

Vegyipari zománcok korróziója semleges vizes közegekben

Dr. Rolf Lorentz, Pfaudler-Werke AG, Schwetzingen
(Mitteilungen, 1986/5)

(Fordította: Barta Emil)

Bevezetés

A vegyipari zománc kifejezés a 20. században keletkezett és egy kompozit anyagot jelent, melynek nagyon jó a kémiai ellenálló képessége és a vegyiparban használják. Sok kémiai folyamat léte ennek a zománcnak a függvénye és számos termék gazdaságosan csak az ilyen zománcbevonattal ellátott berendezésekben állítható elő.

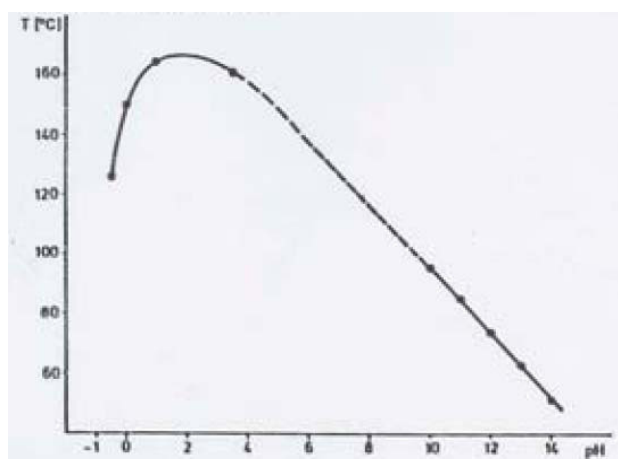
Üveges szerkezete miatt, mely tulajdonképpen egy, az acélhordozóra felvitt szilárd oldatba beolvasztott nagy kémiai ellenálló képességgel rendelkező szilikát üveg, az üveg-zománc elnevezést kapta.

Hagyományosan savas reakciókat magas hőmérsékleten vegyipari autoklávokban lehet lejátszatni. A technológiai fejlesztések és a zománcösszetételben tett fejlesztések eredményeként az eredeti alkalmazási terület időközben meglehetősen kiszélesedett, nevezetesen az üveg-zománcot napjainkban egyre inkább, mint univerzális szervesetlen bevonatot alkalmazzák, azaz savas, semleges és lúgos közegeknél.

A kémiai ellenálló képesség tekintetében annak mértékét savas és lúgos körülmények között könnyű megítélni, például a DIN-ISO 2743* és DIN-ISO 2745* vizsgálatok segítségével.

Azt, hogy mennyire áll ellen az üveg-zománc a tiszta víznek vagy a semleges vizes oldatoknak, gyakran úgy gondoljuk, kevésbé fontos, azt híve, hogy a savas vagy lúgos reakciókkal szembeni elegendő biztonság elegendő a köztes, semleges tartományban is.

A korábbi savállósági és lúgállósági vizsgálatok alapján a normál vegyipari zománc 0,1 mm/év kioldódásnak megfelelő isokorróziós görbéje könnyen megrajzolható a pH 1-3 és a pH 10-14 közti értékekre. A két szakaszt összekötve megkapjuk a semleges vizes közegekre érvényes értékpontoknak megfelelő szakaszt.



1. ábra
„A” referencia zománc iso-korróziós görbe, 0,1 mm/év,
sósav (pH1-3), nátrium hidroxid (pH10-14);
interpolált görbe (pH 4-9)

*mai megfelelője EN 14483-1/5

Az üzemi tapasztalatok inkább azt mutatják, hogy ez az eljárás csak durva egyszerűsítése a valóságnak és nem tükrözi, hogy az üvegrománc miként reagál az ipari gyakorlatban előforduló különböző semleges oldatokkal szemben.

Jelen tanulmány célja részletesen vizsgálni a kémiai ellenálló üvegrománc reakcióit vízzel és semleges vizes oldatokkal szemben. A vizsgálatok során tanulmányozzuk a vizes támadás minden területét.

A tanulmány eredményei segíthetnek a felhasználóknak jobban megismerni az üvegrománc korróziós mechanizmusának folyamatát és problematikáját, valamint a gyakorlatnak megfelelő vizsgálatokat.

Léteznek hatások, melyek elméletileg nincsenek megerősítve, de jelen vannak a valóságban, és következtetve belőlük megkapjuk a helyes intézkedéseket a románczott berendezés hatásfokának javítása érdekében.

Elmélet

Kémiai szempontból az üvegrománc, mint más üveg is, poli-kovasav sóiként fogható fel. A tiszta polimer szilikát üveg zárt szerkezete az üvegrománcban részlegesen felszakad, az alkáli- és földalkáli-oxidokkal alkotott sók keletkezése közben. Számos elem, mint pl. a bór és a cirkónium, mely szintén a románc alkotója, általában a kovasavhálóba beépül.

Ha egy ilyen komplex vegyület reakcióba lép a vizes oldatokkal, azt termodinamikai alapon teszi, azaz teljesen hidrolizál. Azonban ez a folyamat 100 °C alatt viszonylag lassú és a korróziós termékek lassú oldódása miatt gátolt. Ez azt jelenti, hogy a lineáris kioldási modell helyett, az üvegfelület inkább elveszti a könnyen diffundáló alkáli ionokat. Az üvegrománcból egységnyi idő „t” alatt kioldott mennyiség „ΔQ” az alábbi egyszerű szabály szerint kalkulálható:

$$(1) \Delta Q = f(t)^x$$

Így két ideális eset létezik:

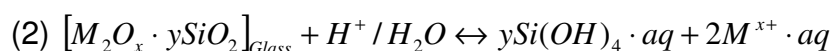
x = 1.0: a románc lineáris módon oldódik,

x = 0.5: a mozgékonyabb románcalkotók, mint az alkáli ionok, ioncsere folyamat szerint oldódnak ki. A románcfelületen szilikagél réteg keletkezik, mely a további diffúziót gátolja.

