanic corrosion

ABSTRACT

Galvanic corrosion occurs when a metallic material is in electrical contact to another metallic material or conducting nonmetal in the same electrolyte. A common case is coupling of a copper and a steel pipe. Galvanic corrosion can cause quick deterioration of the material. On the other hand, one metal can protect another attached metal from corrosion, which is the basis for cathodic protection by employing sacrificial electrodes.

Keywords: galvanic corrosion, corrosion, metal, alloy

1 UVOD

Glavni razlog za nastanek galvanske korozije je razlika potencialov na površini dveh kovin. Pri tem tipu korozije gre za naslednje pomembne vplive:

- lastnosti elektrokemijskih reakcij korozije na elektrodah: oksidacija kovine, redukcija kisika, sproščanje vodika;
- metalurški faktorji: tip zlitine, toplotna in mehanska obdelava;
- površina elektrode: ali je površinsko obdelana, ali je na površini pasivna tanka plast in ali so na površini korozijski produkti;
- geometrijski faktorji: velikost površine, razdalja med različnimi materiali, položaj in oblika materiala;
- okoljski atmosferski dejavniki;
- lastnosti elektrolita: prevodnost, tip ionske zvrsti, pH, temperatura, hitrost toka tekočine.

Kadar sta dve različni elektrodi sklopljeni, lahko iz vrednosti standardnega elektrodnega potenciala kovin predvidimo polariteto galvanskega člana, ampak to velja samo informativno. Dejanski potencial na elektrodi v elektrolitu (imenovan korozijski potencial) je odvisen od reakcij na površini elektrode, sestave materiala in sestave površinske plasti. Mnogokrat je korozijski potencial kovine zelo različen od svoje termodinamske vrednosti (standardnega elektrodnega potenciala). Tako je za določevanje polaritete bolj kot

standardna napetostna vrsta pomembna galvanska vrsta za določen elektrolit.

Galvanska korozija anodnega materiala lahko povzroči tako generalni (enakomerna oziroma splošna korozija) kot tudi lokalni (lokalna korozija) propad materiala. Na to, kateri tip korozije bo prevladal, vpliva postavitev materialov, sestava površinskih plasti in narava kovin ali zlitin v tem procesu.

Dodatek majhne količine določenega materiala zlitini ne prispeva pomembno k spremembi korozijskega potenciala. Po drugi strani pa lahko pomembno vpliva na elektrokemijske procese in tako na hitrost galvanske korozije. Prav tako na hitrost galvanske korozije v zlitinah vpliva mikrostruktura faz, kot na primer spremenjen delež feritne in martenzitne faze v dupleksnem nerjavnem jeklu [1].

Galvanska korozija pa ni samo posledica razlik korozijskih potencialov dveh kovinskih materialov. Lahko nastane tudi med kovinskim in nekovinskim materialom. Nekovinski minerali imajo po navadi višji potencial od kovin in lahko povzročijo galvansko korozijo le-teh. To je primer uporabe grafitne epoksidne strukture v letalski industriji. V tem primeru se z izolacijo te strukture od aluminija prepreči galvanski korozivni napad [2].

2 HITROST GALVANSKE KOROZIJE

Korozijska potenciala dveh kovinskih materialov nam povesta samo polariteto obeh elektrod (kjer bo nastala oksidacija in redukcija), razlika teh dveh potencialov pa ne da informacije o hitrosti galvanske korozije. Ta je poleg razlike korozijskih potencialov odvisna tudi od drugih faktorjev, kot so kinetična in koncentracijska polarizacija elektrod.

Hitrost galvanske korozije se lahko oceni s potopitvenimi preizkusi z merjenjem izgube mase. Najprej se določi hitrost korozije dveh sklopljenih kovinskih materialov, ki je posledica galvanske korozije, ter korozije posamezne kovine ali zlitine. Nato se določi hitrost korozije posameznega kovinskega materiala v enakem elektrolitu. Razlika hitrosti se rabi le kot ocena hitrosti galvanske korozije, kajti mnogokrat je hitrost korozije pri sklopljenih materialih višja v primerjavi z vsoto korozij nesklapljenih kovin in galvanske korozije (izmerjene z meritvami galvanskega toka). Razlika nastane zaradi povečanja hitrosti lokalne korozije kot posledice nastanka stika med dvema kovinama.

