

Vysoká škola: strojní a textilní

Katedra: svařování a metalografie

Fakulta: strojní

Školní rok: 1966/1967

DIPLOMNÍ ÚKOL

pro s. Marii S t r a k o v o u

odbor strojírenská technologie

Protože jste splnil požadavky učebního plánu, zadává Vám vedoucí katedry ve smyslu směrnic ministerstva školství a kultury o státních závěrečných zkouškách tento diplomní úkol:

Název tématu: Kinetická studie koroze nízkouhlíkové oceli v
koncentrovaných horkých roztocích hydroxidu
draselného

Pokyny pro vypracování:

- 1) Studium specifických rysů koroze železa a oceli v koncentrovaných roztocích alkalických hydroxidů, metodiky provádění zkoušek a zhodnocení výsledků měření.
- 2) Příprava zkušebních vzorků, roztoků, úprava a seřízení zkušební aparatury a průtoku dusíku roztokem.
- 3) Zkoumejte rychlost koroze jako funkci času v 50 %ním roztoku hydroxidu draselného při 140°C. Některé experimentální body ověřte speciálními zkouškami s přidáním železnatého iontu do zkušebních roztoků. Max. doba zkoušky 12 hodin.
- 4) Zkoumejte rychlost koroze jako funkci koncentrace (aktivity) hydroxidu draselného za těchto podmínek: teplota roztoku 100°C, analytická koncentrace volného hydroxidu draselného 10-00 % vah.
- 5) Závislost vyjádřete graficky a empirickými vztahy a výsledky zhodnoťte s hlediska teorie koroze a praktického významu.

Autorské právo se řídí směrnicemi MŠK pro státní závěrečné zkoušky č. j. 31 727/62-III/2 ze dne 13. července 1962-Věstník MŠK XVIII, sešit 24 ze dne 31. 8. 1962 § 19 autorského zákona č. 115/53 Sb.

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ
Ústřední knihovna
LIDEREČ 1, STUDENTSKÁ 5

V 88/1967 S

Rozsah grafických laboratorních prací: skicy, tabulky, diagramy

Rozsah průvodní zprávy: asi 40 stran textu

Seznam odborné literatury:

- 1) Bartoníček R. a kol.: Koroze a protikoroziní ochrana kovů, Praha 1966, Academia.
- 2) Romanov, V.V.: Metody issledovanija korrozii metallov. Moskva 1965, Izd. Metalurgija
- 3) Tomašov, N.D a spol.: Laboratornye raboty po korrozii i zaščite metallov. Moskva 1961, Izd. Metalurgizdat.
- 4) Smrček, K a spol.: Chem.listy 52 (1958), 1212
- 5) Owe Berg, T.G; J.de Chim.Phys.51, (1954), 141
- 6) Balezin, S.A. - Krasovickaja, T.I.: Ž. prikl.chim.24 (1951), 127

Vedoucí diplomní práce: prof.Ing.Josef Ditl CSc ,Ing.Jaroslav Bošek

Konsultanti: Ing. Jaroslav Bošek

Datum zahájení diplomní práce: 2.10.1967

Datum odevzdání diplomní práce: 30.10.1967



Ditl
prof.Ing.Josef Ditl CSc

Vedoucí katedry

prof.Ing.Cyril Höschl

Děkan

v z. Doc.Ing.M.Kořínek CSc
[Signature]

v Liberci dne 28.8.

196 7

VŠST LIBEREC
FAKULTA STROJNÍ
DP - STU 600

30. října 1967

Marie Straková

KINETICKÁ STUDIE KOROZE NÍZKOUHLÍKOVÉ OCELI
V KONCENTROVANÝCH HORKÝCH ROZTOCÍCH HYDROXIDU
DRASELNÉHO.

VŠST LIBEREC
FAKULTA STROJNÍ
DP - STU 600

30. října 1967

Marie Straková

Je mou milou povinností poděkovat
za poskytnuté rady
s. Ing. Jaroslavu B o ť k o v i
při vypracování diplomové práce.

O b s a h :

Úvod

1. Studijní část

1.1. Hlavní druhy koroze podle vzhledu

1.2. Rozdělení koroze podle mechanismu korozních dějů

1.3. Metodika provádění korozních zkoušek

1.4. Mechanismus koroze v horkých alkalických roztocích

1.5. Vliv pH na rychlost koroze

1.6. Cíl a zaměření práce

2. Experimentální část

2.1. Popis zkušební aparatury

2.2. Celkový postup práce při měření

2.3. Příprava vzorků

2.4. Příprava roztoků hydroxidu draselného

2.5. Metodika provádění zkoušek

2.6. Stanovení chyby měření

2.7. Dosažené výsledky a diskuse

3. Stručné závěry

Příloha 1

Příloha 2

Seznam použité literatury

Ú V O D :

Téměř všechny materiály, které se používají, podléhají ve styku s okolním prostředím rozrušování. Rozrušování je způsobeno jak vlivy chemickými, fyzikálními i biologickými, respektive biochemickými.

Rozrušování, při kterém převládá děj chemický, nazýváme korozí. Ve velmi agresivních prostředích je často životnost zařízení nebo strojních součástí určena korozní odolností. Nejmodernější odvětví techniky, jako je ~~je~~ jaderná nebo raketová technika, kladou stále vyšší nároky na korozní odolnost materiálů.

Ztráty, které způsobuje koroze národnímu hospodářství jsou obrovské. V roce 1937 bylo v Německu odhadnuto, že 125 tis. tun oceli se během jednoho roku přemění v rez. Tato hodnota odpovídala asi jednomu procentu objemu tehdejší výroby oceli. Uvedená data se týkala oceli nechráněné proti korozi. Je však známo, že i ocel chráněná korozi částečně podléhá. U nás se odhaduje, že přeměnou v rez se ztrácí 60 - 70 tis. tun oceli ročně. Tyto přímé ztráty způsobují škodu přibližně v hodnotě dvou miliard Kčs ročně /1/. Mimo ztrát přímých dochází ještě ke ztrátám nepřímým. Patří sem ztráty způsobené špatnou volbou materiálu, ztráty energie, plynu, vody, ropy a pod.

Z toho, co bylo uvedeno vyplývá, že strojař, technolog i konstruktér musí brát v úvahu nejen mechanické a technologické vlastnosti materiálu, ale i jeho korozní chování, eventuálně možnosti

povrchové ochrany.

Při studiu koroze je nutné provést všestranný rozbor vlastností systému kov/korozní prostředí a studovat všechny faktory, které mohou korozní děj kvalitativně i kvantitativně ovlivnit. Mezi tyto faktory počítáme teplotu, tlak, relativní pohyb, mechanické namáhání, druh a čistotu kovu či slitiny, strukturu a charakter povrchu. Pro každý jednotlivý případ koroze musíme určit dominantního činitele korozního systému nebo kombinaci takovýchto činitelů.

Pokud se týče koroze železa a oceli v agresivních elektrolytech, je nejlépe prozkoumána koroze v kyselých roztocích, která se také nejčastěji vyskytuje v praxi. Koroze v alkalických roztocích je propracována poměrně nejméně, ačkoliv k tomuto typu koroze dochází v některých průmyslových odvětvích, jako je chemický průmysl, průmysl celulózy apod. Výzkum koroze v alkalických roztocích má také zásadní význam pro další vývoj teorie koroze.

Úkolem této práce je studium některých otázek kinetiky koroze nizkouglikové oceli v horkých roztocích hydroxidu draselného.

1. S t u d i j n í č á s t :

Koroze se definuje jako znehodnocení materiálu vzájemným fyzikálně-chemickým působením materiálu a prostředí.

1.1. Hlavní druhy koroze podle vzhledu /1,8/:

Rovnoměrná koroze: jsou-li produkty koroze v elektrolytech rozpustné a není-li příčin k tvoření výrazně působících lokálních článků, rozpouští se kov po celém povrchu rovnoměrně. Povrch korodovaného kovu je mírně zdrsňelý, čistý a kovově lesklý. Ve skutečnosti i v tomto případě počíná rozpouštění kovů pouze v určitých význačných místech kovu, hlavně po rozhraní krystalů, v nosných plochách kovu za studena tvářeného, v okolí nebo místech heterogenních příměsí. V průběhu času se ovšem reaktivnost jednotlivých bodů povrchu mění. Rychlost koroze je závislá hlavně na elektrolytu /složení, koncentrace, teplota, pohyb/. K rovnoměrné korozi dochází např. v neoxidujících kyselinách. Je nejméně nebezpečná, neboť napadení je vcelku rovnoměrné.

Ke korozi makroskopicky nerovnoměrné patří koroze bodová

důlková

skvrnitá.

Nejnebezpečnější je bodová koroze nebo-li pitting. Omezuje se buď na malé místo, ve kterém postupuje do hloubky a ostatní povrch zůstává nezměněn, nebo koroduje velmi omezeně. Hloubka ko-

rozních bodů je větší než jejich průměr. Příčiny bodové koroze spočívají buď v samotném kovu /nestejnorodost chemického složení, místní pnutí/ nebo také v elektrolytu. Zřejmě kovy intenzívně tvářené za studena jsou náchylné k bodové korozi. Bodová koroze je velmi nepříjemná, neboť životnost součástí se rychle snižuje /proděravění nebo lokální zeslabení/.

Koroze mikroskopicky nerovnoměrná se dělí na mezikrystalovou a transkrystalovou.

Ke korozi mezikrystalové dochází po rozhraních krystalů, např. k tomuto druhu koroze dochází u chromniklových nerezavějících ocelí, došlo-li během tepelného zpracování k vyloučení karbidu. Tuhý roztok se ochudí o chrom a vytvoří se příznivé podmínky pro lokální napadení hranic zrn. Této korozi podléhají za určitých podmínek i slitiny hliníku. Mezikrystalová koroze může probíhat v případě, jsou-li hranice krystalů napadeny intenzívněji, než samotné krystaly. Tento typ koroze je nejobávanější, neboť makroskopicky se povrchový vzhled kovu zdánlivě nemění a přitom může být výrobek zcela rozrušen. K transkrystalové korozi dochází v korozním prostředí za současného mechanického namáhání materiálu.

1.2. Rozdělení koroze podle mechanismu korozních dějů /11/

Podle mechanismu průběhu korozního procesu obvykle rozlišujeme dva typy koroze:

- /a/ korozi chemickou
- /b/ korozi elektrochemickou

Ke korozi chemické dochází v plynných prostředích a chemicky neveďivých kapalinách. Charakteristickou zvláštností chemické koroze je, že produkty korozní reakce tvoří vrstvu korozních zplodin přímo na těch místech, kde k reakci došlo. Na jakosti této vrstvy a ročnosti průniku korozních činitelů vrstvou závisí další její růst a tím také i rychlost koroze. U řady kovů netvoří korozní zplodiny celistvý povlak /Na, Mg, Ca/ a nejsou tedy vůbec chráněny před korozi. Závislost koroze na čase je lineární. Nejčastějším případem chemické koroze je vytváření okujů na kovech v plynné atmosféře za vysokých teplot, např. oxidace kovu vzdušným kyslíkem.

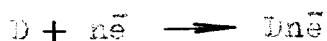
Elektrochemická koroze se řídí zákony elektrochemické kinetiky a zahrnuje případy koroze s průběhem elektrického proudu/ koroze kovů v elektrolytech/. Rozdíl proti chemické korozi je časte ve způsobu vytváření korozních zplodin. Reakcí primárních zplodin anodického a katodického děje vznikají zplodiny většinou na prostorově oddělených místech. Mechanismus elektrochemické koroze se vysvětluje a porovnává s ději, které probíhají v galvanickém článku.

Základním předpokladem vzniku a průběhu koroze elektrochemické je ovšem vždy přechod termodynamicky nestálého kovu v termodynamicky stálou formu korozních zplodin. V prostředích s iontovou vodivostí /elektrolytech/ probíhá koroze podle elektrochemického mechanismu.

Každá korozní reakce v sobě zahrnuje dvě nebo i více reakcí dílších t.j. reakci anodickou a katodickou.



děj anodický /neboli oxidační/



děj katodický /neboli redukční/

Me - kov

$n\bar{e}$ - počet elektronů

D - depolarizátor /jakékoliv atomy, ionty nebo molekuly roztoku, schopné se katodicky redukovat/

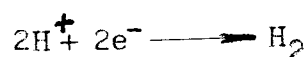
Při anodické reakci, která vede k rozrušení kovu se uvolňuje určité množství elektronů, které byly v jeho mřížce. Za předpokladu, že by probíhala pouze anodická reakce, ustaví se v korozní soustavě rovnovážný stav, který je možno kvantitativně popsat termodynamicky tzv. rovnovážným potenciálem. Přechod kovu do roztoku však ještě neznamená vznik korozního napadení, pouze ustavení dynamické rovnováhy charakterisované tzv. hodnotou výměnného proudu i_0 .