Az üvegrománc savas és lúgos támadása tekintetében ez az elmélet olyan eredményhez vezet, melyekből az alábbi szituációk vezethetők le:

- i) Az üvegrománc savas támadás esetén, 50 °C körül, az ioncsere folyamatok dominálnak, azaz a románcfelület kimosódik, a kioldódás minimális. Gyakorlatban ennek az esetnek nincs nagy jelentősége. Magasabb hőmérsékleten, a polimer kovasav jelentősen széthasad a savas támadás következtében és a kioldódás lineáris modellje dominál, különösen 100 °C fölött.

Reakció egyenlet:

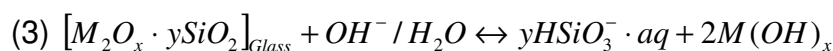


Így, magasabb hidrogénion koncentrációnál, 0,1 mm/év kioldódási értékek is előfordulhatnak 125 °C hőmérsékleten.

Ha a támadó sav nehezen oldódó kovasavval telítődött, a korrózió következményeként, vagy speciális adalékolás következtében, ilyen magas hőmérsékleten is fel fog épülni a szilikagél védőréteg, és a lineáris oldódási folyamat, ioncserés folyamatra vált.

- ii) Lúgos közeg esetében a polimer kovasav oldható szilikáttá alakul, kezdetben a zománc oldódik, már alacsony hőmérsékleten is, lineáris módon:

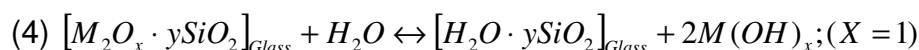
Reakció egyenlet:



Következésképpen, lúgos közegben, magas pH értéknél, kémiai ellenállóbb zománcok esetében is, akár 60 °C hőmérsékleten is fogunk találni 0,1 mm/év körüli kioldódást. Nehezen oldódó korróziós termékek is keletkezhetnek, pl. kalcium-szilikát, cirkónium-oxidhidrát, melyek a felületen védőréteget képeznek. A savas támadáshoz hasonlóan, ez a védőréteg csökkenti a kioldódás mértékét az idő függvényében.

A sav és lúg okozta zománckorrózió szintje meghatározza a hidrogén koncentrációját, a hidroxid ionokhoz képest. Ha megnézzük a semleges vizes oldatok agresszív támadásának értékeit, a korróziós hatás alacsony kellene, hogy legyen, mivel a kétféle ion csak 10^{-7} mol/lit koncentrációban van jelen. Ez kísérletekkel is igazolható, azaz vizes támadás esetében gyakorlatilag csak ioncsere megy végbe, de amint az ioncsere eredményeképpen a hidroxid-ionok koncentrációja megnő, ezzel egyidőben a szilícium-dioxid hidratációja is megkezdődik. Ezt a folyamatot sokszor leírták, igazolták és elfogadták.

Reakció egyenlet:



Ha valaki ezt az elméletet a zománcozott tárgyakra akarja alkalmazni a gyakorlatban, számos kérdés merül fel a témával kapcsolatosan:

- Mennyire válik lúgossá a víz amint reakcióba lépett a zománccal?
- Szükséges-e savas adalékok használata, hogy elkerüljük a vesztes pH növekedést?
- A zománcozott tartály esetében a folyadék vagy a gőz fázis az agresszívabb?
- Nem illékony savak használata során a gőzfázisban a kondenzvíz erősebben támadja-e a zománcot az átlagosnál?
- a teljesen sómentesített víz laboratóriumi eredményei összehasonlíthatók-e az üzemi csapvíz értékeivel?
- A pH 7 körüli sóoldatok agresszivitása összehasonlítható-e a tiszta vízével?
- A DIN-ISO 2744 teszt, zománcok vízállóságának meghatározása, mennyire tükrözi a valóságot?

Ezen tanulmány keretei nem teszik lehetővé az összes kérdés és annak hátterének részletes tanulmányozását. De rámutat néhány részletes eredményen keresztül arra, hogy a felhasználók hogyan kezeljék folyamataikat a zománccal szemben.

Vizsgálati eljárás

A korróziós vizsgálatokhoz 11 és 25 cm² felületű, teljesen körbezománcozott rúd alakú és a DIN ISO 2723 szabvány szerinti 50 cm² felületű próbatesteket használtunk. A vizsgált zománcok „A” és „B” különböző minőségű zománcok voltak. Az „A” zománc magas ellenállóképességgel rendelkező kémiai ellenálló zománc, a „B” zománc kevésbé ellenálló kísérleti zománc volt.

Oxidos összetételük az alábbiakban található:

Oxidos összetétel	
Oxid	%
SiO ₂	60-75
(Li,Na,K) ₂ O	10-20
(Mg, Ca, Ba)O	3-10
(B,Al) ₂ O ₃	1-5
(Ti, Zr)O ₂	3-10
CoO	0.5-1.5

Támadó közegként desztillált vizet (vezetőképessége < 0,5 µS) és csapvizet használtunk.

A csapvíz állandó összetételét úgy biztosítottuk, hogy standard szintetikus vizet készítettünk, melyet minden esetben frissen készítettünk az alábbiak szerint: 800 mg nátriumhidrogén-karbonátot 100 cm³ teljesen desztillált vízben feloldunk, majd ezt összekeverjük 800 cm³ desztillált vízben elkevert 500 mg kalciumklorid-2-hidrát és 25 cm³ 0,1 n sósav keverékével, végül az egészet 1000 cm³-re töltjük.

Az így nyert „csapvíz” pH-ja 6,8 és karbonát keménysége 20,3 °dH (Német keménységi fok). Minden más sóoldat készítésénél analitikai tisztaságú anyagokat, és ha másként nem jelezzük, desztillált vizet használtunk.

A 100 °C alatti méréseknél a próbatesteket és a reakciós közeget polipropilén palackba helyeztük, amit vízfürdőben a kívánt hőmérsékleten tartottunk.

A forrponton végzett vizsgálatokat, különösen a vízgőzállósági vizsgálatokat 100 °C-on, a DIN ISO 2733 szabvány szerinti készülékben végeztük a DIN ISO 2744 szabvány előírásai szerint.

A forrpont feletti vizsgálatokat tantárral bevont saválló acél autoklávban végeztük.

