

# **KORÓZIA PLASTOV**

Niektoré druhy kvapalných a plyných látok pôsobia na povrchy plastových výrobkov agresívne. Tento jav sa označuje názvom korózia. Korózia plastov sa prejavuje v zmenách vzhľadu, akosti povrchu, hmotnosti, rozmerov a tiež v zmenách ostaných vlastností.

Konštruktér, ktorý navrhuje výrobky prichádzajúce do styku s kvapalnými alebo s plynými chemikáliami musí zvoliť taký druh plastu, ktorý odoláva agresívnemu prostrediu počas životnosti výrobku. Pri voľbe druhu plastu sa získavajú informácie z noriem, materiálových listov, kníh, časopisov a z prospektov. Tieto údaje majú len informatívny charakter. Bývajú zoradené do tabuliek, udávajúcich odolnosť plastov v štandardnom prostredí rozličného zloženia. Odolnosť plastov proti pôsobeniu médií býva udávaná v trojstupňovej stupnici slovne alebo znakom. Napríklad znakom „+“ alebo slovom „odoláva“, znakom „0“ alebo slovom „čiastočne odoláva“ alebo znakom „-“ a slovom neodoláva. Prestavbu chemických aparátov, zásobníkov, potrubí alebo armatúr má takýto údaj len orientačný význam.

Podrobnejšie informácie poskytne skúška koróznej odolnosti plastu, ktorá sa vykonáva v takom prostredí a za takých podmienok, pri ktorých sa bude výrobok skutočne používať. Podrobnejšie údaje o odolnosti plastu proti korózii poskytujú korózne skúšky založené na hodnotení vzhľadu výrobku, aj korózneho prostredia a na meraní zmien hmotnosti a rozmerov výrobkov. Plasty, u ktorých pri koróznej skúške nedochádza k zmenám uvedených charakteristík, označujeme ako odolné proti testovanému druhu prostredia. Pre doplnenie sa podrobujú skúškam mechanickým a iných vlastností po expozícii.

## **Princíp metódy korózie plastov v agresívnom kvapalnom prostredí**

Na skúšanú vzorku sa nechá pôsobiť agresívne prostredie za predpísaných podmienok a stanovia sa hmotnostné, objemové aj vzhľadové zmeny vyvolané agresívnym prostredím. Hodnotenie priebehu skúšok sa zameriava na subjektívne posudzovanie zmien vzhľadu agresívneho média i vzhľadu skúšanej vzorky a na objektívne hodnotenie zmien hmotnosti a objemu.

1. Zmeny korózneho prostredia sa posudzujú podľa zmeny zafarbenia a zmeny priehľadnosti.
  - a) Zmena zafarbenia – agresívny účinok korózneho prostredia na plast sa označuje v tejto metodike znakom „P<sub>1</sub>“ a prejavuje sa zmenou jeho zafarbenia. Hodnotí sa podľa dohovorenej stupnice, ktorá má 10 bodov a zahŕňa zafarbenie od mierne žltého až po tmavo čierne.
  - b) Zmena priehľadnosti – sa označuje znakom „P<sub>2</sub>“ a zahŕňa mierny zákal až vznik sedimentu, ktoré robia korózne prostredie nepriehľadným. Hodnotí sa podľa dohovorenej stupnice, ktorá má 10 bodov a zahŕňa prípady od mierneho po intenzívny zákal.
2. Hodnotenie všetkých druhov zmien na vzorke sa označuje znakom „M“. Rozdeľuje sa na zmeny vzhľadu „M<sub>1</sub>“ a na vznik trhlín „M<sub>2</sub>“.
  - a) Zmeny vzhľadu sa hodnotia tiež 10 bodovou stupnicou a zahŕňa vznik pľuzgierov. Podľa plochy, ktorú zasahujú, priraduje sa primeraný počet bodov. Najmenej bodov sa prideliť, ak zmeny zasahujú 1 % plochy a najviac ak zasiahnutá plocha je väčšia než 3 %.
  - b) Podobným spôsobom sa hodnotí aj vznik trhlín. Ak sa vyskytujú na ploche do 1 % hodnotia sa „0“ bodov, ak na väčšej než 50 %, hodnotia sa 10 bodov.