Podmínkou pro průběh korozního děje je však existence ještě dalšího nebo dalších pochodů a to pochodu katodického. Elektrony, které byly uvolněny přechodem kovu v iontovou formu jsou

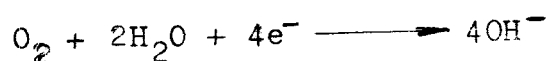
odstraňovány v průběhu katodické reakce. Při jakémkoliv porušení dynamické rovnováhy anodické reakce je dána možnost dalšího přechodu iontů kovu do roztoku.

Katodické procesy při korozi mohou být rozličné, rozhoduje přítomnost a koncentrace součástí elektrolytu schopných redukce. Podstatný vliv mají také faktory termodynamické. Ve vodných prostředích jsou nejvýznamějšími katodickými reakcemi redukce iontů vodíku a ^{obsaženého v} vzdušného kyslíku elektrolytu. Redukce iontů vodíku přichází v úvahu zejména v kyselých roztocích.

Probíhá tato reakce:



V neutrálních roztocích probíhá spíše redukce kyslíku podle rovnice:



Tyto dvě katodické reakce probíhají relativně samostatně na jakémkoliv místě fázového rozhraní soustavy kov/roztok. Běžně v případě technických kovů nastává lokalizace těchto dějů na energeticky výhodná místa. Potom mluvíme o tzv. korozních mikročláncích. Příčiny lokalizace elektrochemických dílčích dějů jsou dány chemickou nebo fyzikální heterogenitou fázového rozhraní kov/roztok.

1.3. Metodika provádění korozních zkoušek /2,8/

Zjišťování korozních vlastností je zvlášť

obtížné vzhledem k velkému počtu činitelů, kteří ovlivňují odolnost proti korozi. Např. některá slitina může být za určitých podmínek dokonale odolná, ale za jiných silně koroduje. Z tohoto příkladu vyplývá složitost korozních zkoušek. Pro volbu zkoušky jsou rozhodující především dvě hlediska:

- /a/ rychlost, jakou má být zkouška provedena
- /b/ přesnost, s jakou se má určit korozní odolnost materiálu.

Zkušební metody rozdělujeme do tří skupin:

- /a/ zkoušky dlouhodobé v provozních podmínkách, které zabezpečují správnost výsledku. Odpadá u nich nejistota vznikající extrapolací výsledků kratších zkoušek nebo napodobením hlavního korozního činitele
- /b/ laboratorní zkoušky kratšího trvání
/popř. urychlené/ trvající několik měsíců, týdnů nebo dnů
- /c/ zkoušky nepřímé, dovolující z určitých vlastností korozní soustavy, např. elektrochemických usuzovat na dlouhodobější korozní odolnost materiálu.

Při zkoumání korozních vlastností kovových materiálů v elektrolytech se používají zkoušky ponorové, při nichž je vzorek materiálu ponořen do elektrolytu za určitých podmínek, vystihujících korozní namáhání v praxi. Někdy se tyto zkoušky používají i ke studijním účelům. Ponorové zkoušky s celkovým ponorem vzorku můžeme rozdělit takto:

- /a/ zkoušky s celkovým ponorem v klidném korozním prostředí
- /b/ zkoušky s celkovým ponorem a nedefino-

vanou rychlostí pohybu korozního prostředí.
1c1 zkoušky s definovanou rychlostí pohybu prostředí.

Výsledky zkoušek jsou mimo jiné faktory ovlivněny také hloubkou ponoru, výškou teploty a její stálostí, velikostí a tvarem nádoby, poměrem mezi plochou vzorku a objemem korozního prostředí.

Zkouška s nedefinovanou rychlostí pohybu korozního prostředí je založena na probublávání plynu roztokem, v němž je ponořen. Často se aplikuje probublávání roztoku dusíkem nebo argonem, které zároveň vylučuje vliv vzdušného kyslíku na korozní procesy.

1.4. Mechanismus koroze v horkých alkalických roztocích /č.1/

V méně koncentrovaných roztocích alkalických hydroxidů se železné materiály snadno pasivují, a to i bez přístupu vzdušného kyslíku. Kyslík poskytují hydroxilové ionty OH^- , které se adsorbují na povrchu kovu.

Pasivitou byl míněn stav železa, který se na místo předpokládáné interzivní koroze¹ silně kyselém a oxidujícím prostředí stalo kor²zně odolným a jehož potenciál se posunul k úspěšnějším hodnotám. Pasivita byla zjištěna i u dalších kovů a slitin. Její příčiny však nejsou jednoznačně určeny.

Existují dvě teorie, vysvětlující příčiny velmi účinného snížení koroze při přechodu do pasivního stavu. Obě jsou spojeny s představou bariéry mezi kovem a prostředím, zpomalující jejich vzájemnou reakci.

/1/ Teorie adsorpční vysvětluje pasivitu jako jev spojený s adsorpcí některých látek zvláště kyslíku z roztoku na povrch kovu.

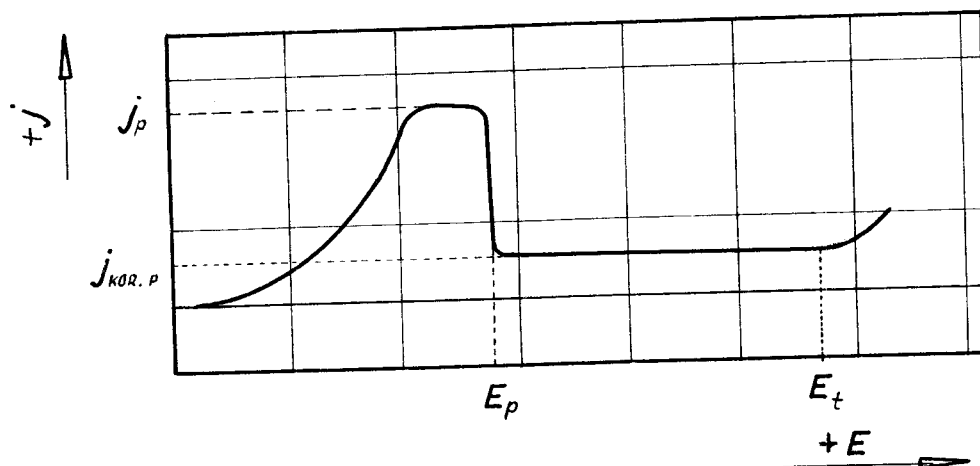
/2/ Druhá teorie vysvětluje pasivitu kovu existencí tenké vrstvy sloučeniny - zvláště oxidu - na povrchu kovu. Je však pravděpodobné, že neexistuje ostrá hranice mezi jevy adsorpčního charakteru a pasivity, způsobené třírozměrnou vrstvou třetí fáze, poněvadž oba jevy na sebe navazují.

Pasivita kovů je z hlediska ochrany materiálu vítaným jevem, poněvadž vede ke zpomalení korozního děje v prostředích oxidačního charakteru, která jsou zhoubná pro kovy korodující v aktivním stavu.

Elektrochemická charakteristika přechodu do pasívního stavu.

Řadu jevů, provázející^{ch} pasivaci kovu lze popsat elektrochemickými vlastnostmi^m kovové elektrody při přechodu do pasívního stavu a na podkladě znalostí elektrochemických vlastností lze pak odvodit korozní chování kovu v roztocích, v nichž může docházet k jeho samovolné pasivaci či aktivaci. Vyjádření elektrochemického chování kovu polarizační křivkou v oblasti pasivace je přitom nezávislé na představách o vlastní příčině pasívního stavu. Průběh potenciostatické polarizační křivky anodického dílčího děje daného kovu při přechodu z oblasti rozpouštění v aktivním stavu do oblasti pasívního stavu je naznačen na obrázku číslo 1.

obr. č. 1



Polarizační křivka kovu přecházejícího
do pasívního a transpasívního stavu.

E_p - pasivační potenciál

E_t - transpasivační potenciál

j_p - kritická pasivační proudová hustota

$j_{kor.,p}$ - korozní proudová hustota v pasívním
stavu

Anodická proudová hustota v oblasti aktivity se zvětšuje s rostoucím přepětím až do jisté maximální hodnoty, do kritické pasivační proudové hustoty j_p . Dalším zvýšením potenciálu proudová hustota naopak klesá a při překročení pasivačního potenciálu E_p přechází kov do pasívního stavu. V pasívním stavu je anodický dílčí děj zpravidla velmi zpomalen, avšak nezastavuje se zcela a ustavuje se na určité hodnotě korozního proudu v pasívním stavu, $j_{kor.,p}$. Při dalším zvyšování potenciálu se buď překročí oblast stability pasívního stavu a dochází k opětovnému zvý-

šení rychlosti anodického dílčího děje /oblast transpasivity počínajícího transpasivním potenciálem E_t /, nebo se dříve dosáhne potenciálu vylučování kyslíku a zyrůst proudu odpovídá tedy reakci, jíž se kov nezúčastní. Vzniká-li však na povrchu kovu elektricky nevodivá vrstva, nemusí na elektrodě probíhat žádná reakce, kromě pozvolného rozpouštění kovu v pasivním stavu / $j_{kor.,p}$ /.

Naopak při poklesu potenciálu z hodnot v oblasti pasivity přestává být kov po překročení pasivačního potenciálu E_p pasivní a dílčí děj opět zvýší svoji rychlost do hodnot, odpovídajících ^{ch} korozi v aktivním stavu. Stav pasivity kovu je tedy omezen pouze na určitou oblast potenciálu závislou na povaze kovu i prostředí. Tato oblast má svoji spodní hranici / E_p / a často též horní hranici / E_t /.

Některé jevy, které provázejí pasivitu kovů lze vysvětlit chemisorpcí kyslíku na povrch kovu. Zvláště významná je adsorpční teorie v těch případech, kdy pasivní kov podřzuje na svém povrchu menší množství kyslíku, než by odpovídalo i nejtenčí - tj. molekulární vrstvě kysličníku. Kyslík nebo jiný pasivátor je zřejmě adsorbován pouze na aktivnějších centrech na povrchu kovu. Většinu jevů, spojených s pasivitou kovu lze vysvětlit vznikem vrstvy třetí fáze na rozhraní mezi kovem a roztokem. Tato fáze /pasivní vrstva/ je sloučeninou kovu a některé složky /pasivátoru/ obsažené v roztoku. Vrstva má určitou tloušťku a označuje se proto jako třírozměrná na rozdíl od vrstev adsorbovaných látek, jež se označují jako dvourozměrné, vzhledem k tomu, že nebývají

silnější než monomolekulární.

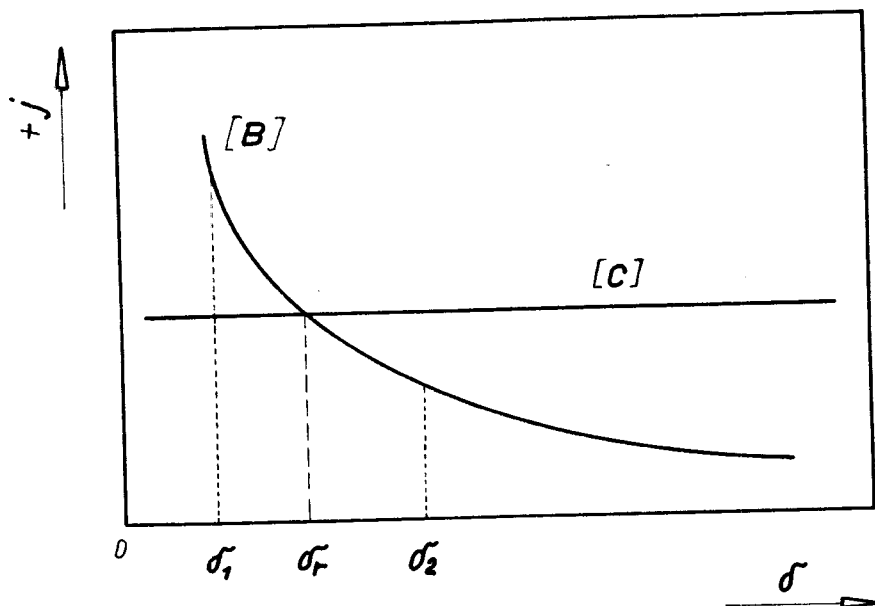
Po dosažení termodynamických podmínek vhodných pro reakci vzniku kysličníkové vrstvy /tj. dosažení určité aktivity kyslíku při pasivačním potenciálu E_p / jsou dány podmínky též pro její další růst, podobně jako při oxidaci kovů v plynném kyslíku. Rychlost růstu kysličníkové vrstvy závisí na možnostech transportu kovových, resp. i kyslíkových iontů již existující vrstvou. Při rostoucí tloušťce vrstvy se tento transport zpomaluje a tím se zpomaluje i růst pasívní vrstvy. Transport iontů mřížkou kysličníku jako polovodiče probíhá přes její poruchy a je urychlován jednak koncentračním spádem poruch mezi rozhraními kov/kysličník a kysličník/roztok, jednak elektrickým polem, působícím na vrstvu.