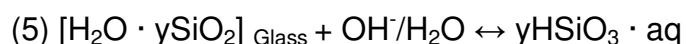
A vizsgálatot követően a próbatesteket gravimetrikusan értékeltük, 10⁻⁴-10⁻⁵ g pontossággal, és a súlyvesztést a zománcfelület és a vizsgálati idő arányában fejeztük ki. Így megkaptuk a felületarányos tömegvesztés v_k értékét g/m²nap dimenzióban. A zománcok sűrűségét a számítások alatt 2,5 g/cm³-nek vettük.

Eredmények, magyarázat

a) A pH-változása vizes támadás alatt

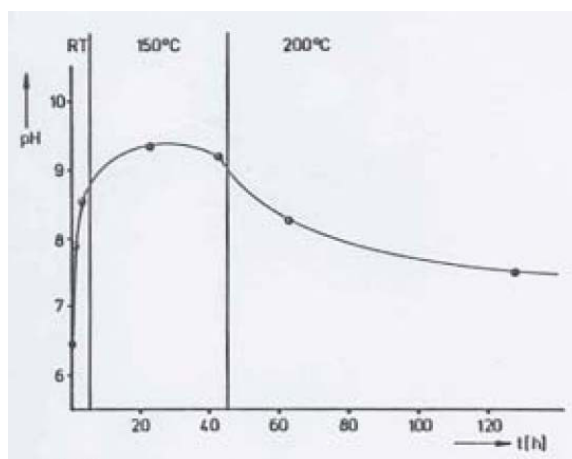
Az ioncsere folyamat szerint (4) látható, hogy a víz a zománcfelületen levő alkáli ionokat szabadon támadja, melyek az alábbi egyenlet szerint hidrolizálják a már kimosott szilikagél védőréteget:

Reakció egyenlet:



Az ioncsere-folyamat és a hidrolízis együttesen erős korrózióhoz vezet. A támadás mértékében döntő lehet a zománccfelületen levő pH értéke. Ezt könnyen megállapíthatjuk, ha finomra őrölt zománcport kevés vízzel keverünk, és a kioldódás alatt mérjük a pH változását. A folyamat gyorsítására a rendszert később melegíteni lehet (2. ábra). 10 mg „A” zománcport 50cm³ vízbe tettünk. A reakciósközeg térfogatának V (cm³) és a zománc felületének O (cm²) aránya V/O kb 0,25 cm³/cm².

Szobahőmérsékleten a pH értéke gyorsan emelkedett 6,5-ről 8,5-re, több órás PTFE autoklávban történő melegítés után 9,5-ös pH értéket értünk el. A hidrolízis harmadik szakaszában 200 °C-on a pH érték lassan 7,5-re csökkent.



2. ábra:
Az „A” zománc porával különböző hőmérsékleten érintkező víz pH értékének változása az idő függvényében

Az eredmények megfelelnek a várakozásoknak. Az alkáli kioldódása és a pH érték növekedése után a háló szintén oldódott, a pH érték csökkent amint az alkáli semlegesítődött. Végül a zománc teljesen feloldódott, a pH 7,5 értékre állt be.

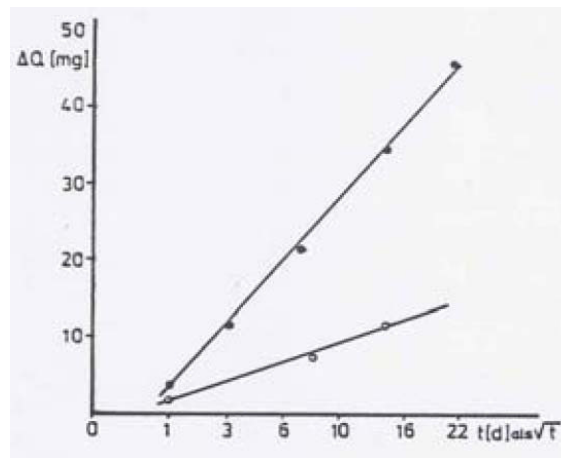
A vizsgálat alapján megtehetjük az első következtetéseket a gyakorlatra.

Nagy térfogat/felület arány esetében vagy folyamatos vízcsere esetén a zománckorrózió nem kritikus. Kedvezőtlen esetben, kis térfogat/felület arány esetében és a támadó víz cseréjének hiányában, a pH érték 9-10 is lehet, 100 °C alatt. Ha valaki attól tart, hogy ez a korrózió okozta pH-hatás magasabb hőmérsékleten is felléphet, gyengén savas adalékot adhat a vízhez, mellyel a pH 3-4 között tartható.

b) DIN-ISO 2744* szerinti korróziós vizsgálat

A szabvány szerinti vizsgálattal egyidejűleg mérhető reprezentatív módon a vizes támadás folyadék és gőz fázisban, mialatt folyamatos kondenzáció biztosított a próbatestek hőelvonása következtében kialakuló kondenzáció következtében. A kondenzációs támadás során a felületet folyadékfilm nedvesíti, a térfogat/felület arány kicsi (kb. 0,05 cm³/cm²) az erős kondenzációnak köszönhetően, a víz pH értéke az érintkezési felületen nem változik. A folyadék fázisban pH 9 érték is mérhető a korróziós termék felhalmozódása miatt.

A **3. ábra** a kevésbé ellenálló „B” zománc tömegveszteség (ΔQ) változását mutatja az idő (t) függvényében. A mérési pontokat $\sqrt{t}$ függvényében ábrázoltuk, így a pontok egy egyenesen helyezkednek el, igazolva a folyamat ioncsere elmélet szerinti lefolyását.



3.ábra:
„B” zománc tömegvesztesége (ΔQ) a vizsgálati idő (t) függvényében,
forrásban levő vízzel szembeni vizsgálat
DIN-ISO 2744 szerint folyadék és gőz fázisban.

A folyadék fázisban észlelt alacsonyabb korróziós támadás azzal a ténnyel magyarázható, hogy a folyadékfázisban jelenlevő próbatestből és üvegből származó korróziós termékek kis térfogat/felület arány mellett, a megnövekedett pH ellenére is, gyengítik a támadás mértékét. A zománcozott berendezés élettartama szempontjából csak a gőzfázisban levő minta az érdekes.