Podľa charakteru korózných splodín sa zvyšuje hodnota súčtu  $M_1 + M_2$  vynásobením konštantou „k“. Pre slizovité korózne splodiny má hodnotu  $k = 5$ , pri zuhoľnatení povrchu platí  $k = 8$  a pri výskyte pittingov je  $k = 4$ .

3. Zmena hmotnosti je charakterizovaná poklesom hmotnosti „ $M_3$ “ alebo prírastkom hmotnosti „ $M_4$ “. Každá zmena hmotnosti sa hodnotí 10 bodovou stupnicou, pričom úbytkom väčším než 8 % a prírastkom väčším než 30 % zodpovedá 10 bodov.
4. Zmena objemu sa prejavuje zmenšením, označovaným znakom „ $M_5$ “, alebo zväčšením „ $M_6$ “. Hodnotí sa v rovnakých medziach ako hodnotenie zmien hmotnosti. Celkové hodnotenie koróznej odolnosti sa vykoná sčítaním čiastkových hodnotení podľa vzťahu:

$$K = 100 - ((P_1 + P_2) + (M_1 + M_2) \cdot k + M_3 + M_4 + M_5 + M_6)$$

Použitelnosť plastu v danom koróznom prostredí sa vyjadruje hodnotou koróznej odolnosti „0“ pre odolné plasty a hodnotou „3“ pre neodolné.

Tab. 1: Hodnotenie stupňa koróznej odolnosti

Počet bodov	Hodnota koróznej odolnosti	Poznámka
91 – 100	0	Plast nie je koróznym prostredím napádaný
81 – 90	1	Plast môže byť použitý s uspokojivým výsledkom
75 – 80	2	Plast môže byť použitý obmedzene
pod 75	3	Plast je nepoužiteľný

### Prístroje a pomôcky:

- a) analytické váhy
- b) mikrometer s presnosťou odčítania 0,01 mm
- c) termostat s požadovanou reguláciou teploty
- d) Erlenmayerova banka so širokým hrdlom s objemom 1000 ml, stojan pre skúšobné telesá, filtračný papier, destilovaná voda, zásoba korózneho prostredia

### Pracovný postup:

Skúšobné telesá tvaru dosky s rozmerom 50 x 50 mm x hrúbka polotovaru do 4 mm, alebo tvaru kotúčov s priemerom 50 mm, alebo v tvare hotového výrobku, sa zhodnotia postupom ako pri stanovení nasiakavosti, t.j. vysušia sa, odvážia sa s presnosťou 1 mg, zmerajú sa ich rozmery s presnosťou 0,01 mm a zavesia sa do širokohrdlej Erlenmayerovej banky objemu 1000 ml, naplnenej cca 750 ml agresívnej kvapaliny. Banka so vzorkami sa vloží do termostatu vyhriateho na niektorú zo štandardných teplôt. Štandardné teploty sú  $23 \pm 2$  °C,  $40 \pm 2$  °C,  $60 \pm 2$  °C,  $80 \pm 2$  °C,  $100 \pm 2$  °C a  $125 \pm 2$  °C. Štandardná doba trvania skúšky je 7 dní. Ak táto doba na posúdenie je krátka, potom sa môže predĺžiť na potrebný počet dní, pričom sa odporúča, aby zvolené časové intervaly boli celistvými násobkami 7 – dňového intervalu. Počas trvania skúšky sa korózne prostredie najmenej raz za deň premiešava. Kontroluje sa koncentrácia aktívnej zložky korózneho prostredia. Pri meraní sa vzorka vyberie z korózneho prostredia, opláchne destilovanou vodou a osuší filtračným papierom. Po prehliadke povrchu sa odváži a zmerajú sa rozmery. Posúdi sa farba a priehľadnosť korózneho prostredia. Všetky vykonané úkony sa zapíšu do operačného listu. Po vykonanom meraní sa pokračuje v koróznej skúške s novou náplňou korózneho prostredia. Na získanie hodnoverných údajov o koróznej odolnosti sa skúšajú paralelne najmenej 3 skúšobné telesá.