Při konstatním rozdílu koncentrací poruch na rozhraní vrstvy a při konstatním složení napětí klesá ovšem během růstu intenzity elektrického pole ve vrstvě a zároveň se snižuje koncentrační spád poruch. V důsledku toho se při rostoucí tloušťce vrstvy transport iontů zpomaluje. Po dosažení určité tloušťky se proto růst vrstvy může velmi zpomalit nebo prakticky zastavit. Pasívní vrstva na povrchu kovu tvoří kompaktní bariéru mezi kovem a prostředím, která brání jejich vzájemnému styku a přímé reakci. Sama vrstva je však vystavena účinkům korozního prostředí.

Koroze v pasívním stavu odpovídající rychlosti rozpouštění pasívní vrstvy v korozním prostředí probíhá jako reakce na rozhraní vrstva/elektrolyt. lze proto předpokládat, že její rychlost není závislá na tloušťce vrstvy. Naproti tomu však rychlost růstu vrstvy se s přibývajícím tloušťkou zpomaluje, jak už bylo uvedeno.

Tyto okolnosti vedou k tomu, že podle povahy kovu i podle povahy korozního prostředí se musí po určitém čase po předchodu do pasivního stavu ustavit stejná rychlost reakcí vedoucích k růstu i destrukci vrstvy. V tomto stavu t. zv. dynamické rovnováhy se ustálí vlastnosti pasivní vrstvy a v průběhu další koroze v pasivním stavu se již nemění. Ustálení dynamické rovnováhy odpovídá stavu, kdy obě protichůdné reakce se svými rychlosti navzájem vyrovnávají.

obr. č. 2



Ustálení tloušťky pasivní vrstvy σ_{pr} při ustálení rychlosti reakcí pasivního kovu na hodnotě σ_r , kdy se vyrovnávají rychlosti reakcí růstu vrstvy /B/ a destrukce vrstvy /C/.

V souvislosti s tímto jevem závisí tloušťka vrstvy na agresivitě roztoku. Koncentrace agresivní složky roztoku má vliv^v podstatě pouze na rychlost destrukce pasivní vrstvy, z čehož lze odvodit /obr. č.2/, že v agresivnějších roztocích s vyšší rychlostí reakce se ustaví menší tloušťka pasivní vrstvy, v méně agresivních roztocích se naopak vytvoří silnější vrstva.

Transpasivita.

U řady kovů, které mohou tvořit kysličníky několika stupňů má pasivující účinky zpravidla jen jeden z těchto oxidačních stupňů. Například u železa se ochranná vrstva skládá s kysličníků typu Me_2O_3 , jež jsou málo rozpustné. Transpasivační potenciál /Et/ je položen výše oproti potenciálu odpovídajícímu vylučování kyslíku, takže na pasivním železe se vylučuje při vyšších potenciálech kyslík bez porušení pasivity.

Pasivita tedy není jevem kovů trvale propájeným, nýbrž je spjata s použitím kovu v prostředí, které je schopno pasivitu alespoň udržet. Po vyjmutí kovu z takového prostředí se poruší ustálená rychlost reakcí kovu v pasivním stavu, a to i když pasivní vrstva nedozná makroskopických změn.

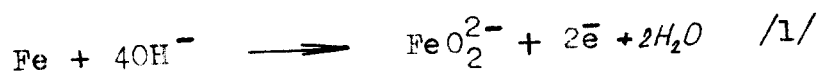
Lepší podmínky pro výzkum elektrochemických vlastností železa v aktivním stavu poskytuje koroze v horkých roztocích koncentrovaných alkálií. V nich se železo aktivuje a produkty vzniklé ano-

dicky mají velmi dobrou rozpustnost. Vzrůst koroze železa v horkých roztocích alkálií je dáná existencí železnatanu $[\text{FeO}_2]^{2-}$ respektive železitanu $[\text{FeO}_2]^-$, jejich existence je však omezena pouze na koncentrované roztoky nebo taveniny hydroxidů.

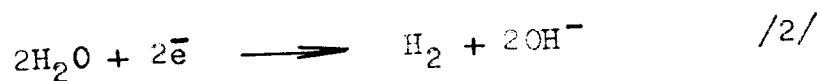
Železo se může tedy vyskytovat v silně alkalických roztocích ve dvojím mocenství a to jako železo dvojmocné Fe^{II} - železnatan HFeO_2^- , resp. $[\text{FeO}_2]^{2-}$ a železo trojmocné Fe^{III} - železitan $[\text{FeO}_2]^-$.

Elektrochemickými metodami bylo chování železa v koncentrovaných roztocích alkalických hydroxidů za vyšší teploty zkoumáno zejména G.Grubem, H.Gmelinem a V.V.Losevem, B.N.Kabanovem [12,13]. Bylo zjištěno, že probíhají tyto elektrochemické děje:

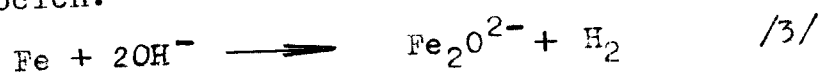
1. Anodická reakce - oxidace železa
v železnatan:



2. Katodická redukce vody v plynný vodík
a hydroxilové ionty:



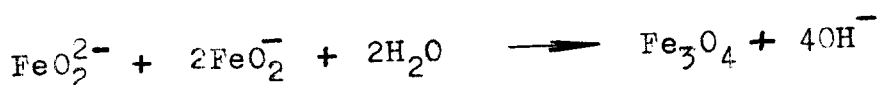
Sečtením obou reakcí dostáváme sumární proces, probíhající při korozi železa v silně alkalických roztocích:



Kromě reakce /1/ probíhá ještě v malé míře
anodická oxidace železnatanu v železitan:



Potom následuje reakce železnatanu se železitanem, kterou vzniká tuhá fáze - kysličník železnoželezitý:

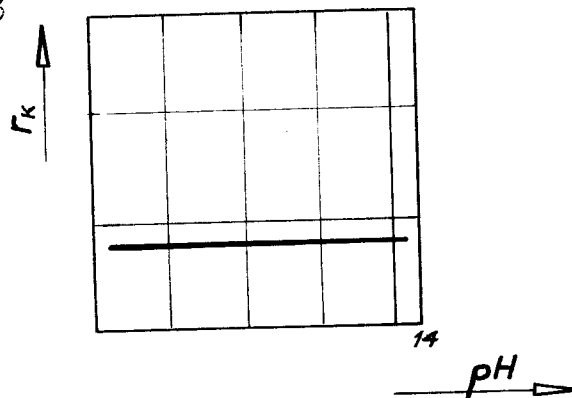


1.5 Vliv pH na rychlost koroze /1/

Jedním z nejdůležitějších faktorů, které mají vliv na chemický pochod, je chemická povaha elektrolytu, ve kterém kov koroduje. Důležitou charakteristikou elektrolytu je pH. Korozní rychlost je snižována tvorbou ochranných vrstev ztěžující průběh anodické a katodické reakce. Při určitém pH, kdy se oba vlivy současně uplatňují v maximální míře, je intenzita koroze nižší.

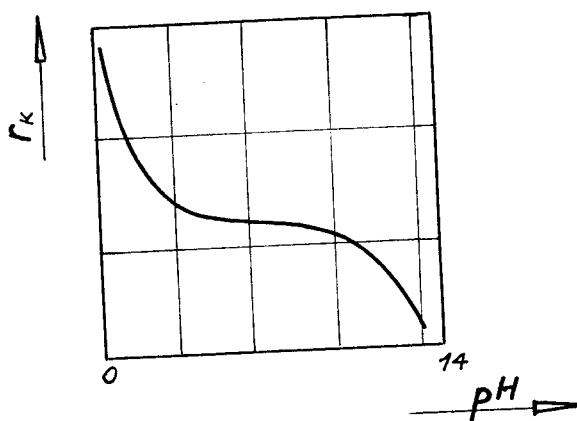
Závislost rychlosti koroze r_k na pH je zachycena na obr. 3,4,5,6.

obr. 3.3



Tento korozní diagram platí pro drahé kovy /Au, Pt, Pd, Ir/, jejichž kysličníky jsou v celé oblasti pH rozpustné. Závislost rychlosti koroze r_k na pH je vyjádřena přímkou, ležící zcela dole, tzn., že korozní rychlost je nepatrná a prakticky nezávislá na pH.

obr. č.4



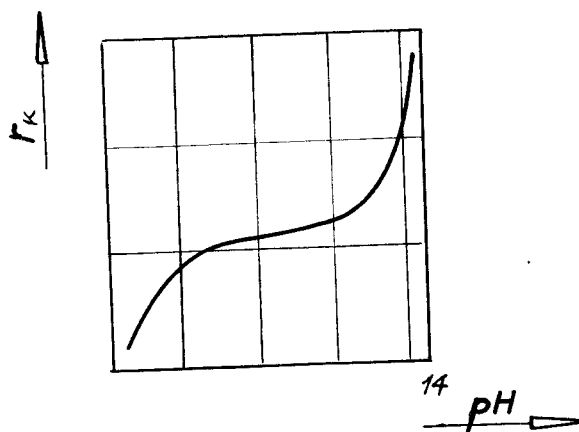
Korozní diagram na obr. č.4 platí pro kovy, jejichž zplodiny jsou rozpustné v kyselém prostředí a nerozpustné v alkalickém prostředí. Jsou to Fe, Hg, Cu, Ni. Tyto kovy nedávají komplexní sloučeniny, takže se ochranná vrstva nerozpouští, ale naopak se stává odolnější následkem snížené rozpustnosti.

U železa např. by bylo možné prodloužit grafickou závislost rychlosti koroze r_k na pH do oblasti vyšších hodnot $pH > 14$, to znamená do oblasti vysoko koncentrovaných zásad. Při normální teplotě a $pH > 14$ vznikají ve větší míře rozpustné komplexní sloučeniny /jejich vznik je však možný již od $pH = 11,6$ / a jejich tvorba je příčinou zvýšené korozní rychlosti.

Při vyšších teplotách se tvoří rozpustné železnatany a železitany již při nižších koncentracích alkalí. Uvažujeme-li současně vysoké hodnoty pH,

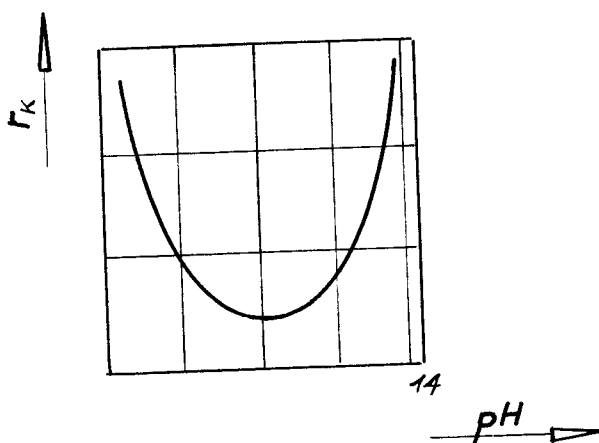
znamená to přechod ke koroznímu diagramu č.5.

obr. č.5



Na obr. č. 5 je korozní diagram kovů, jejichž kysličníky jsou nerozpustné v kyselém prostředí. Jedná se o kovy, jejichž kysličníky jim dávají vysokou odolnost v kyselém prostředí a nízkou v alkalických prostředích. Jsou to kovy Ta, Mo, W, Si.

obr. č. 6



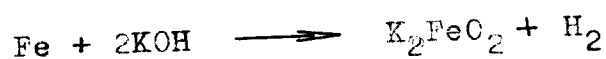
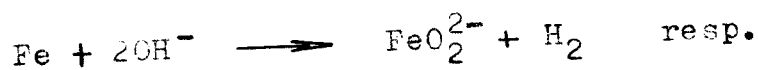
Na posledním obrázku je korozní diagram kovů, jejichž kysličníky jsou rozpustné jak v kyselém, tak i v alkalickém prostředí. Jsou to Zn, Al, Pb, Sn.