Ez a „gőzfázisban” mért érték első megközelítésben az egész reaktorra érvényes. A DIN ISO 2744* szerinti „folyadékfázisban” mért értékek különleges esetekben érvényesek csak, melyek a vegyiparban ritkák. A különböző zománcok összehasonlítására a DIN ISO 2744 szerint gőzfázisban mért értékeket használhatjuk. Ebben az esetben figyelembe kell venni, hogy az értékek csak a mérési időn belül érvényesek a $\sqrt{t}$ függés miatt. Ezt a megkötést a jelenlegi szabvány nem veszi figyelembe. A DIN ISO 2744 szerint a mintákat csak két napig kell vizsgálni, és csak 5 mg-os súlycsökkenés alatt kell 14 napos vizsgálatot végezni. Ezzel a szabvány előnyt ad az ellenállóbb zománcok számára, mivel megengedi, hogy pl. egy gyengébb zománc két napos vizsgálati értékét az ellenállóbb zománc 14 napos vizsgálati értékével hasonlítsuk össze. Ezt a szabvány felülvizsgálatánál figyelembe kellene venni.

c) A zománc támadása semleges vizes oldatok által

Mivel az említett vizsgálatok az „A” zománc esetében nem mutattak érzékelhető változást, 1 napos, tantálgal bélelt autoklávban történő vizsgálatot végeztünk, ahol a térfogat/felület arány $45 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ volt.

d) Desztillált víz

Az üveg zománc desztillált vízzel történt autokláv vizsgálatok több kétséges és zavarba ejtő eredményt adtak, melyeket ebben a tanulmányban nem tudunk kielégítően megmagyarázni. Azt azonban elmondhatjuk, hogy ez a támadó közeg alig van jelen üzemi körülmények között, így a desztillált vizes vizsgálatot kapcsolatos vitathatóságnak nem kellene túl nagy jelentőséget tulajdonítani. Már kis mennyiségű só hoz-

záadása a vízhez, ami elkerülhetetlen ipari körülmények között, teljesen új szituációt idéz elő.

A DIN ISO 2744 szerint 100 °C-on végzett vízállósági vizsgálatok eredményei szerint a vegyipari zománcok vízállósága nagyon jó, a súlyvesztés általában kisebb, mint 0,05 mm/év, nagyon jó zománcok esetében 0,01 mm/év (14 napos vizsgálat). A minőségi limit (0,1 mm/év) eléréséhez nyomás alatti, 100 °C fölötti vizsgálatokat kell végezni. Nagy térfogat/felület arány ($90\text{cm}^3/\text{cm}^2$) mellette az ellenállóképesebb „A” zománc esetében 140 °C-on 0,02 mm/év, míg 160 °C-on 0,05 mm/év kioldódás mérhető. Amikor a tömegvesztés a próbatesteken 1 mg alatti, az értékek szórhatnak. A víz pH értéke, amennyiben mérhető, 6 és 7 között marad. Ez az ideális állapot azonban csak időleges, ami azt jelenti, hogy a legkisebb változás mely gyakran reprodukálhatatlan, hirtelen emelkedését okozza a zománc súlycsökkenésének.

Az egyik ok lehet, mint már az üveg irodalomban ^{5,7} is leírták, hogy az ioncsere folyamat során a víz pH értéke lassan emelkedik. Egy bizonyos értéknél a lúgosság elégséges ahhoz, hogy megváltoztassa a korróziós támadási modellt az ioncsere-modellről a közvetlen tömegvesztés modelljére. Ez azt jelenti, hogy a tömegvesztés mértéke gyorsan növekszik. Az alacsony térfogat/felület arány, a hosszú expozíciós idő és a magas hőmérséklet felerősíti a folyamatot. Ezért lehet extrém körülmények között az „A” zománc esetében 160 °C-on a tömegvesztés 15-20 szoros faktorú kb. 1 mm/év körüli. Hasonló eredmény várható autoklávban végzett kondenzációs vizsgálat esetében, amikor is viszonylag magas korróziós értéket tapasztaltunk.

Savas vizsgálat esetén, viszonylag vastag zománcozott lemezt használva felső autokláv fedélként, az alsó vízzel telt szekcióra kiterjedő, függőleges irányítottágú fűtés mellett, a nem fűtött próbatesten kondenzáció lép fel, az autokláv fedél hővesztése miatt. 160 °C-on a zománcfelület súlyvesztése 1 mm/év volt. Autoklávos próbáknál általában a vízben oldott szén-dioxid lehet befolyásoló tényező.

Szemléltetésként, végezzünk egy próbát 140 °C-on, V/A 90 mellett desztillált víz 5 perces kiforrálása után. A súlyvesztés 0,015 mm/év volt. Ugyanezt a próbát elvégezve olyan desztillált vízzel melyen 1 órán keresztül levegőt áramoltattunk keresztül, a tömegvesztés 0,064 mm/év lett.

Valószínűleg a kis mennyiségű szén-dioxid hatására erősebb korrózió kezdődik, (ltd. Szintén a „k” szakaszban) és drasztikus változás a nagy tömegvesztésre gyorsan bekövetkezik.

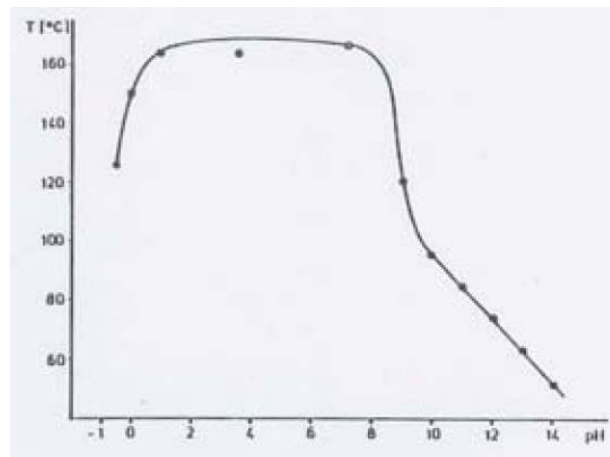
e) Erősen hígított sav és lúg

Ha erősen hígított savakkal dolgozunk, pl. sósavval, melynek pH-ja 3, 160 °C-on, 0,1 mm/év kioldódás is meghatározható. A vizsgálat alatt a pH 4-es értékig változik. 180 °C-on a kioldási érték 0,18 mm/év, és a pH 5-ös értékig változik. Ezek az eredmények az alábbiakkal értelmezhetők:

A zománc a sav hatására az első lineáris reakció-mechanizmus szerint kezd oldódni, de amikor a hidrogén-ion koncentrációja gyengébb, a szilícium-dioxid hidrolízise lassul, és az ioncsere folyamat kerül túlsúlyba, amikor is a kioldott alkáli ionok semlegesítik a savat, növelve a pH értékét.