### Zápis o skúške obsahuje údaje o:

- a) skúšanom materiáli – údaje o druhu plastu, obchodnom označení, výrobcovi, tvare polotovaru, z ktorého boli vzorky na skúšku pripravené, spôsob prípravy skúšobných telies a ich označenie
- b) koróznom prostredí – obsahujú špecifikáciu zloženia korózneho prostredia, koncentrácie aktívnej zložky, spôsob prípravy alebo miesto odobratia
- c) podmienkach, pri ktorých bola skúška vykonaná, sem patrí údaj o teplote, trvaní skúšky a zariadení skúšobne
- d) zistených prejavoch korózneho napadnutia

Výsledkom koróznej skúšky sú aritmetické priemery nameraných charakteristík zo všetkých skúšobných telies, udania číselnej hodnoty korózne odolnosti. Ak bola korózna odolnosť sledovaná dlhšiu dobu, potom výsledkom je tiež grafická závislosť zmien hmotnosti a objemu od doby pôsobenia korózneho prostredia.

### Korózia za napätia

Účinok niektorých kvapalných alebo plyných látok, ktoré výrazne nenapadajú vysokomolekulovú látku a ani s ňou nereagujú, sa často prejavuje vznikom krehkých povrchových trhlín, ktoré sa môžu zmeniť na lomové trhliny zasahujúce až do stredu výrobku. Tieto potom spôsobia jeho mechanickú deštrukciu. Nutnou podmienkou vzniku tohto javu je okrem účinku okolitého prostredia aj stav napätosti skúšaného plastu alebo výrobku z neho zhotoveného. Táto povrchovo iniciovaná tvorba otvorených trhlín v plaste, vyvolaná súčasným pôsobením okolitého prostredia a ťahového namáhania sa nazýva korózia za napätia. V literatúre sa označuje ako „okolitým prostredím vyvolaná korózia za napätia“ a všeobecne je označovaná skratkou ESC (environmental stress cracking).

Keď plastový výrobok pracuje v stave mechanickej napätosti v nejakom prostredí, ktoré sa pri skúške korózne odolnosti prejavilo ako neagresívne, vytvárajú sa na jeho povrchu trhliny, zapríčínujúce predčasné znehodnotenie zlomením. Príčina spočíva v združenom účinku okolitého, tzv. tenzoaktívneho prostredia a ťahového namáhania.

Každé prostredie, ktoré spôsobuje vznik povrchových trhlín na výrobku v stave napätosti sa označuje názvom „tenzoaktívne prostredie“. V skúšobníctve plastov sa týmto názvom označuje tiež 5 % vodný roztok detergentu Nekalínu extra, ktorý zvlášť účinne vyvoláva koróziu za napätia.

Proces zhodnotenia začína tvorbou povrchových trhlín. Povrchové trhliny vznikajú popraskaním, spôsobeným koróziou za napätia a sú situované vždy v kolmom smere na smer ťahového napätia.

Vznik povrchových trhlín je podmienený veľkosťou ťahového napätia v skúšanej vzorke. Pri nulovom napätí trhliny nevznikajú, ale od istej hranice napätia sa začínajú objavovať. Úlohou je zistiť medznú hodnotu napätia, nad ktorou je už možno pozorovať vznik povrchových trhlín.