Na závěr bodu 1.5. *uvádím* příklad koroze železa v kyselině sírové. Korozní rychlost se zpočátku zvyšuje současně se zvyšováním koncentrace kyseliny, ale při dosažení určité hodnoty koncentrace klesne korozní rychlost na nulu.

Tento jev ^{*nastává*} v souvislosti s tím, že při dosažení jisté koncentrace kyseliny sírové vzrůstá nejen koncentrace vodíkových iontů, nýbrž se zvětšují i oxidační vlastnosti roztoku kyseliny sírové. Při dosažení značně vysoké koncentrace, kdy se již projevují vlastnosti roztoku, přechází železo do stavu pasivity.

1.6. Cíl a zaměření práce.

Cílem této práce je především experimentální vyšetřování závislosti koroze nízkougliíkové oceli na době expozice vzorků a na koncentraci roztoků hydroxidu draselného. Jak již bylo uvedeno, má tento typ koroze elektrochemický mechanismus při němž sumární korozní pochod lze vyjádřit rovnicí /3/:



Při tom ovšem zanedbáváme vliv oxidace FeO_2^{2-} v FeO_2^- a vliv následné reakce tvorby magnetitu.

Pro praktické i studijní účely může být vhodné i tento případ koroze zpracovat jako heterogenní chemickou reakci, při níž korozní úbytek K je funkcí teploty t , času τ a koncentrace stěžejní korozně-aktivní složky roztoku, c_{OH^-} , takže

$$K = f / t, \tau, c_{OH^-} /$$

Při tom je třeba předpokládat konstantní hydrodynamický režim v korozní soustavě.

Práce podobného charakteru jsou publikovány v literatuře. Bude uveden stručný výtah z novějších prací. Z domácích autorů studovali kinetiku rozpouštění kovů podobným způsobem K. Smrček, J. Seckerka se spolupracovníky. [4]

Omezující předpoklady:

1. na povrchu kovu nevznikají nerozpustné korozní zplodiny
2. v průběhu korozního pochodu nedochází k podstatným změnám ve složení roztoku.

Výsledkem studia je kinetická rovnice

$$K = f / t, \tau, c_{kys} /$$

vystihující závislost korozního úbytku kovu K /g.cm²/ na teplotě t /°C/, čase τ /hod./ a na koncentraci roztoku kyseliny c_{kys} /g.ekvivalent .cm³/. Je zajímavé, že časovou závislost koroze lze popsat lineárním vztahem

$$K = k \cdot \tau$$

Pro závislost koroze v aktivním stavu na koncentraci kyseliny solné resp. sírové měla funkce

$$K = \varphi / c_{kys} /$$

ve většině případů exponenciální průběh.

S.A.Balezin a T.I.Krasovickaja /6/ zkouma-
li rychlost rozpouštění uhlíkových ocelí v zá-
vislosti na koncentracích /aktivitách/ kyselin
sírové, solné a octové. Závislost rychlosti koro-
ze ρ /g.cm⁻².hod⁻¹/ na aktivitě kyseliny
/a_{kys} = c_{kys} · ρ ± / vyjádřili vztahem:

$$\rho = K \cdot a^n$$

K - odpovídá ρ , když a=1, tj., rychlost koro-
ze pro jednotkovou aktivitu kyseliny

K, n - konstanty

n - závisí na povaze kyseliny, např. v případě
kyseliny solné n = 0,85.

G.T.Owe Berg /5/, který studoval rozpouště-
ní uhlíkové oceli /0,12 - 0,13%C/ a technicky či-
stého hliníku v kyselině solné různých koncentra-
cí, našel přibližně lineární závislost korozní-
ho úbytku na době expozice vzorku v kyselině.
Závislost korozního úbytku na koncentraci je
složitější. Aktivační energie procesu rozpou-
štění železa je lineární funkcí koncentrace.

$$\ln K = \ln B - \frac{E_0 - kc}{RT}$$

- E₀ - kc - aktivační energie
- E₀, k - konstanty
- c - koncentrace kyseliny solné
- R - universální plynová konstanta
- T - absolutní teplota
- K - korozní úbytek
- B - je výraz, který je funkcí koncentra-
ce kyseliny solné, vody, stupně di-
sociace kyseliny solné a absolutní

teploty:

$$B = f_1 / C_{HCL} / \cdot f_2 / \alpha_{HCL} / \cdot f_3 / C_{H_2O} / \cdot f_4 / T /$$

α - stupeň disociace kyseliny solné

Pro rozpouštění železa a oceli v aktivním stavu v koncentrovaných roztocích alkalických hydroxidů však nebyly /jak je zřejmé z dostupné literatury/ podobné úvahy provedeny. Jediná dostupná práce je stať sovětských autorů z roku 1937, která je diskutována dále v souvislosti s naměřenými výsledky /7/.

2. Experimentální část

2.1. Popis zkušební aparatury /schema viz příloha č.1, 2/

Zkušební aparaturu tvoří olejový termostát /1/, ve kterém je ponořena reakční ocelová nádoba /4/. Vnitřní plochy nádoby jsou poniklovány; tloušťka vrstvy je 100μ . Olejová lázeň /8/, která obklopuje reakční nádobu je ohřívána elektricky topnou spirálou /15/. Činnost topení je řízena kontaktním teploměrem /10/ přes spínací relé /16/. Tato vazba umožňuje udržovat teplotu korozního prostředí v rozmezí $\pm 0,5^\circ\text{C}$ nastavené teploty. Homogenizaci teploty oleje zajišťuje míchadlo /9/. Aby byla teplota korozního prostředí rovnoměrná, bylo mícháno probubláváním žárovkarenským dusíkem /17/. Dusík byl čistěn průchodem alkalickým roztokem hydrosiřičitanu sodného /14/. Roztok hydrosiřičitanu byl připraven takto:

v 500 ml H_2O bylo rozpuštěno 50 g NaOH, vzniklý roztok byl ochlazen na teplotu 20°C a potom bylo přidáno 80g hydrosiřičitanu sodného $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Hydrosiřičitan sodný působí redukčně. Pohlcuje kyslík, který je v přiváděném dusíku. Pro pohlcení vodných par, které dusík strhává, probublává ještě koncentrovanou kyselinou sírovou /14/. Dále prochází U trubicí, naplněnou ^{skleněnou} vatou, která ~~sráží~~ kapičky kyseliny sírové. Konstatní průtok dusíku $0,3 \div 0,4$ l za min. byl měřen průtokoměrem /13/. Aby dusík neochlazoval korozní lázeň, je předehříván. Kromě pro-

míchávání roztoku hydroxidu draselného sloužil dusík též k vypuzení kyslíku, rozpuštěného v roztoku, který by mohl ovlivňovat průběh korozního procesu, tj. oxidovat rozpuštěné dvojmocné železo. Vzniklé páry z korozního prostředí jsou odváděny do chladiče /12/, kde kondenzují. Teplota korozního prostředí byla kontrolována desetinným teploměrem /11/, umístěným v poniklované ocelové trubce, vyplněné glycerinem. Aby nedošlo k přílišnému odvodu tepla, jsou stěny termostatu izolovány skleněnou vatou /2/ a celý přikryt víkem z asbestové desky /3/.

2.2. Celkový postup práce při měření.

Při provádění pokusu se postupovalo takto. Před zahájením pokusu se nejdříve korozní nádoba vyjmula z olejového termostatu, odmastila, vylil se již použitý roztok KOH, vypláchla se obyčejnou vodou, destilovanou vodou a pak se dobře osušila. Po osušení byla naplněna 1 litrem nového roztoku příslušné koncentrace. Potom se korozní nádoba opět postavila do olejového termostatu a ten byl přikryt asbestovým víkem. Na korozní nádobu, která o něco vyčnívá z asbestové desky /příloha č.1,2/ se nasadilo víko, ve kterém je zabudována ocelová trubička pro desetinný teploměr, dále chladič, který ~~sráží~~ vzniklé páry. Po kontrole správné těsnosti obou vík se zapnulo topení /rozsvítila se kontrolní žárovka, která signalizuje chod topení/, voda a také míchadlo. Předehřátí na danou teplotu /v případě zjišťování závislosti korozního úbytku K na čase τ se $t = 140^{\circ}\text{C}$ nebo rychlost koroze r_{kor} na koncentraci c se $t = 100^{\circ}\text{C}$ / trvalo asi 90'. Na desetinném teploměru se zjišťovala teplota lázně. Při dosažení asi 80°C byl otevřen přívod

dusíku k promíchávání roztoku hydroxidu draselného. Kontaktní teploměr byl seřízen tak, aby maximální odchylka teploty byla $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Po dosažení příslušné teploty korozního prostředí /kontrolní žárovka zhasla/ se zastavilo míchání, odpojil dusík a sejmulo víko korozní nádoby. Vzorek se aktivoval ponořením do 20%ní kyseliny solné, upevnil na teflonový závěs a pomocí kleští zasunul na držák v korozní nádobě. Víko se opět nasadilo na korozní nádobu, připojil dusík a pustilo míchání. V tomto okamžiku se začala měřit doba pokusu. Jakmile poklesla teplota prostředí o $0,5^{\circ}\text{C}$ pod stanovenou hodnotu, kontrolní žárovka se rozsvítila a signalizovala chod topení. Po uplynutí doby pokusu /1,2,4,8,12 hod./ se vypnulo míchání, topení a voda, odpojil se přívod dusíku. Vzorek se sejmul z držáku pomocí kleští, opláchl vodou, a odstranily se ^{opatrně} korozní zplodiny mechanickým způsobem. Pak byl opláchnut vodou, destilovanou vodou, líhem a osušen.

Nakonec byl vzorek zvážen, stanoven korozní úbytek $K / \text{g} \cdot \text{cm}^2 /$ nebo vypočtena korozní rychlost $r_{\text{kor}} / \text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{hod}^{-1} /$. Pro zajímavost byla ještě změněna povrchová drsnost vzorku.

2.3. Příprava vzorků

/a/ Před pokusem:

- /1/ proměření vzorku a určení plochy vzorku
- /2/ osmirkování metalografickým papírem č.0 /pro každý vzorek byl vzat nový papír, aby byla dodržena podmínka stejné drsnosti/
- /3/ odmaštění pastou z kysličníku vápenatého

- /4/ omoření v 20%ní kyselině solné, trvající 2min.
- /5/ oplach ve vodě
- /6/ oplach v destilované vodě
- /7/ oplach v líhu
- /8/ osušení
- /9/ zvážení
- /10/ před započítím vlastního pokusu byl vzorek aktivován ~~aktiv~~³⁻¹⁰teřinovým ponořením do 20%ní kyseliny solné. Slepým pokusem bylo zjištěno, že tato operace nemá vliv na váhu vzorku.

/b/ Po pokusu:

- /1/ oplach vodou
- /2/ odtranění korozních zplodin
- /3/ oplach vodou
- /4/ oplach destilovanou vodou
- /5/ oplach líhem
- /6/ osušení
- /7/ zvážení
- /8/ zjištění povrchové drsnosti

Výše uvedené body jsou společné pro všechny použité vzorky.

2.4. Příprava roztoků hydroxidu draselného

Zkušební roztoky byly připraveny z bidestilované vody a hydroxidu draselného a upraveny na žádanou koncentraci /10,15,20,30,40,50,60 % KOH/ podle analytického stanovení obsahu KOH. Kromě KOH volného, obsahovaly roztoky ještě menší množství KOH vázaného ve formě K_2CO_3 /max.2% u 60%ního roztoku/. Lze předpokládat, že přítomnost uhličitanu v malých množstvích neovlivňuje naměřené hodnoty.

Po odvážení příslušného množství KOH a pečlivém promíchání s bidestilovanou vodou byly roztoky vychlazeny a potom teprve přelity do polyethylenových lahví. Dále ještě znovu následovalo přelévání roztoku, aby se zajistilo dobré promísění a tím konstantní koncentrace v celém objemu roztoku hydroxidu draselného.

2.5. Metodika provádění zkoušek

I. Zjišťování závislosti korozního úbytku K /g.cm²/ na čase τ /hod./ nízkouhlíkové oceli v roztoku hydroxidu draselného.

Zvolené podmínky pokusu	
Teplota	$140^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$
Koncentrace	50% /c = 13,46 mol.l ⁻¹ /KOH
Doba pokusu	/1,2,4,8,12 hod./
Průtok dusíku	0,3 ÷ 0,4 l/min.

Při pokusech byly použity vzorky kruhového průřezu / $\phi \sim 25$ mm, tloušťka $t = 2$ mm/, plocha vzorku se pohybovala kolem 10,8 cm².

V každém vzorku byl vyvrtán otvor, aby bylo umožněno zachycení vzorku na teflonový závěs. Pro přehlednost byly ještě vzorky očíslovány.

Chemické složení materiálu vzorků		
C	0,07	%
Mn	0,23	%
Si	0,10	%
P	0,023	%
S	0,018	%

Materiál byl normalizačně žhán. Struktura materiálu vzorku je zachycena na fotografii č. 1.



Nital;
zvětšeno 200x

Ke každé zvolené době se prováděly tři pokusy, potom následovalo určení korozního úbytku K /g.cm⁻²/ a ze zjištěných výsledků byl stanoven aritmetický průměr. Nakonec byl ještě vypočten variační koeficient V /%/.

II. Zkoušky s přísadkou dvojmocného železa
ve formě síranu železnatého do roztoku.

Zvolené podmínky pokusu		
Teplota	$140^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$	
Koncentrace	$50\% / c = 13,46 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KOH}$	
Průtok dusíku	$0,3 \div 0,4 \text{ l/min.}$	
Doba pokusu	2 hodiny	
Fiktivní doba pokusu [hod]	Přísada $\text{FeSO}_4^{\cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ /g/	Odpovídající množství Fe/g/
6	0,2014	0,0405
10	0,3240	0,0651

Těmito zkouškami bylo sledováno ověření předpokladu, zda přídavek dvojmocného železa do roztoku má stejný vliv jako samovolný růst koncentrace rozpuštěného železa, k němuž dochází v průběhu času.

Přídavky odpovídaly koncentracím Fe^{II} , kterých se dosáhne po 4 a 8 hodinách koroze za daných podmínek. Připočteme-li k těmto koncentracím ještě dosažené korozní úbytky, můžeme pak výsledné koncentrace železnatanu vyčíslit tkzv. fiktivní doby zkoušek, které vlastně odpovídají sumárnímu obsahu Fe rozpuštěného v roztoku. Váhové množství síranu železnatého a odpovídající množství železa je pro příslušné časy uvedeno v tabulce č. 2.

Postup práce při měření:

Po vyhřátí na 140°C se do roztoku hydroxidu draselného přidalo příslušné množství tuhého síranu železnatého. Pak se reakční nádoba uzavřela a roztok se 1/2 hodiny promíchával probubláváním dusíku, aby došlo k dokonalému rozpuštění. Bylo zjištěno, že k úplnému rozpuštění přísady došlo již po několika minutách. Po této době se teprve vzorek umístil do reakční nádoby a od tohoto okamžiku byla měřena doba experimentu. Další postup práce je srovnatelný s již dříve uvedeným postupem.

III. Zjišťování závislosti rychlosti koroze
 $r_{\text{kor}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{hod}^{-1}$ / nízkouglikové oceli
na koncentraci $\text{C}/\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ / hydroxidu dra-
selného.

Zvolené podmínky pokusu	
Teplota	$100^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$
Koncentrace	$c/c = 1,94, 3,043, 4,23, 6,87, 9,95, 13,46, 17,78 \text{ mol.l}^{-1}$
Doba pokusu	2 hodiny
Průtok dusíku	$0,3 \div 0,4 \text{ l/min.}$

Postup práce při měření, příprava vzorků a roztoků byla již uvedena v kapitole 2.3, 2.4.

Pro jednotlivé koncentrace byly provedeny tři pokusy. Korozní úbytky stanovené váhově byly propočteny na rychlost koroze $r_{\text{kor}}/\text{g.cm}^2.\text{hod}^{-1}$. Tyto jednotky rychlosti koroze jsou výhodné z toho důvodu, že v případě železa velmi přibližně odpovídají údajům o rychlosti koroze získaným elektrochemickým měřením, tj. korozní proudové hustotě v A.cm^2 . Ze zjištěných výsledků korozní rychlosti r_{kor} byl pak určen aritmetický průměr a stanoven variační koeficient $V \text{ } \%$.

2.6. Stanovení chyby měření.

Naměřené hodnoty korozního úbytku K nebo korozní rychlosti r_{kor} vykazují určitou variabilitu. Nejvhodnější mírou variability je rozptyl a z něho odvozená směrodatná odchylka, případně variační koeficient /relativní chyba měření/. Rozptyl S^2 je definován:

$$S = \frac{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}{n - 1},$$

kde n - počet měření
 x - naměřená hodnota

Směrodatná odchylka je odmocnina z rozptylu:

$$S = \sqrt{\frac{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}{n / n-1 /}} ;$$

tato směrodatná odchylka udává velikost chyby, které jsem se dopustila při jednotlivých měřeních.

Variační koeficient V:

směrodatná odchylka, vyjádřena relativně jako % aritmetického průměru naměřených hodnot tj. jako relativní chyba se nazývá variační koeficient V.

$$V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \text{‰},$$

kde S - směrodatná odchylka
 $\bar{x}$ - průměrná hodnota měření.

Zjištěné hodnoty variačního koeficientu V jsou v jednotlivých tabulkách /č. 1,2,3./ u příslušných měření.

2.7. Dosažené výsledky a diskuse.

ad I. Naměřené výsledky pro zjišťování závislosti korozního úbytku K na čase τ jsou shrnuty v tabulce č. 1. Grafická závislost $K = f / \tau$ je v grafu č. 1.

Jak vyplývá z grafu, je závislost koroze na čase možno obecně vyjádřit křivkou. Tuto křivku lze nahradit dvěma přímkami, z nichž první v úseku od 0 do 4 hodin je možno vyjádřit empirickou rovnicí :

$$K = 9,25 \cdot 10^4 \cdot \tau \quad \text{/g.cm}^2\text{/}$$

po této době dochází zřejmě k poklesu korozního napadení v časovém intervalu od 4 do 12 hod. Časový průběh korozního úbytku lze vyjádřit opět přímkou:

$$K = /5,80 \tau + 14/ \cdot 10^4 \quad /g.cm^2/.$$

Pro dokonalejší objasnění průběhu závislosti $K = f/\tau$ / by bylo nutné provést ještě několik měření v oblasti 6 a 8 hodin. Platnost těchto vztahů je omezena uvedenými zkušebními podmínkami.

Diskuse výsledků:

Jak ukazují výsledky zkoušek s přísadou síranu železnatého do roztoku /ad II./, není možno pokles koroze v časovém intervalu od 4 do 12 hodin objasnit nahromaděním kapalných korozních zplodin v roztoku /graf č. 1/, /tabulka č.2/. Dá se předpokládat, že v průběhu zkoušky dochází ke změně stavu povrchu vzorku, která je příčinou snižování korozního napadení resp. rychlosti koroze v průběhu času. Změna povrchu vzorku je pravděpodobně vyvolána jeho sníženou reaktivností, která je důsledkem vylučování magnetitu $/Fe_3O_4/$, čímž dochází patrně ke zmenšování efektivního povrchu vzorku, na němž probíhá některá z obou elektrodových reakcí.

Podle U.R.Evanse /10/ má pochod vylučování magnetitu při korozi v silně alkalických roztocích nízkou krystalizační schopnost a poměrně vysokou lineární rychlost růstu krystalů, takže se tvoří poměrně málo velkých krystalů, které prakticky nezamezují přístupu roztoku ke korodovanému povrchu kovu.

Tabulka naměřených hodnot korozního úbytku
v závislosti na čase τ , při $c = 50\%$, $t = 140^{\circ}\text{C}$.

číslo vzorku	délka pokusu τ /hod./	plocha vzorku F /cm ² /	váha před koroze G_1 /g/	váha po koroze G_2 /g/	$G_1 - G_2$; Δ_{kor} /g/
1	1	10,94	7,1780	7,1680	0,0109
2	1	10,85	7,1324	7,1206	0,0118
3	1	10,94	7,1632	7,1528	0,0104
4	2	10,85	7,1414	7,1225	0,0189
5	2	10,85	7,1795	7,1582	0,0213
6	2	10,94	7,1754	7,1532	0,0222
7	4	10,94	7,2037	7,1616	0,0421
8	4	10,85	7,2075	7,1696	0,0379
9	4	10,85	7,1554	7,1140	0,0414
10	8	10,94	7,1621	7,0982	0,0649
11	8	10,85	7,1725	7,0910	0,0815
17	8	10,94	7,1623	7,0965	0,0658
18	12	10,94	7,1473	7,0654	0,0819
20	12	10,85	7,1714	7,0696	0,1018

Tabulka naměřených hodnot korozního úbytku
v závislosti na čase τ , při $c=50\%$, $t=140^\circ\text{C}$.

číslo vzorku	$G_1 - G_2$ Δ_{kor} /g	korozní úbytek $K \cdot 10^4$ /g.cm ² .hod	aritme- tický průměr	směro- datná odchyl- ka $S \cdot 10^4$	variační koefici- ent v %/
1	0,0104	9,15			
2	0,0118	10,8	9,81	0,11	1,16
3	0,0104	9,5			
4	0,0189	17,0			
5	0,0213	19,5	18,93	0,25	1,36
9	0,0222	20,1			
7	0,0421	38,4			
8	0,0379	34,9	37,15	2,12	5,4
6	0,0414	38,2			
10	0,0649	59,3			
11	0,0815	59,7	59,7	0,12	0,21
17	0,0658	60,1			
18	0,0819	74,8			
20	0,1018	92,9	83,55	15,5	18,4

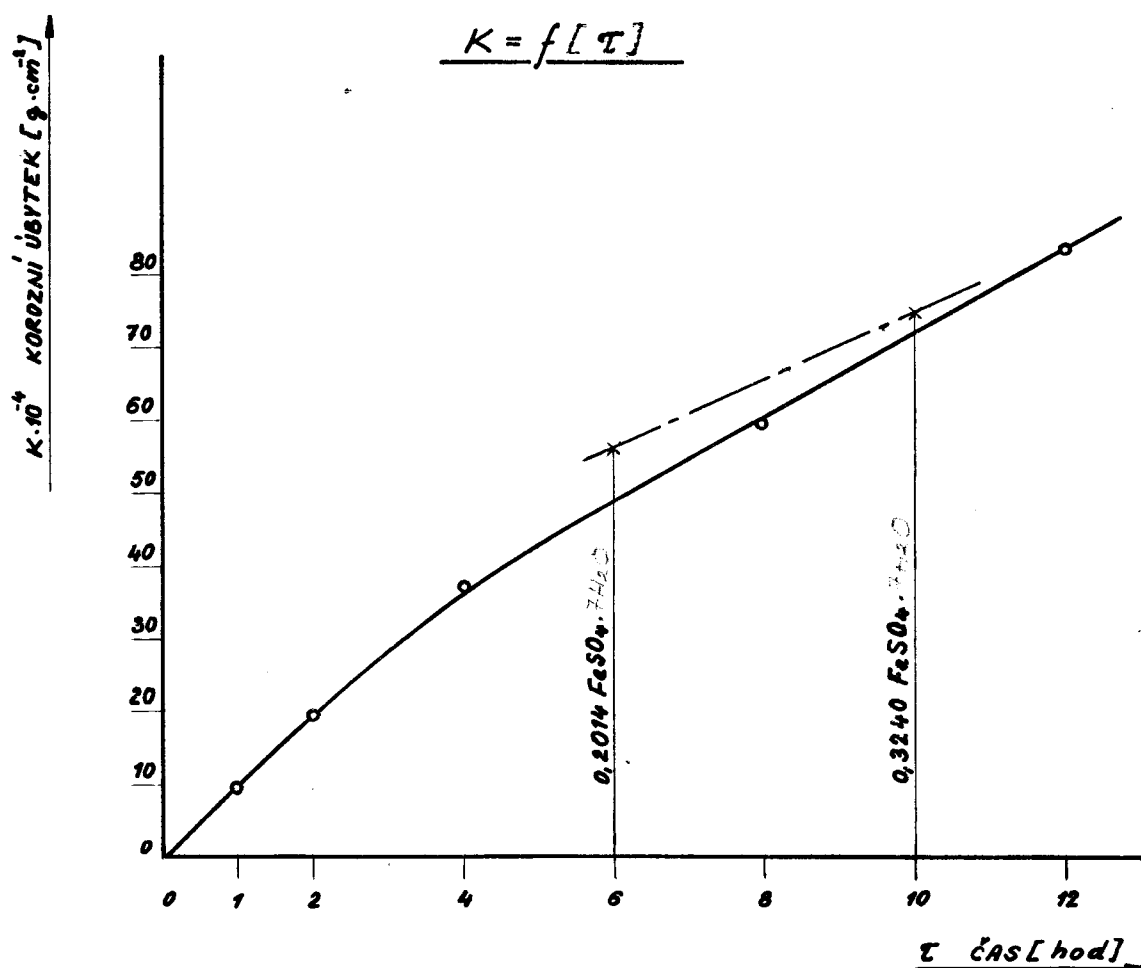
VŠST LIBEREC
Fakulta strojní
DP - STU 600

Studie kinetiky koroze
nizkouglikové oceli

DP - strana 36
30. října 1967
Marie Stráková

graf č. 1

měřítko: $\cdot 10^{-2}$
 $K \cdot 10^{-2} / \text{g} \cdot \text{cm}^2 = 1 \text{ mm} /$
 $\tau / \text{hod.} = 10 \text{ mm} /$



• Experimentální hodnoty pro
závislost $K = f(\tau)$

x Experimentální hodnoty pro
závislost $K = f(\tau)$ s přísadou FeSO₄

Zdá se však, a výsledky pokusů to potvrzují, že po delší době přece jen dochází k určitému blokování povrchu vyloučenými krystaly magnetitu. Schopnost roztoku rozrušovat magnetit zřejmě klesá s roztoucím obsahem kapalných korozních zplodin jako je např. železnatan.

Pro závislost korozního úbytku K na čase τ byla ještě u použitých vzorků sledována drsnost povrchu a porovnána s drsností povrchu vzorku před korozi. Z grafu č. 2 vyplývá, že v závislosti hodnoty střední aritmetické drsnosti R_a na čase τ dochází od 2 do 4 hodin k prudkému růstu R_a , kdežto po této době roste hodnota R_a pomaleji.

Je zajímavé, že tato závislost přibližně odpovídá závislosti korozního úbytku K na čase τ , u níž po 4 hodinách dochází také k pomalejšímu růstu korozního úbytku. Naměřené hodnoty R_a jsou uvedeny v tabulce č. 3.

ad III. Pro zjišťování závislosti rychlosti koroze r_{kor} na koncentraci c jsou naměřené výsledky shrnuty v tabulce č. 4. Grafická závislost $r_{kor} = f / c_{KOH}$ je zachycena v grafu č. 3. V tomto grafu je též uvedena závislost pro experimentální data naměřená W.W.Stenderem a spolupracovníky /7/.

Z korozního diagramu je patrné, že závislost $r_{kor} = f / c_{KOH}$ je lineární a má shodný sklon v obou případech. Pro zjištěné výsledky se může závislost rychlosti koroze $r_{kor} / g \cdot cm^{-2} \cdot hod^{-1}$ na koncentraci $c_{KOH} / mol \cdot l^{-1}$ přibližně vyjádřit ve formě jednoduché empirické rovnice:

$$r_{kor} = [0,3 + /c - 4,23/4] \cdot 10^5 \quad /g \cdot cm^{-2} \cdot hod^{-1}/$$

Naměřené hodnoty
 pro zjišťování závislosti $K = f/\tau$ /
 s přidáním přísady FeSO_4 .

číslo vzorku	3	26	30	12
dobu pokusů /hod./	2	2	2	2
Relativní dobu pokusů /hod./	6	6	10	10
Přísada $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /g/	0,2014.	0,2014.	0,3240.	0,3240.
Odpovídající množství Fe /g/	0,0405	0,0405	0,0651	0,0651
Plocha vzorku / cm ² /	10,85	10,94	10,94	10,94
Korozní úbytek Δ_{kor} /g/	0,0188	0,0205	0,0165	0,0168
Korozní úbytek $\Delta_{\text{kor}}^{\text{Fe}}$ /g/	0,0593	0,0610	0,0816	0,0819
Korozní úbytek $K_{\text{kor}} \cdot 10^4$ /h · cm ⁻² /	54,6	55,7	74,5	74,8
Aritmetický průměr		55,15		74,75

Naměřené hodnoty
 pro zjišťování závislosti drsnosti
 povrchu na čase.

číslo vzorku	délka pokusu [hod]	Střední aritmet. drsnost Ra μ	Aritmet. průměr
27	0	0,40	0,40
1	1	0,40	
2	1	0,42	0,40
3	1	0,40	
4	2	0,54	
5	2	0,45	0,513
9	2	0,55	
7	4	1,25	
8	4	1,20	1,225
10	8	1,35	
17	8	1,30	1,325
18	12	1,25	
20	12	1,55	1,40
26	2 /6/	0,50	0,50

VŠST LIBEREC
Fakulta strojní
DP - STU 600

Studie kinetiky koroze
nizkouglikové oceli

DI - strana 40

30. října 1967

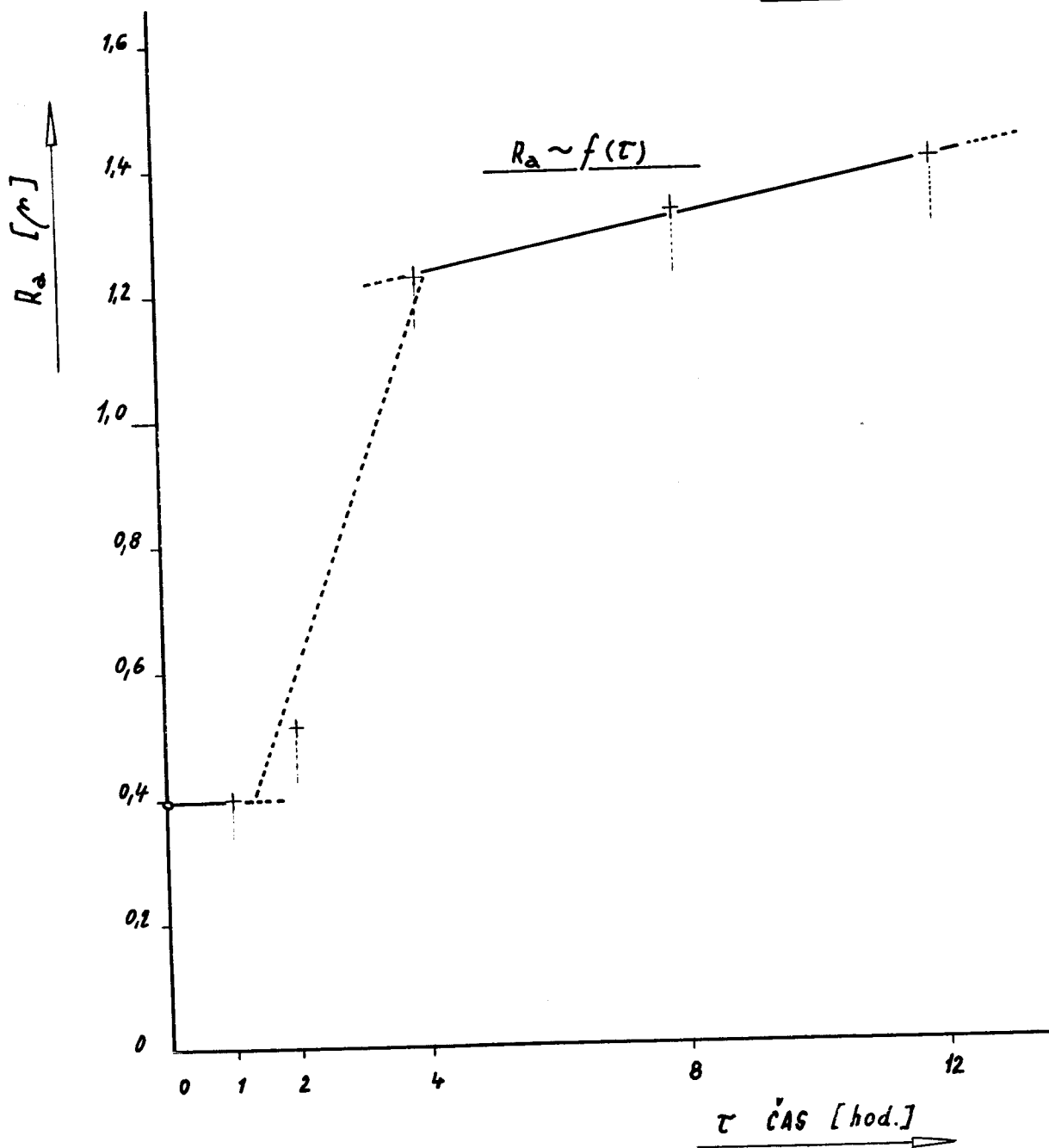
Marie Straková

graf č. 2

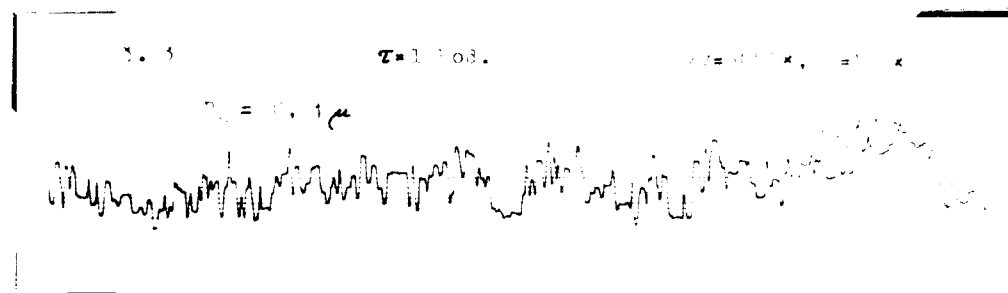
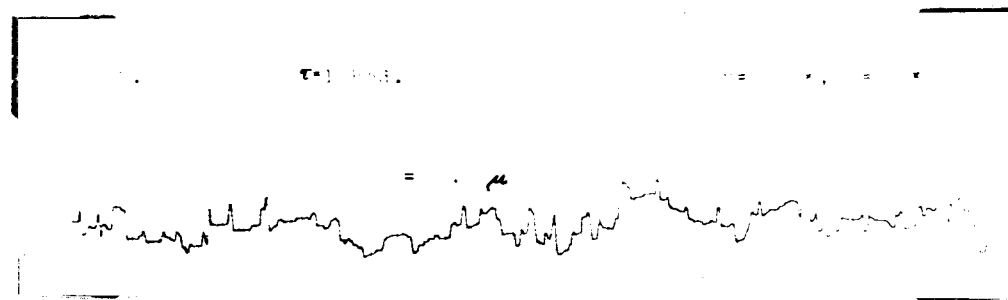
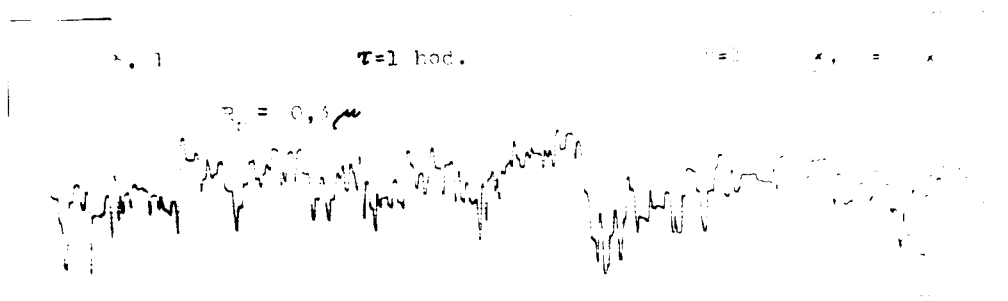
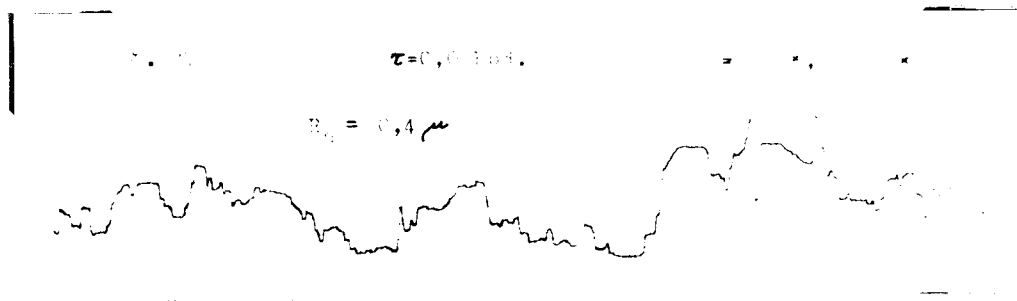
měřítka:

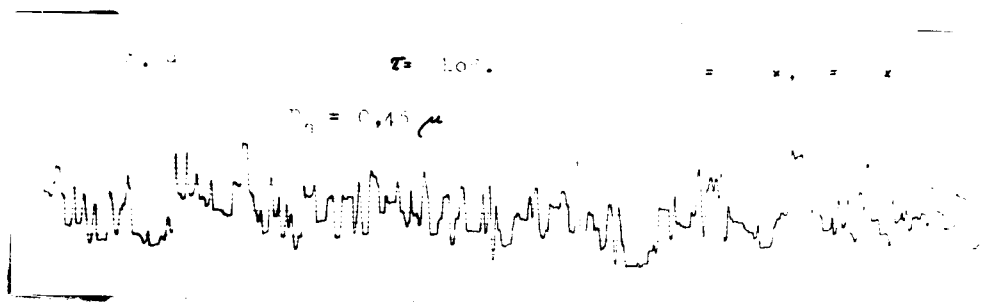
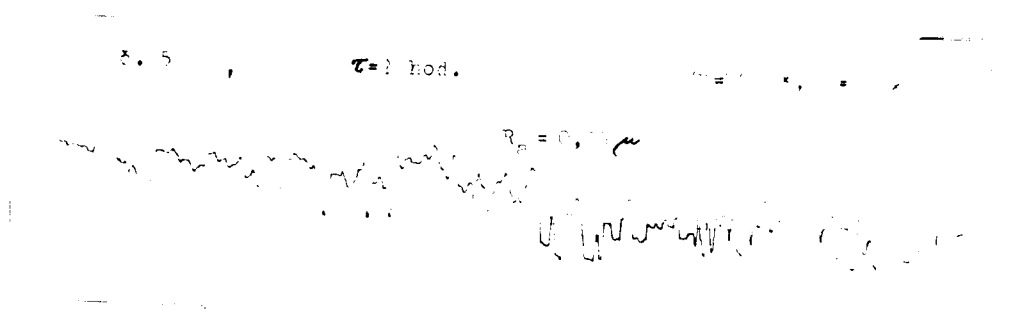
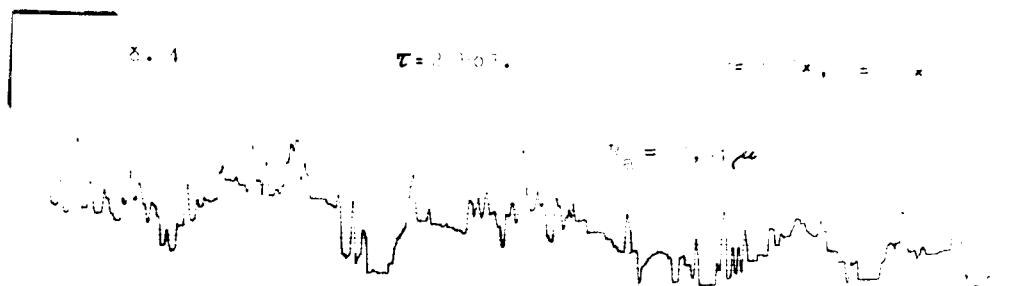
1 hod = 10 mm

0,1 μ = 10 mm



Soubor snímků naměřené střední arit-
metické drsnosti R_a .



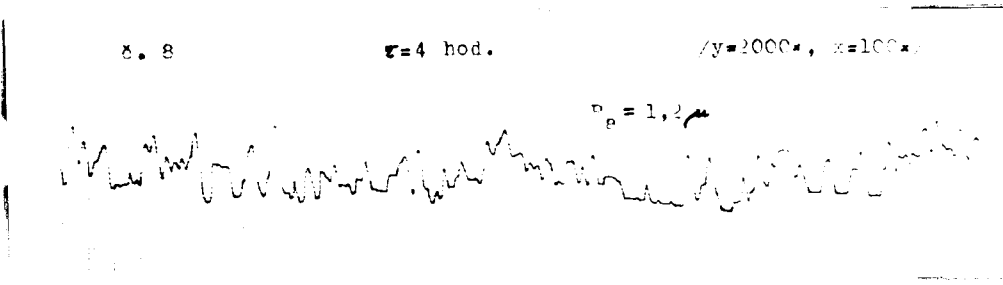


č. 8

$\tau = 4$ hod.

$y = 2000 \times, x = 100 \times$

$R_p = 1,2 \mu$

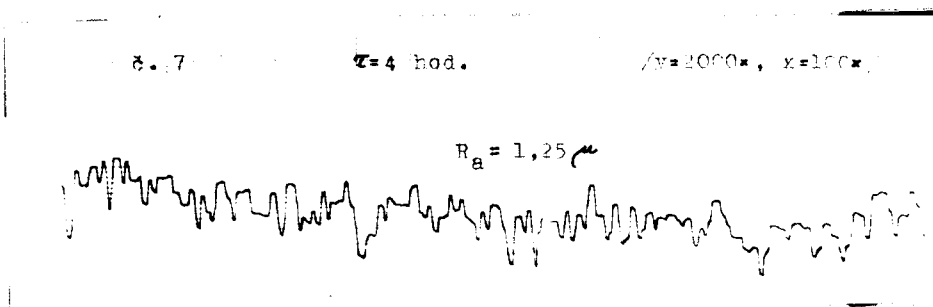


č. 7

$\tau = 4$ hod.

$y = 2000 \times, x = 100 \times$

$R_a = 1,25 \mu$

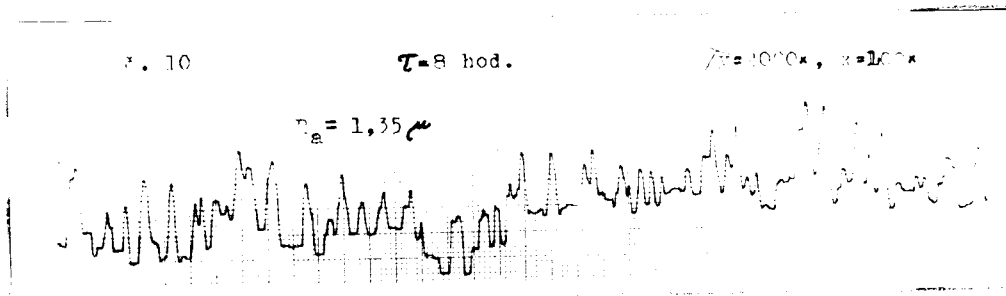


č. 10

$\tau = 8$ hod.

$y = 1000 \times, x = 100 \times$

$R_a = 1,35 \mu$

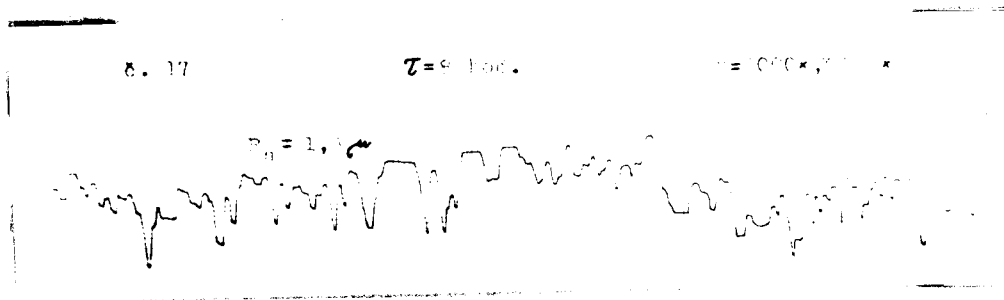


č. 17

$\tau = 8$ hod.

$y = 1000 \times, x = 100 \times$

$R_a = 1,1 \mu$



VŠST LIBEREC
fakulta strojní
DP - STU 600

Studie kinetiky koroze
nizkouglikové oceli.

DP-strana 44

30. října 1967

Marie Straková

č. 18

$\tau = 12$ hod.

$y = 1000 \times, x = 100 \times$

$R_a = 1,2 \mu$

č. 20

$\tau = 12$ hod.

$y = 2000 \times, x = 100 \times$

$R_a = 1,55 \mu$

č. 16

$\tau = 12$ hod.

$y = 1000 \times, x = 100 \times$

$R_a = 0,8 \mu$

Platnost tohoto vztahu je opět omezena na zkušební podmínky tj. materiál, teplotu roztoku t , a obor koncentrací c_{KOH} . Z experimentálních dat uvedených autorů lze stejně odvodit empirický vztah:

$$r_{\text{kor}} = [8,7 + [c - 10] \cdot 0,89] \cdot 10^5 \text{ /g.cm}^2\text{.hod}^1\text{/}$$

vyšší rychlost, která byla naměřena ^{v našem případě} $\Delta_{\text{kor}} = 6 \cdot 10^5$ g.cm².hod¹/ lze vysvětlit především vlivem promíchávání roztoku hydroxidu draselného dusíkem, které je příčinou rychlejšího transportu korozních zplodin /FeO₂²⁻/ od povrchu vzorku do nitra roztoku. Tyto zplodiny pravděpodobně ovlivňují stav povrchu vzorku, který pak má vliv na rychlost koroze.

Diskuse výsledků:

Z naměřených výsledků vyplývá, že v oblasti koncentrací 10 - 20 % KOH nastává při dané teplotě a ostatních podmínkách pokusu přechod materiálu z oblasti pasivního stavu do oblasti aktivního stavu, tj. postupně rostoucí rozpouštění ochranné pasivní vrstvy, tvořené pravděpodobně kysličníky železa.

V průběhu tohoto korozního děje musí také docházet k posuvu korozního potenciálu do oblasti zápornějších hodnot.

Tabulka naměřených hodnot závislosti rychlosti koroze na koncentraci KOH.

číslo vzorku	konden- traci c /vážn. %/	konden- traci c /mol. l ⁻¹ /	plocha vzorku [cm ²]	váha před korozí G ₁ /g/	váha po korozi G ₂ /g/
32	10,0	1,94	10,85	7,4244	7,4240
33	10,0	1,94	10,85	7,3443	7,3437
21	15,0	3,043	10,95	7,1390	7,1380
16	15,0	3,043	10,94	7,1378	7,1368
15	15,0	3,043	10,94	7,1574	7,1566
20	20,0	4,23	10,85	7,4268	7,4246
27	20,0	4,23	10,85	7,3515	7,3494
12	20,0	4,23	10,85	7,3412	7,3250
34	30,0	6,87	10,94	7,4142	7,3942
31	30,0	6,87	10,94	7,4533	7,4518
8	30,0	6,87	10,85	7,3487	7,3475
30	40,0	9,95	10,94	7,4436	7,4406
9	40,0	9,95	10,85	7,3226	7,3210
18	40,0	9,95	10,70	7,3760	7,3605
23	50,0	13,46	10,85	7,3762	7,3725
24	50,0	13,46	10,94	7,4074	7,4032
21	50,0	13,46	10,85	7,4286	7,4267
24	60,0	17,78	10,85	7,1353	7,1233
22	60,0	17,78	10,94	7,1664	7,1638

90210
90211
90212
90213
90214
90215
90216
90217
90218
90219
90220
90221
90222
90223
90224
90225
90226
90227
90228
90229
90230
90231
90232
90233
90234
90235
90236
90237
90238
90239
90240
90241
90242
90243
90244
90245
90246
90247
90248
90249
90250
90251
90252
90253
90254
90255
90256
90257
90258
90259
90260
90261
90262
90263
90264
90265
90266
90267
90268
90269
90270
90271
90272
90273
90274
90275
90276
90277
90278
90279
90280
90281
90282
90283
90284
90285
90286
90287
90288
90289
90290
90291
90292
90293
90294
90295
90296
90297
90298
90299
90300

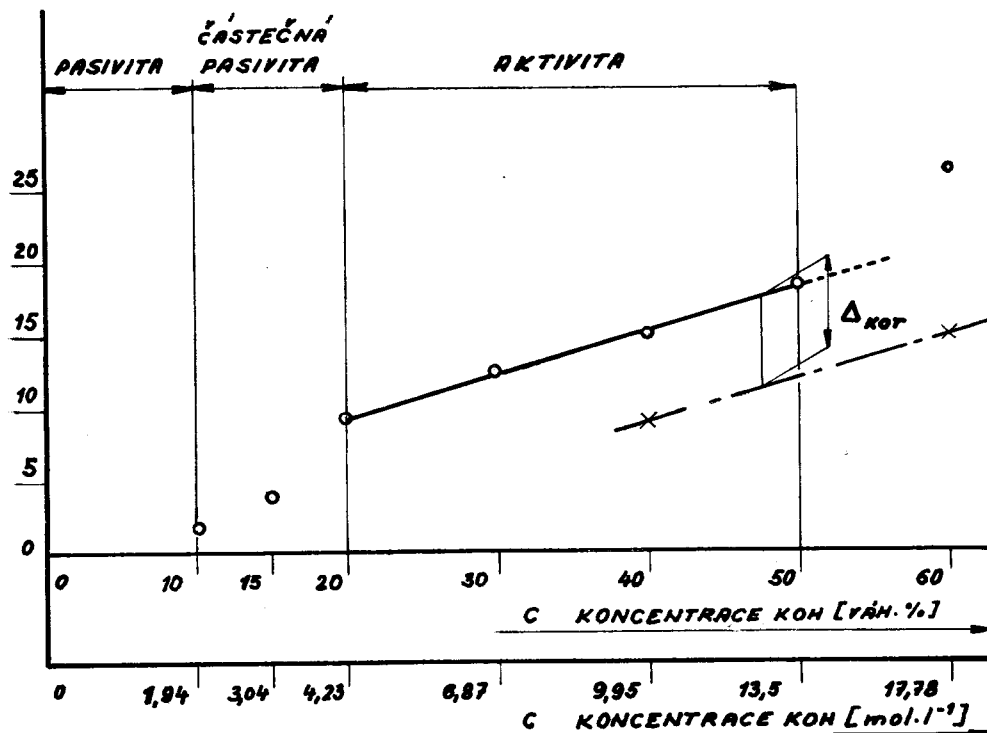
Tabulka naměřených hodnot závislosti
 rychlosti koroze na koncentraci KOH.

číslo vzorku	$C_1 - C_2$ Δ_{kar}	rychlost koroze v_{kor} střed / $E \cdot cm^2 \cdot hod^{-1}$ /	aritmet. průměr	směrodat. chyba - $s \cdot 10^{-5}$	variační koeffi- cient $v \%$
32	0,0004	$1,8 \cdot 10^5$			
33	0,0006	$2,8 \cdot 10^5$	$2,30 \cdot 10^5$	0,11	9,64
21	0,0010	$4,7 \cdot 10^5$	$4,25 \cdot 10^5$		
16	0,0010	$4,7 \cdot 10^5$		0,16	3,60
15	0,0030	$3,65 \cdot 10^5$			
20	0,0022	$10,1 \cdot 10^5$			
27	0,0019	$9,6 \cdot 10^5$	$9,3 \cdot 10^5$	0,14	1,96
12	0,0262	$8,2 \cdot 10^5$			
34	0,0200	$13,2 \cdot 10^5$			
31	0,0015	$13,3 \cdot 10^5$	$12,5 \cdot 10^5$	0,12	1,08
8	0,0012	$11,1 \cdot 10^5$			
30	0,0030	$13,7 \cdot 10^5$			
9	0,0016	$14,7 \cdot 10^5$	$14,6 \cdot 10^5$	0,12	1,00
15	0,0155	$15,4 \cdot 10^5$			
23	0,0037	$17,5 \cdot 10^5$			
44	0,0042	$19,2 \cdot 10^5$	$18,0 \cdot 10^5$	0,12	1,08
21	0,0019	$17,4 \cdot 10^5$			
24	0,0120	$27,6 \cdot 10^5$			
22	0,0026	$27,5 \cdot 10^5$	$26,1 \cdot 10^5$	2,24	0,85

měřítka:
 $r_k \cdot 10^5 / \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{hod}^{-1} = 2 \text{ mm} /$
 $C / \text{v} \cdot \text{h} \cdot \% = 20 \text{ mm} /$

$$r_k = f(C_{\text{KOH}})$$

$r_k \cdot 10^5$ RYCHLOST KOROZE [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{hod}^{-1}$]



○ VLASTNÍ EXPERIMENTÁLNÍ HODNOTY

× V.V. STENDER A SPOLUPRACOVNÍCI

3. S t r u č n é z á v ě r y.

Ve studijní části jsou shrnuty výsledky studie literárních pramenů o korozi kovů, zejména však o mechanismu koroze železa a oceli v koncentrovaných roztocích alkalických hydroxidů. I když tento typ koroze má elektrochemický mechanismus, neboť probíhá v roztoku s iontovou vodivostí, je možno ke zkoumání použít metod a prostředků běžné chemické kinetiky a výsledky interpretovat jako funkci proměnných chemické kinetiky, jako je čas, teplota a koncentrace korozně aktivních složek roztoku. Byly též prostudovány některé práce podobného zaměření, které jsou věnovány korozi kovů v roztocích kyselin.

1. Byla zkoumána závislost korozního úbytku K na čase τ nizkouglikové oceli v roztoku hydroxidu draselného při 140°C a koncentraci $c = 50\%$, dobách pokusů 1, 2, 4, 8, 12 hod.
2. Bylo zjištěno, že závislost $K = f / \tau$ lze obecně vyjádřit křivkou. Tuto křivku je možno nahradit dvěma přímkami, pro něž byly stanoveny empirické vztahy.
3. Zkoušky s přísadou síranu železnatého ukázaly, že tohoto způsobu nelze použít pro ověření zjištěných bodů křivky závislosti korozního úbytku K na čase τ .
4. Při vyhodnocování výsledků měření drsnosti povrchu vzorku bylo zjištěno, že hodnoty drsnosti rostou s časem.

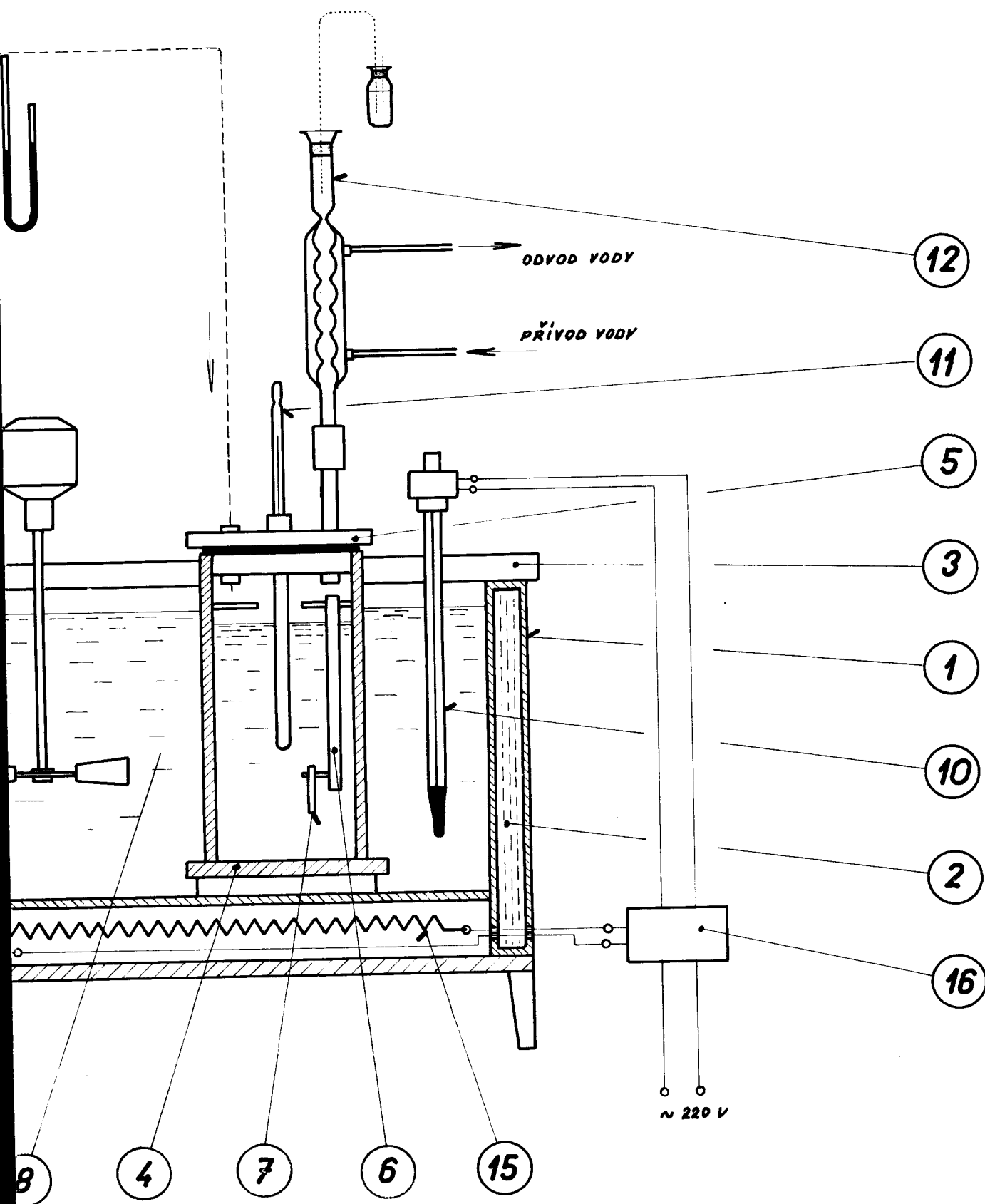
5. Byla zkoumána závislost rychlosti koroze r_{kor} nizkouglikové oceli na koncentraci roztoku α hydroxidu draselného při 100°C v oblasti koncentrací $10 \div 60 \%$.
6. Bylo zjištěno, že v oblasti koncentrací $20 - 50 \%$ KOH vzrůstá rychlost koroze lineárně s růstem koncentrace. Závislost byla přibližně vyjádřena empirickou rovnicí a porovnána s přístupnými publikovanými daty.
7. V oblasti koncentrací $10 - 20 \%$ KOH dochází pravděpodobně k porušení vrstvy kysličníků, které jsou příčinou pasivity.

Seznam použité literatury:

1. BARTONÍČEK R. a kol.: Koroze a protikorozní ochrana kovů, Praha 1966, Academia.
2. ROMANOV V.V.: Metody issledovanija korozii metallov, Moskva 1965, Izd. Metalurgija
3. TOMAŠOV, N.D. a spol.: Laboratornye raboty po korozii i zaščite metallov, Moskva 1961, Izd. Metalurgizdat.
4. ŠPŘÍČEK K. a spol.: Chemické listy 52 /1958/, 1212.
5. OWE BERG, T.G. ;J.de Chim.Phys. 51 /1954/, 141.
6. BALEZIN, S.A. - KRASOVICKAJA, T.I.; Žur. prikl. chim. 24 /1951/, 127.
7. STENDER, W.W. - ARTAMONOV, B.P. - BOGOCJAVLENSKY, V.K.J.; Transactions of the Faraday Society 72 /1937/, 389.
8. VOJTĚCH JAREŠ: Metalografie neželezných kovů Praha 1955, *Nakl. ČSAV.*
9. PLUHAŘ, KORITTA: Strojírenské materiály, Praha 1966, SNTL.
10. EVANS, U.R.: The Corrosion and Oxidation of Metals s. 416. London 1960, E.Arnold.
/ Nebo ruský překlad Korrozia i ťokislenie metallov /.
11. BOŠEK J.: Soukromé sdělení, přednášky.
12. GRUBE, G.- GMELIN, H.: Zeitschrift für Elektrochemie 26 /1920/ 459.
13. LOSEV, V.V. - KABANOV, B.N.: Žurnal fizičeskoj chimii. I. 28 /1954/ 824
II. 28 /1954/ 925 .

Legenda ke schématu zkušební aparatury.

1. Olejový termostat
2. Isolace
3. Víko termostatu
4. Ocelová nádoba s korozním prostředím
5. Víko korozní nádoby
6. Teflonový závěs
7. Zkušební vzorek
8. Olej
9. Míchadlo
10. Kontaktní teploměr
11. Desetinný teploměr
12. Chladič
13. Průtokoměr
14. Čistění dusíku
15. Topná spirála
16. Relé
17. Ocelová láhev s N_2



SCHEMA ZKUŠEBNÍ APARATURY

VYST LIPEREC
 fakulta strojni
 DE - STU 600

Studie kinetiky koroze nizkolegované oceli

PŘÍLOHA č. 1

30. října 1967

Marie Straková