A lúgos oldalról nézve, pl. oldat pH-ja 160 °C-on, pH=9 nátrium-hidroxid oldatot használva a súlyvesztés 0,85 mm/év. Itt is megfigyelhető egy pH eltolódás, de a pH 7,5-8 felé. A magyarázat hasonló lehet, mint az előbbieken leírt. A semlegesítődés hatására a gyenge lúgos oldat támadása letompul, ugyanakkor kóvasav oldódik ki a zománcból. Feltételezhető, hogy a hatás a tiszta desztillált-víz hatásához hasonló, és a kioldódási értékek a „d” szakasz szerint alakulnak az 1. ábrának megfelelően.

Így kapjuk a 4. ábrát.



4. ábra:
0,1 mm/év Iso-korroziós görbe,
„A” zománc, sósav, desztillált-víz és nátrium-hidroxid oldat

Következésképpen a zománc ellenálló képessége pH 2-7 között viszonylag egyenletesen magas, pH 8-9 között drasztikusan és pH 10-től a már ismert 1. diagramnak megfelelően alakul.

Az ilyen értékelés a gyakorlati szempontból érdektelen, mivel mindenki tudja, hogy ezek az ideális feltételek üzemi körülmények alatt nem állnak fenn.

Az egyetlen gyakorlati szempontból használható megállapítás az lehet, hogy a zománcozott reaktort a közepes pH tartományban kell üzemeltetni, kerülni kell a pH érték eltolódását a magasabb értékek felé, és gyenge savakat kell alkalmazni a zománcból kioldódó lúgosodást okozó komponensek semlegesítésére.

f) Csapvíz

A desztillált-vízzel szemben a csapvíz egy karbonát-puffer, mely meggátolja a víz zománcorróziós termékek okozta pH növekedését, csökkentve a zománcfelület kémiai korróziójának mértékét. Azonban a zománcfelület csapvíz általi korróziója nagyfokú is lehet, köszönhetően néhány oldott ásványi sónak. Amikor a V/A arány és a vizsgálati idő hatása minimális, a reprodukálhatóság jó. A korróziós hőmérséklet hatását tekintve, az „A” zománc értékeit alapul véve, az Arrhenius-egyenletet alkalmazva,

$$(6) V_1 \approx e^{-E_A/RT}$$

E_A : aktiválási energia

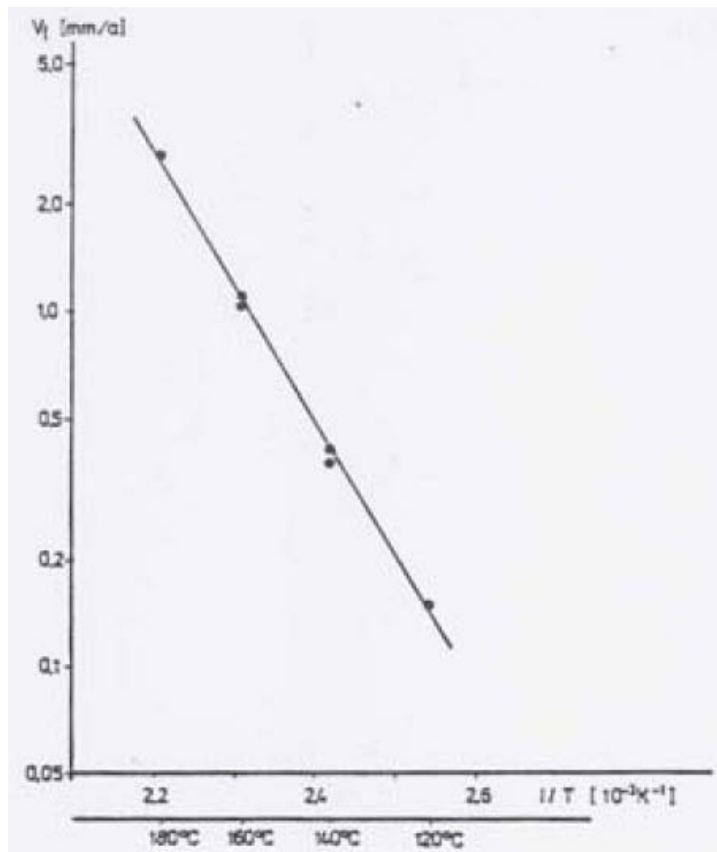
R : állandó

T : Kelvin hőmérséklet($K^\circ = C^\circ + 273.16$)

Az értékeket mérve az aktiválási energia kiszámítható

$$E_A = 71 \text{ KJ/mol,}$$

Ez azt jelenti, hogy a vizsgált hőmérséklet tartományban a hőmérséklet 15°K-os változása a tömegveszteség 2 faktoros emelkedését idézi elő.



5. ábra:
Súlyvesztés V_1 függése a hőmérséklettől $1/T$
(T = korróziós hőmérséklet)
csapvíz esetében.

g) Sóoldatok

Mivel a zománc súlyvesztése csapvíz használatával növekszik, felmerül a kérdés, miért. A válasz ebben az esetben egy sor olyan tisztázó kísérlet elvégzése után adható, melynek eredménye választ ad az oldott szervesetlen vegyületek hatására és kölcsönhatására.

h) Nátrium-klorid

A tiszta nátrium-klorid oldat kevésbé agresszív, mint a csapvíz, de agresszívebb, mint a desztillált-víz. 5 g/l koncentrációnál, 160 °C-on a súlyvesztés 0,4 mm/év.

i) Alkáli-földfém-klorid

A kalcium-klorid savas támadásra semlegesen reagál, lúgos támadás során inhibitor-ként szerepel, de meglepően a tiszta kalcium-klorid oldat nagyon agresszív, és a koncentrációtól függően még a csapvíznél is agresszívak.

1 g/l kalcium-klorid-2-hidrát, 140 °C-on 1,4 mm/év kioldódást adott.

Magnézium-klorid és bárium klorid 25%-al és 50%-al gyengébb. A nátrium-kloriddal összevetve a kalcium-klorid hatása erőteljesebb.

0,5 g/l kalcium-2-hidrát és 5 g/l nátrium-klorid 140 °C-on, 1,4 mm/év kioldódást adott.

A megerősítést a csapvíz adja, ahol sósavat használva a karbonát tartalom elvész, és a nátrium-hidroxiddal történő semlegesítést követően 160 °C-on 0,85 mm/év kioldódást mértek.

j) Alumínium-szulfát

Ismert, hogy az alumínium a víz hatását gyengíti. A zománc esetében azt találtuk, hogy 1 g/l töménységű kálium-alumínium-szulfát-12-hidrát oldat 140 °C-on 0,02 mm/év kioldódást eredményez, a sokkal agresszívabb csapvízzel 0,1 mm/év adódik (az alumíniumadagolás nélküli 0,4 mm/év helyett).

k) Szén-dioxid és a hidrogén-karbonát

Hasonlóan a karbonátokhoz lúgos támadás esetében, a hidrogén-karbonát semleges közegben korróziót erősítőként szerepel.

5 g/l nátrium-hidrogén-karbonát oldat pH-ja 8,25. Ha összevetjük ezt a 6. diagram értékeivel, az ugyanilyen gyenge lúg kioldási értéke 160 °C-on 0,2-0,5 mm/év lenne. A valóságban az érték a hidrogén-karbonát oldat miatt 2,7 mm/év-re emelkedik. Csak a hőmérséklet 90 °C-ra való csökkentésével lesz a kioldódás értéke 0,1 mm/év.

A tiszta szén-dioxid oldat viszonylag stabil nagy koncentrációknál. 200 mg/l széndioxid oldat 140 °C-on eredményez 0,05 mm/év alatti korróziót.

Valószínűleg, a jelen esetben kialakult 4-5 körüli pH értéknél, a hidrokarbonát egyensúlyi koncentrációja túl alacsony az erős hatás kiváltásához. A kis mennyiségű szén-dioxid sokkal veszélyesebb. A szén-dioxid a kioldott alkáliák által semlegesítődik, a pH érték emelkedik, majd hidrokarbonát alakul ki, és a támadás felgyorsul.

20 ppm szén-dioxidot tartalmazó víz 140 °C -on 0,3 mm/év kioldódást okoz.

l) Bórsav és az alkáli-borátok

A vizsgált koncentráció tartományban, 1 – 5 g/l, a borátok semleges oldatai a csapvíznél agresszívebben szerepeltek, ez azt jelenti, hogy 160 °C-on végzett vizsgálatoknál az eredmény 1 mm/év körüli volt.

m) Foszfátok

A foszfátok semleges oldatai meglepő módon sokkal agresszívak voltak, mint a foszforsav.

5% -os pH 7-es kálium- vagy nátrium-hidrogén-foszfát oldat 80 °C-on 0,24 mm/év kioldódást mutatott, míg az 50%-os oldat kioldása 0,50 mm/év volt.

A **6.ábra** a zománc súlyvesztesség pH függését mutatja 0.1% -os foszfát oldattal szemben 120 °C-on.

Erősen lúgos oldatokban a foszfátok és a lúg hatása átlapolódik, de a súlyvesztesség szintje növekvő, az lúgos oldatokra jellemzően, pH 14 értéknél a foszfátok jelenléte csupán 20% emelkedést eredményez.

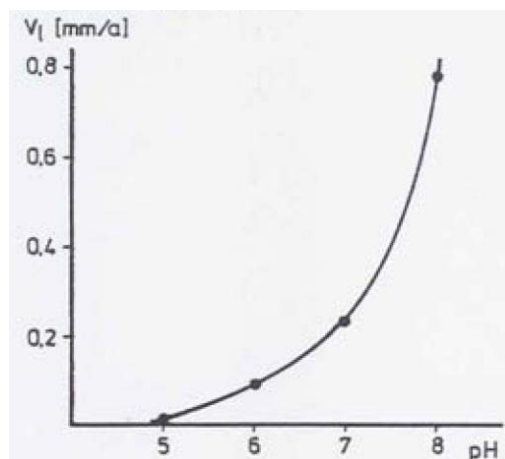
Más erősen korrozív közegekhez hasonlóan, és a foszfáthoz hasonlóan, a víz arányának csökkentése csökkentheti a korróziós hatást. A foszfor-pentoxid vagy a foszfátok vízmentes közegben (kénsav, foszforsav és ecetsav) feloldva nem hatnak a zománcra, ez a megállapítás 20%-os koncentrációra és 100 °C-on érvényes. De az irodalom azt említi, hogy 200 °C-fölött koncentrált foszforsav esetében, a valószínű profoszfát képződésnek köszönhetően, erős üvegoldó hatás figyelhető meg.

n) Kovasav

Kis mennyiségű (ppm) finoman diszpergált kovasavat (Aerosil) adagolva nagymértékben csökkenthető a savas támadás erőssége, míg lúgos oldatokban ez a hatás viszonylag gyenge. A semleges tartományban látható, hogy tiszta ioncsere folyamatoknál, a már amúgy is alacsony kioldódási ráta alig változik kovasav hozzáadására.

De ha az üvegmatrix már károsodott, és a súlyvesztési ráta magas, a kovásvadagolás hatásos lehet.

140 °C –on 1 g/l Aerosil-t adagolva a súlyvesztés csapvíz esetében 0,4 mm/év-ről 0,013 mm/év-re csökkenthető.



6. ábra:

Súlyvesztés V1 pH függése 0.1% foszfát oldatban 120 °C-on.

o) Hidrazin

Vegygyárakban használják a teljesen sótlanított víz helyett, a gőzgenerátor kondenzvíze gyakran tartalmaz hidrazint.