Určenie napätia, pri ktorom vznikajú trhliny pri korózii za napätia, je komplexnou úlohou, ktorú ovplyvňujú mnohé premenné. Medzi ne patria:

- a) geometrický tvar skúšobného telesa
- b) stav materiálu, ako je orientácia, fázová štruktúra, vnútorné napätia
- c) veľkosť vonkajšieho napätia alebo vyvolaných deformácií
- d) teplota tenzoaktívneho prostredia počas expozície
- e) zloženie tenzoaktívneho prostredia a koncentrácie jeho aktívnej zložky
- f) dĺžka doby trvania expozície

Metódy zisťovania náchylnosti plastu na koróziu za napätia rozdeľujeme na:

- a) informatívne
- b) exaktné, kde sa zisťuje odolnosť plastu proti ESC

### **Informatívna skúška korózie za napätia**

**Princíp metódy** – kvapnutím kvapky tenzoaktívneho prostredia na vzorku skúšaného plastu, v ktorom bolo vyvolané ťahové napätie, vznikajú už po niekoľkých sekundách pôsobenia na jeho povrchu trhliny, ktoré sa rýchlo zväčšujú, až nastane deštrukcia vzorky prelomením.

### **Prístroje a pomôcky**

Na vykonanie skúšky sa použijú skúšobné telesá tvaru hranola rozmerov 10 mm x 10 mm x hrúbka materiálu ( 2 – 3 mm), alebo fólie. Skúšať sa môžu aj hotové výrobky. Menšie výrobky sa skúšajú celé. Z výrobkov väčších rozmerov sa vyrezávajú skúšobné telesá, a to z tých častí, v ktorých predpokladáme stav napätosti. u vzoriek, vyrobených vstrekaním jedným z miest, odkiaľ sa zhotovuje vzorka, býva miesto v blízkosti vtoku, druhým je najvzdialenejšie miesto od vtoku. Ďalšie pomôcky tvorí zverák, sklenená tyčinka, sklenená nádoba s hrdlom zabruseným do roviny a testovacia kvapalina.

*Tab. 2: Testovacie kvapaliny pre dôkaz korózie za napätia rozličných vysokomolekulových látok*

<b>Plast</b>	<b>Testovacia kvapalina</b>
PE, PP	5 % vodné roztoky zmáčadiel alebo Nekalínu (BASF), petroléter, normalbenzín
PS	n-heptán, etylalkohol, acetón, normalbenzín
PMMA	metylalkohol, 90 % etylalkohol, zmes n-heptán-toluén, etylacetát
PC	toluén : n-propanol = 1:1, chlorid uhličitý
PA, POM	Zriedené minerálne kyseliny, napr. 10 % HCl
PETP	Benzén, tetralín, xylén, metylalkohol

### **Pracovný postup:**

Skúšobné teleso upevníme do zveráku a vyvodíme naň ohybové napätie. Na strane, kde pôsobí ťah, kvapneme kvapku testovacej kvapaliny a pozorujeme, či nevznikajú povrchové trhliny. Pozorovanie je potrebné vykonávať obozretne, lebo často bezprostredne po kvapnutí a objavení trhliny nastane lom telesa. Kvapnutím testovacej kvapaliny na časť vzorky, kde nepôsobí ťah, sa trhliny netvoria, alebo vznikajú za veľmi dlhú dobu. Na vzorkách namáhaných ťahom zisťujeme dobu, ktorá uplynie do vzniku prvej trhliny. Výstreky malých rozmerov ponoríme do testovacieho činidla celé a pozorujeme miesta, v ktorých sa objavajú trhliny a súčasne zisťujeme dobu ich objavenia. Do záznamu zaznačujeme aj smer pozdĺžnej osi trhlín.

### **Záznam o skúške.**

Do záznamu o skúške sa uvádzajú údaje o skúšanom materiáli, skúšobných vzorkách (tvar, rozmery, označenie, hmotnosť, spôsob prípravy), o testovacom činidle, o dobe objavenia sa trhlín a ich rozmiestnení.