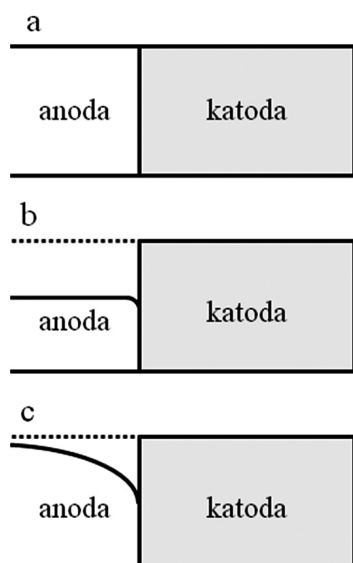
Na hitrost galvanske korozije vpliva tudi vrsta hitrosti odločujoče reakcije. V primeru, da je katodna reakcija tista, ki določa hitrost reakcije, potem sprememba površine anode ne vpliva pomembno na hitrost galvanske korozije. Po drugi strani pa ima zelo pomemben vpliv sprememba površine katode. Pri anodno kontroliranem procesu velja nasprotno.

Sestava plasti na površini elektrode v določenem elektrolitu je mnogokrat različna od materiala kovinske elektrode. Na površini se lahko tvori plast adsorbiranih snovi ali določena površinska plast (npr. oksidna plast). Korozijski potencial na takšni površini je drugačen od standardnega potenciala kovine in pomembno vpliva na elektrokemijske procese kovine pri procesu galvanske korozije. Na primer, titan ima relativno nizek standardni elektrodni potencial (pri bolj negativnih potencialih glede na nekatere kovine) v standardni napetostni vrsti, po drugi strani pa mnogo bolj pozitivno vrednost v galvanski vrsti mnogih elektrolitov, kar je posledica pasivacije površine [1].

Prav tako se hitrost redukcije kisika na železovi elektrodi poveča zaradi nastanka rje (železovih oksidov) na površini, ki je porozna in ima veliko specifično površino. Korodirano železo deluje kot zelo učinkovita katoda, kadar je sklopljeno s kovinami z bolj negativnim korozijskim potencialom, kot so cink, aluminij in magnezij [2].

3 VPLIV OKOLJA KOVIN

Elektrokemijske lastnosti reakcij posameznih kovin so značilne za določen elektrolit. Posledično je tudi galvanska korozija kovin značilna in odvisna od okolja kovin. Hitrost galvanske korozije je odvisna od



Slika 1: Vpliv prevodnosti elektrolita na porazdelitev galvanske korozije: a) začetno stanje pred nastankom galvanske korozije, b) visoka prevodnost raztopine in c) nizka prevodnost raztopine.

sestave elektrolita, predvsem zaradi vpliva na kinetiko elektrokemijskih reakcij. Zelo pomemben faktor je prevodnost elektrolita. Kadar je elektrolit zelo prevoden (npr. morska voda), je galvanska korozija na anodnem materialu enakomerna po vsej površini. Po drugi strani, kadar je elektrolit manj prevoden, je vpliv galvanske korozije opazen le na ozkem področju stika dveh materialov (**slika 1**).

Prav tako pa je hitrost galvanske korozije odvisna od prevodnosti. V bolj prevodnem elektrolitu je hitrost galvanske korozije višja kot v manj prevodnem. Na primer, problem nastanka galvanske korozije je prisoten predvsem v pomorski industriji zaradi visoke prevodnosti morske vode.

Galvansko korozijo lahko povzročijo tudi ioni kovin z višjim korozijskim potencialom na kovinah z nižjim korozijskim potencialom. To je posledica nastanka majhnih galvanskih celic pri redukciji in nalaganju kationov na kovino, ki deluje kot anoda.

4 SPREMEMBA POLARITETE

Polariteta galvanskega člena se lahko v določenih razmerah s časom tudi spremeni. Na spremembo polaritete lahko vpliva pH raztopine, temperatura in prisotnost določenih ionov. Ta primer je znan za člen cink-jeklo in aluminij-jeklo. Sprememba polaritete nastane zaradi spremembe na površini enega izmed sklopljenih kovinskih materialov. Ta sprememba je lahko hitra ali pa se zgodi po daljšem časovnem obdobju. Na primer, nastanek pasivne plasti na površini aluminija v karbonatni raztopini vodi do spremembe korozijskega potenciala proti bolj pozitivnim potencialom. Po drugi strani pa ima kloridna raztopina obraten učinek in povzroči premik korozijskega potenciala proti bolj negativnim potencialom.

Spremljanje polaritete galvanskih členov je izredno pomembno. Aluminij in cink se po navadi rabita kot žrtveni anodi za zaščito jekla, pri čemer lahko sprememba polaritete vodi do zmanjšanja efekta katodne zaščite in neželene smeri galvanske korozije, npr. da žrtvena anoda zaradi pasivacije postane katoda nekega galvanskega člena [1].