0,01% hidrazint tartalmazó vizes (pH 9,5) kísérletek azt igazolják, hogy már kis mennyiség is elegendő az erős támadáshoz 120 °C-on, ahol 0,75 mm/év kioldódás jelentkezik. Ez az érték magasabb a vártnál, 4. ábra, de a hígított ammónia-oldat kapott eredményekkel összhangban van.

p) Erősen párolgó komponenseket tartalmazó vizes oldatok gőzei

Amikor a vegyi üzemben forralnak valamit, pl. víztartalmú kénsavat, vagy sósav sóinak oldatát, a gőzfázisban elméletileg csak kondenzált víznek szabadna lenni. Így 100 °C-on első lépésben a DIN ISO 2744 vizsgálat értékeit el kellene fogadni. De ha az oldat könnyen párolgó alkotókat tartalmaz, a gőzfázisban azok megjelennek, így a fenti egyszerűsítés nem megengedhető. A forralás során a könnyen párolgó alkotók a gőzfázisban is jelen vannak, befolyásolva a tömegvesztés vizes vizsgálatnál mért értékét, hasonlóvá téve azt a nagyon hígított folyadék fázis értékeihez.

Nézzük pl. a kétdimenziós statisztikai modellt:

„A” zománc

Folyadék fázis:

Teljesen sótalanított víz
0,1 N Nátrium-hidroxid oldat
5 g/l Nátrium-hidrogén-karbonát

V1 (mm/év) gőz fázisban mérve

0.013
0.150
0.100

„B” zománc

Folyadék fázis:

Teljesen sótlanított víz
Csapvíz
Kénsav 20%-os

V1 (mm/év) gőzfázisban mérve

0.013
0.200
0.080

Az üzemi gyakorlatban ezen kísérletek eredményei pozitív visszajelzést adtak.

Könnyen párolgó savas oldatok kondenzátuma pH 7-nél kisebb. Ezáltal az ioncsere okozta lúgosodás gyakorlatilag semlegesítődik. Erősen korrozív közegekkel, pl. nátrium-hidroxid, a folyadékfázisban végbemenő támadás amúgy is kritikus, hogy a kondenzátum gátló hatása elhanyagolható.

q) Szerves alkotókat tartalmazó víz

Sok szerves vegyület oldata indifferens, néhány oldat csökkentheti a korróziós hatást. A víznél alacsonyabb forrásponttal rendelkező szerves vegyületek, pl. metilalkohol, adalékként alkalmazva, a kondenzképződés hőmérséklete csökkenthető. A „B” zománcnál kondenzált vizes vizsgálatok eredményei az alábbiak voltak:

V1 (mm/év) gőzfázisban mérve	
Desztillált víz	0.130
+ 10% metil-alkohol	0.032
+ 10% etil-alkohol	0.070
+ 10% n-propanol	0.060
+ 10% n-butanol	0.082
+ 0,3% acetil-aceton	0.061
+ 0,5% metil-izobutil-keton	0.100

r) Savas – vizes támadás alternatívák

Ugyanazt a berendezést, DIN-ISO 2733, használjuk a minták DIN ISO 2743 szerinti (1 napos vizsgálat 20%-os sósavval) és din ISO 2744 szerinti (1 napos vizsgálat vízzel) vizsgálatára. A gőzfázisban támadásának kitett minták értékei 4 napos vizsgálat eredményei.

Első megközelítésben az alternatív savas-vizes támadás nem változtatott a kioldási értékeken.

Vizsgálat	Súlyvesztesség V(mm/év)	
	„A” zománc	„B” zománc
a) DIN-ISO 2743* (2d-test)	0.042	0.190
b) DIN-ISO 2744* (2d-test)	0.013	0.130
Középérték a) és b)	0.028	0.160
Alternatív teszt sav (S) és víz (V) (1napS + 1napV + 1napS + 1napV)	0.030	0.140

Összegzés

Tiszta vizes behatás alatt az üveg csak kilúgozódik. Ez azt jelenti, hogy az üvegalkotó kationok, főleg az alkáli ionok, a vízmolekula hidrogén ionjaira cserélődnek. A zománctelepen így szilikagél réteg alakul ki. Ez az ioncsere folyamat mindaddig akadálytalanul végbemegy, míg az alkáli ionok felhalmozódása révén, mind a felépülő rétegben, mind a támadó vízben emelkedik az oldat pH-ja, így az ioncsere folyamat egy jóval erősebb lúgos kioldásba megy át.

Az időpont, amikor ez a folyamat bekövetkezik, sok paraméter függvénye. Elősegíthető a támadó víztérfogat támadási felülethez viszonyított arányának csökkentésével, hosszabb érintkezési idővel, gyengébb üvegminőséggel, és magasabb hőmérséklettel.

Ha a támadó vizet gyengén savanyítjuk, az semlegesíti a lúgosodást, kitolva a nem-kívánatos mechanizmusváltást. Ezt a tényt üveg-zománcok esetében is igazolták. A zománccfelületet támadó víz pH-ja hosszú kontaktidő elteltével szélsőséges esetben akár 9,5 is lehet, ami drasztikus lúgos támadás kezdetét jelenti. Másfelől nagy térfogat/felület arány mellett is, és folyamatos támadóközeg cseréje mellett is, mint a DIN ISO 2744 szabvány szerint gőz fázisban, az ionok cseréjét kis súlyvesztéssel sikerült reprodukálni. Az elmélettel egyezően, (diffúzió által szabályozott ion-csere mechanizmus) az időfüggési törvényt sikerült igazolni. Ez azt jelenti, hogy a minta súlyvesztése a vizsgálati idő négyzetgyökével arányosan nő.

Ez a tiszta vízzel elérhető ideális állapot kiindulópont lehet, amikor valaki vizsgálni akarja a zománcok ellenálló képességét különböző közegekkel szemben.

Ha valaki a kérdést kísérleti oldalról közelíti meg, és azt kérdezi, hogyan történik a csapvíz vagy a természetes sókat tartalmazó oldatok támadása, mennyiségi kiértékelések után azt fogja találni, hogy a fent, egyszerű tiszta víz túlvezet a gyakorlaton, és sok esetben túl ellenállónak becsüli a zománcot.

A zománckorrózió semleges vizes oldatokkal szembeni reakciójának összetettsége miatt egyes esetekben konkrét megállapítások csak olyan korróziós vizsgálatok elvégzése után tehetők, melyek nagymértékben utánozzák a valóságos körülményeket. Az alábbiakban utalunk néhány összehasonlítási pontra és trendre a vizes oldatok, ipari gyakorlatban is előforduló, egyes komponenseivel kapcsolatosan.

A normál csapvíz, értem ez alatt gyengén szénsavas, hidrokarbonátos puffert, kis mennyiségű nátrium és kalcium ionnal, sokkal erősebben támadja meg a zománcot, mint a teljesen sótlanított víz. A mérték az oldott szervesetlen sók, mint nátrium-klorid vagy kalcium-klorid, jelenlététől függ. Meglepően, a semleges hidrogén-karbonát és foszfát oldatok agresszívak, ami jelenlegi tudásunk alapján nem magyarázható.

A zománcre nézve pozitív hatás érhető el alumínium és kovássav vízhez történő adagolásával, amit az üveg irodalomból szintén ismerünk. Kezdetben, amikor a zománccal kontaktusba lép, kissé lúgosan reagál. Már 0,01% ammónium vagy hidrazin jelenléte a vízben jellemző lúgos kioldást eredményez nagy súlyvesztéssel. Szerves alkotók vízhez történő adalékolása általában kedvező. A súlyvesztés többnyire alacsonyabb, a szervesetlen sóoldatoknál tapasztaltakhoz képest.

A hőmérséklet hatása a zománc semleges közegek általi korróziójára minden esetben nagyjából azonos. A súlyvesztés az Arrhenius-egyenlet szerint közelíthető, az aktiválási energia kb. 70 KJ/mol. A hőmérséklet 15 °K-el való emelkedése a súlyvesztés megduplázódását eredményezi.

Hogyan értelmezhetők ezek az eredmények vizsgálat műszaki feltételeinek ipari gyakorlatba történő áthelyezhetősége szempontjából? A vizsgálati eljárás rövid vizsgálati időközön alapul, valamint a gyakorlathoz közelítő, viszonylag magas térfogat/felület (V/A) arányt alkalmaz. Így felmerül, hogy a folyadékfázisban végbemenő támadást direkt módon átvigyük a gyakorlatba.

A gőzfázisban végbemenő támadás, pl. egy zománczott tartály esetében, a helyzet egy picit bonyolultabb, pl. tiszta vízből kiindulva, itt a vizsgálati időnek és a térfogat/felület aránynak (V/A) nagyon fontos szerepe van.

Kezdetben nehéz megbecsülni, hogyan fog a zománc korróziója lezajlani, mivel a készüléknek van egy része (a teteje), ahol kondenzátum alakul ki, ahol az visszafolyhat, vagy megújulás nélkül megrekedhet a holtterekben. Azonban a kísérletek azt igazolják, hogy ez a helyzet az ipari körülmények között nem létezik, mivel a gyakorlatban a kondenz-fázis nem tiszta víz.

Még a nehezen párologó vegyi anyagok, mint pl. a kénsav vagy a nátrium-hidroxid, vizes oldatai is csak igen kis mennyiségben kerülnek kontaktusba a kondenzátummal

(forrás vagy keverés közbeni felcsapódás útján). A gőzfázisban végbemenő korrózió gyakorlati szempontból való megítéléséhez abból a feltételezésből kell kiindulnunk, hogy a kondenzátum egy „erősen hígított folyadékfázis”.

Ha figyelembe vesszük, hogy a kondenzátum lúgosodása lehetséges, akkor egy kis mennyiségű, megfelelően párolgó savat kellene adalékolni a folyadék fázisba. Kedvező, ha szerves termékeket, pl. alkoholokat, hozunk kapcsolatba a gőzfázissal, a könnyen párolgó komponensek a kondenzképződés hőmérsékletét csökkentik, így csökkentve a súlyvesztést.

Ezzel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy sok anyag, mely vizes oldatban erősen támadja a zománcot, vízmentes közegben egyáltalán nem aktív. Pl. a nátrium-hidroxid alkoholban oldva vagy a foszfátok kénsavban oldva.

Az ilyen oldatoknál a kritikus pont az, hogy milyen víztartalomnál növekszik jelentősen a korrózió. Fix szabályok nem állíthatók fel a különböző rendszerekben, de a kísérletek azt mutatják, hogy 1% alatti víztartalom nem gond. De határozott állításokat precíz vizsgálatokkal lehet csak hozni.

Bibliography

- ¹ H. Graefen, M. Gramberg, H. Schindler: Werkstoffe und Korrosion 30 (1979) 297
- H. Scharbach: Chem. Ind. 32 (1980) 92, Swiss Chem 5 (1983) 55
- ² A. H. Dietzel: Emailierung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg-New York, 1981
- ³ R. Lorentz: Werkstoffe und Korrosion 34 (1983) 219
- ⁴ R. Lorentz: Werkstoffe und Korrosion im Druck
- ⁵ H. Scholze: Glas, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977
- R. H. Doremus in: "Treatise on Materials Science and Technology", Vol. 17, Academic Press, New York-London, 1979
- A. Paul: Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, London-New York, 1982
- R. Conradt, H. Scholze: Riv. Stn. Sper. Vetro 5 (1984) 73
- R. W. Douglas, T. M. M. El-Shamy: J. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967) 1
- A. M. Filbert, M. L. Hair: Adv. Corros. Sci. Technol. 5 (1976) 1
- ⁶ R. Lorentz: Werkstoffe und Korrosion 33 (1982) 247 und 34 (1983) 437
- ⁷ F. Gebhardt, U. Graff, L. Merker, H. Vermohlen: Glastechn. Ber. 54 (1981) 257
- A. Paul: J. Mat. Sci. 12 (1977) 2246
- ⁸ E. Wiegel: Glastechn. Ber. 38 (1965) 166
- ⁹ M. F. Dilmore, D. E. Clark, L. L. Hench: Am. Ceram. Soc. Bull. 58 (1979) 1111
- J. C. Tournay et al.: J. Non-Cryst. Solids 38 & 39 (1980) 643
- H. Schroeder: Glastechn. Ber. 26 (1953) 91
- ¹⁰ H. V. Walters: J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 572,
- ^a Dr. Rolf Lorentz, Pfaudler-Werke AG, 6830 Schwetzingen