5 ZAŠČITA PRED GALVANSKO KOROZIJO

Bistvena okoliščina za nastanek galvanske korozije sta dva neenaka kovinska materiala (ali eden nekovinski prevoden material), ki sta električno in elektrolitsko povezana. Zato se je treba izogniti povezavam dveh kovin, kjer je razlika korozijskih potencialov v galvanski vrsti velika. Prav tako se je treba izogniti povezavam, kjer je površina anode majhna (material, ki bo predstavljal anodo glede na drug material), površina katode pa velika. Galvanski

koroziji se je mogoče izogniti tudi z izolacijo materialov. Eden od načinov je uporaba hidrofobnih površinskih prevlek. Prav tako je mogoče hitrost galvanske korozije zmanjšati z inhibicijo agresivnosti korozivnega medija z dodatkom korozijskih inhibitorjev. Pomembno vlogo ima tudi razdalja med anodo in katodo pri manj prevodnih raztopinah, saj se z večanjem razdalje upornost elektrolita povečuje in hitrost galvanske korozije zmanjšuje.

6 GALVANSKA ZAŠČITA

Zaradi zelo dobro poznanega efekta galvanske korozije lahko ta proces tudi izkoriščamo. Pri tem uporabimo tako imenovano žrtevno anodo (angl. *sacrificial anode*), s katero zmanjšamo oziroma zaustavimo korozijo določene kovine (ki po sklopitvi elektrod predstavlja katodo), saj na slednji poteče redukcija predhodno oksidiranih korozijskih produktov do kovine. Najpogosteje se za žrtevno elektrodo uporabi cink, aluminij in magnezij ali njihove zlitine. Tako se preprečuje korozijski propad cevovodov, rezervoarjev, mostov in ladjevja. Pogost primer je uporaba galvaniziranega jekla, prevlečenega s cinkom, kjer je prevleka fizična ovira za korozivni napad jekla, prav tako pa kot žrtevna anoda na poškodovanih mestih materiala.

7 PRIPRAVA GALVANSKE VRSTE

Galvanska vrsta je lista korozijskih potencialov več kovin in zlitin v enakem mediju. S to vrsto je mogoče predvideti, kateri od dveh sklopljenih materialov bo predstavljal anodo in kateri katodo. Po drugi strani pa s to listo ne moremo predvideti hitrosti galvanske korozije.

Galvanska vrsta je veljavna samo za določen elektrolit in je ne moremo enačiti z drugimi podobni elektroliti, saj lahko majhna sprememba sestave elektrolita pomembno vpliva na spremembo korozijskega potenciala. Slabost galvanske vrste je v tem, da se lahko pri določenih materialih s časom spremeni

korozijski potencial. To je predvsem značilno za nekatera nerjavna jekla (npr. AISI 304), ki prehajajo iz korozijsko aktivnega stanja v pasivno. Tako je treba biti pri uporabi galvanske vrste za napoved galvanske korozije previden. Po navadi se uporablja le kot prva informacija pri napovedovanju te vrste korozije.

Izdelava galvanske vrste poteka tako, da izmerimo v enakem elektrolitu korozijske potenciale različnih kovin in zlitin glede na potencial referenčne elektrode. Nato se ta vrsta uredi glede na korozijske potenciale od bolj pozitivnih potencialov (žlahtno stanje) do bolj negativnih potencialov (aktivno stanje). Galvanska vrsta lahko navaja korozijske potenciale ali samo podaja relativni položaj materialov med seboj [3]. V literaturi je predvsem mogoče najti dobro izdelane galvanske vrste za morsko vodo. Pomembno je, da se galvanska vrsta ne zamenjuje s standardno napetostno vrsto kovin.

8 SKLEP

Zaradi galvanske korozije mnogokrat nastane zelo hiter propad kovinskih materialov. Galvanska korozija nastane zaradi razlik potencialov dveh kovinskih materialov ali enega nekovinskega prevodnega materiala. Na hitrost galvanske korozije vpliva predvsem sestava površinskih plasti na kovinskih materialih, lastnosti kinetike elektrokemijskih reakcij in prevodnost elektrolita. Za informacijo polaritete kovinskih materialov skrbijo izdelane galvanske vrste, ki pa imajo le informativni pomen. Znanje in lastnosti galvanske korozije se lahko izkorišča za katodno zaščito kovin z uporabo žrtvenih elektrod.

Literatura

- [1] Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, ur. R. Winston Revie, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2006
- [2] Corrosion: understanding the basics, ur. J. R. Davis, ASM International, ZDA, 2000
- [3] ASTM G 82, Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance