

Vysoká škola: strojní a text. Liberec

Katedra: technologie a nauky o materiálu

Fakulta: strojní

Školní rok: 1971/72

DIPLOMOVÝ ÚKOL

pro Helenu V Y D R Á Ř O V Ů U

odbor strojírenská technologie

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

Název tématu: Zkoumání korozního a elektrochemického chování čistých

druhů železa a uhlíkové oceli v 50 % ním roztoku KOH
při 80°C

Pokyny pro vypracování:

1. Příprava vzorků pro ponorové korozní zkoušky a elektrod pro elektrochemické měření. Sestavení měřícího zařízení pro galvanostatickou polarizační metodu.
2. Vyšetření rychlosti koroze vzorků čistého železa (Fe-spektrálně čisté. Fe-Armko) a nízkouhlíkové ocele (ČSN 12010) v 50%ním roztoku KOH při $80^{\circ} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ponorovými zkouškami.
3. Vyšetření korozní proudové hustoty a korozního potenciálu pro dané materiály za stejných podmínek (jako u bodu 2) metodou galvanostatickou přímou; dle časových možností zjistěte tyto hodnoty též pro oceli s vyšším obsahem C (ocel ČSN 12050 a ČSN 12090).
4. Komplexní zhodnocení a porovnání výsledků získaných oběma metodami; určete rozdíly v chování čistých druhů železa a ocelí

Autorské právo se řídí směrnicemi MŠK pro státní závěrečné zkoušky č. j. 31 727/62-III; 2 ze dne 13. července 1962 - Věstník MŠK a jil, spis č. 24 ze dne 31. 8. 1962 § 19 autorského zákona č. 113/53 Sb.

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ
Ústřední knihovna
LIBEREC I, STUDENTSKÁ 5

V 53/72
+

Rozsah grafických laboratorních prací: tabulky, diagramy, mikrofotografie

Rozsah průvodní zprávy: asi 40 stran textu

Seznam odborné literatury:

1. Bartoníček a kol: Koroze a protikorozi ochrana kovů. Praha 1966, Academia, nakl. ČSAV
2. Bartoň, K.-Smrček, K.: Metody zkoušení korozní odolnosti materiálů, Praha 1957, SNTL.
3. Romanov, V.V.: Metody issledovani ja korrozii metallov, Moskva 1965, Metalurgija.
4. Makrides, A.C.: Some electrochemical Methods in Corrosion Research. Corrosion 18, 338t-394t (1962).
5. Physikalisch-Chemische Methoden der Korrosionsprüfung str.33-41, Verlag Chemie Weinheim, 1969.
6. Píšek, F.-Jeníček, L.-Ryš, P.: Nauka o materiálu I., sv.2 (str.689-751), Praha 1968, Academia nakl. ČSAV

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jaroslav Bošek

Konzultanti: Ing. Zdeněk Tvrdek

Datum zahájení diplomové práce: 18.10.1971

Datum odevzdání diplomové práce: 7.7.1972



Václav Chaloupecký
Doc. Ing. Václav Chaloupecký CSc

vedoucí katedry

Frant. Kotšmíd
Prof. Ing. Dr. techn. Frant. Kotšmíd

děkan

Liberci

15.10.

71

v

dne

196

9

Obsah.

1. Úvod
2. Studijní část
 - 2.1. Definice koroze a její národohospodářský význam
 - 2.2. Rozdělení koroze podle mechanismu dějů
 - 2.3. Koroze v alkalických roztocích
 - 2.4. Význam rovnovážných elektroodových potenciálů
 - 2.5. Kinetika elektroodových dějů při korozi
 - 2.6. Vliv pH na korozi železa a uhlíkových ocelí
 - 2.7.1. Pasivita kovů
 - 2.7.2. Elektrochemická charakteristika přechodu do pasivního stavu
 - 2.7.3. Koroze v pasivním stavu
 - 2.8. Louhová křehkost
 - 2.9.1. Metodika provádění korozních zkoušek
 - 2.9.2. Zkoušky ponorové
 - 2.9.3. Zkoušky elektrochemické
3. Část experimentální
 - 3.1. Metoda ponorová za nedefinovaného pohybu
 - 3.1.1. Chemické složení materiálu vzorků
 - 3.1.2. Úprava vzorků
 - 3.1.3.1. Sestavení pokusné aparatury
 - 3.1.3.2. Pracovní postup uvedení měřicího zařízení do chodu
 - 3.1.3.3. Vyzkoušení měřicí aparatury
 - 3.1.3.4. Čištění a regulace průtoku dusíku
 - 3.1.3.5. Seznam použitého zařízení
 - 3.1.3.6. Schéma měřicí aparatury pro metodu ponorovou
 - 3.1.4.1. Teplota korozního prostředí
 - 3.1.4.2. Složení korozního prostředí
 - 3.1.5.1. Způsob výpočtu korozní proudové hustoty

- 3.1.5.2. Tabulky naměřených hodnot
 - 3.2. Metoda galvanostatické stacionární přímé
 - 3.2.1. Příprava elektrod
 - 3.2.2.1. Popis měřicí metody
 - 3.2.2.2. Sestavení pokusné aparatury
 - 3.2.2.3. Postup při polarizačním měření
 - 3.2.3.1. Seznam použitých součástí
 - 3.2.3.2. Schéma měřicí aparatury pro metodu galvanostatickou přímou
 - 3.2.4.1. Tabulky a grafické závislosti naměřených hodnot
 - 3.3. Zhodnocení výsledků
 - 3.3.1. Porovnání metody galvanostatické a ponorové
 - 3.3.2. Diskuse výsledků z dostupné literatury
 - 3.3.3. Závěr
- Použitá literatura

1. Úvod.

Tato práce patří do řady obdobných prací, které byly na katedře vypracovány v oboru kinetiky a mechanismu koroze v koncentrovaných roztocích alkalických hydroxydů.

Vypracování tématu bylo vyvoláno zejména důvodem, že koroze oceli a železa v alkalických roztocích je poměrně méně prozkoumána než koroze těchto materiálů v roztocích kyselých nebo přibližně neutrálních - / pH \approx 7 /. V praxi se obvykle předpokládá, že koroze uvedených materiálů v alkalických roztocích, zejména v roztocích alkalických hydroxydů, je zanedbatelná a vychází se z poměrné korozní odolnosti železa a jeho slitin v těchto prostředích. Tento závěr však není správný. Ve skutečnosti dochází v koncentrovaných roztocích alkalických hydroxydů, zejména při vyšších teplotách, k pozorovatelné korozi železa a jeho slitin, která má charakter koroze rovnoměrné, ale při výskytu vnitřních nebo vnějších pnutí materiálu může probíhat jako koroze strukturní / tzv. louhová křehkost /. Vzhledem k tomu, že s koncentrovanými roztoky alkalických hydroxydů se pracuje v různých odvětvích, je nepochybně důležité zabývat se i způsoby protikorozi ochrany zařízení, která přicházejí do styku s tímto prostředím. Jako příklad praktického použití koncentrovaných roztoků alkalických hydroxydů můžeme uvést elektrolitický rozklad vody, výrobu a koncentrování alkalických hydroxydů, čištění přesných odlitků ^{zbytků} od keramických forem, při odstraňování kotelního kamene z parních kotlů a podobně. V některých případech, zejména v průmyslu chemickém, nejde tolik o životnost příslušného zařízení, ale o znečištění vyráběného produktu zplodinami koroze.

Aplikování správného způsobu protikorozní ochrany předpokládá zevrubnou znalost kinetiky a mechanismu koroze železa a oceli. Bez těchto znalostí se nemůžeme obejít při volbě nejefektivnějšího a ekonomicky nejvýhodnějšího způsobu protikorozní ochrany.

Úkolem mé diplomové práce je jednak porovnávat rychlosti koroze čistých druhů železa a uhlíkových ocelí a za druhé srovnání dvou způsobů stanovení rychlosti koroze. K měření jsem použila běžné zkoušky ponorové s váhovým měřením korozních úbytků a metody elektrochemické, galvanické přímé, jejíž princip spočívá v měření korozních potenciálů ^{při vložení proudu}. Je důležité vědět, do jaké míry se liší výsledky získané ponorovou zkouškou v průběhu delšího časového období od výsledků získaných metodou elektrochemickou. Neméně důležitým úkolem této práce je stanovení průběhu polarizačních křivek a přibližných hodnot proudové hustoty vedoucí u různých materiálů k dosažení pasivního stavu. Tyto hodnoty jsou významné zejména pro anodickou ochranu korodujících zařízení.

Aby byl výrobek dokonalý, musí splňovat nejen všechny požadavky po stránce mechanické, technologické a funkční, ale musí také mít dostatečnou korozní odolnost v daném prostředí. Proto je nutné, aby se při zkoušení vlastností materiálu prováděly jak zkoušky mechanické tak i korozní, které jsou prozatím opomíjeny. Je to způsobeno nejen jejich časovou náročností, ale i obtížemi spojenými při zjišťování korozních faktorů které procesy ovlivňují.

VŠST Liberec - fakulta strojní	DIPLOMOVÁ PRÁCE	961 /72
Katedra technologie a nauky o materiálu	1972	List 5

2. Studijní část.

2. 1. Definice koroze a její národohospodářský význam.

Koroze je definována jako rozrušování materiálu vzájemným chemickým nebo elektrochemickým působením materiálu a prostředí, které je obklopuje. Vznik koroze má za následek nejrůznější technické i jiné důsledky, například hygienické a bezpečnostní.

Nejdůležitější je úbytek materiálu, který se projeví ve snížené pevnosti součásti. U strukturní koroze dochází k velkému porušení mechanických vlastností bez výrazného úbytku množství hmoty materiálu. Nejméně odolné proti korozi jsou kovy a jejich slitiny. Je to důsledek jejich termodynamické nestálosti.

Národohospodářské ztráty způsobené korozi jsou obrovské. Přímé ztráty se v našem národním hospodářství odhadují na několik miliard Kčs ročně. Jenom celkové náklady na výrobu a údržbu povlaků představují ročně 5 miliard Kčs. Jsou zhotovovány výrobním zařízením v celkové hodnotě cca 2 miliard Kčs. Výrobou povlaků a jejich údržbou se ročně zaměstnává přímým působením cca 50 000 lidí. Spotřeba prostředků pro povrchovou úpravu se pohybuje kolem 1,5 miliardy Kčs. /1./

Vedle těchto ztrát existují ztráty nepřímé, které se nedají přímo finančně vyjádřit, a mezi něž počítáme havarie v průmyslu, ztráty energie a surovin a ztráty na zahraničních trzích.

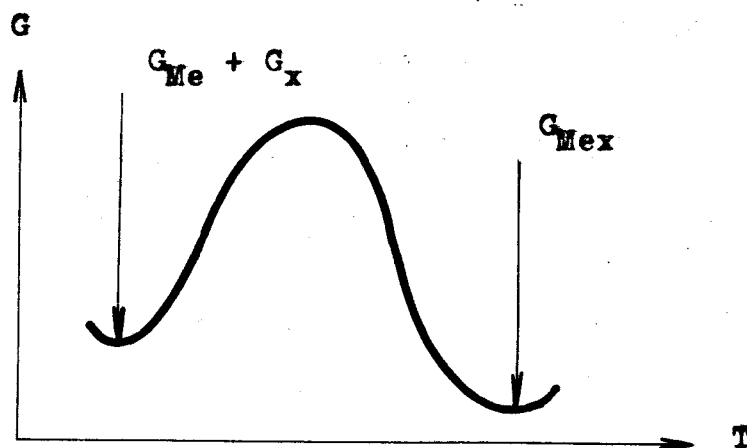
2. 2. Rozdělení koroze podle mechanismu dějů.

Podle mechanismu průběhu korozních dějů korozi rozdělujeme na chemickou a elektrochemickou. Ve většině případů v praxi je mechanismus korozních procesů elektrochemický. Vyznačuje se pohybem elektrických nábojů na vzdálenost delší než meziatomovou, a dále tím, že probíhá v několika aktech / děj anodický a katodický /, přičemž časový úsek mezi proběhnutím těchto aktů je delší než doba jejich průběhu. Jako příklad tohoto mechanismu lze uvést korozi v kapalinách s iontovou vodivostí, korozi v taveninách iontových sloučenin a vysokoteplotní korozi, pokud dochází k pohybu elektrických nábojů a ke vzniku elektrostatického pole.

Případů koroze s chemickým mechanismem je méně. Jsou omezeny na korozi v některých organických kapalinách postrádajících iontovou vodivost, na vysokoteplotní korozi, pokud dochází k sublimaci korozních zplodin a na některé případy koroze v roztavených kovech.

Anodická a katodická reakce mohou probíhat na stejném nebo rozlišném místě korodovaného povrchu. Rychlost obou reakcí není na všech místech stejná v důsledku nehomogenosti kovového materiálu a rozdílné koncentrace na rozhraní obou fází. V našem případě jde o elektrochemickou korozi, která se navenek projevuje také vznikem tuhých korozních zplodin, které vzikají sekundárními reakcemi primárních zplodin elektrodových dějů.

Základem pro studium a vysvětlení probíhajících dějů je chování tzv. galvanických článků. Hlavní příčinou vzniku a průběhu korozního procesu je přechod termodynamicky nestálého kovu v termodynamicky stálejší korozní produkty.

diagram č. 1. Energetický průběh elementární reakce

G.....volná entalpie

T.....reakční koordináta

G_{Me}volná entalpie kovu

G_xvolná entalpie prostředí

G_{Mex}volná entalpie korozního produktu

Průběh reakce probíhající mezi korodujícím kovem a prostředím můžeme vyjádřit rovnicí :

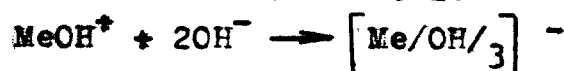
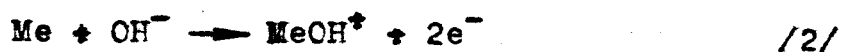


/1/

Současně musí být splněna nerovnost : $G_{Mex} < G_{Me} + G_x$

2. 3. Koroze v alkalických roztocích.

Korozní působení alkalických roztoků je závislé na možnosti vzniku rozpustných iontů $[\text{Me}/\text{OH}/x]^{y-}$. U kovů, které tvoří tyto rozpustné komplexy probíhá anodický děj pravděpodobně podle těchto schémat /2./:

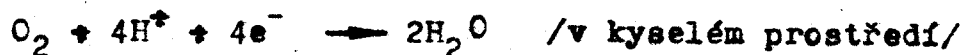
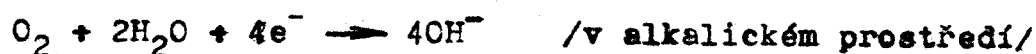


První reakce probíhá na povrchu kovu, ke druhé dochází uvnitř roztoku. Koroze probíhá buď s vodíkovou, kyslíkovou nebo smíšenou depolarizací. S vodíkovou depolarizací mohou korodovat pouze kovy, které mají elektrodový potenciál určený reakcí Me na $[\text{Me}/\text{OH}/x]^{y-}$ nižší než potenciál vodíkové elektrody v prostředí dané alkality.

Průběh vodíkové depolarizace popisují rovnice 4-5 :



Kyslíková depolarizace probíhá podle schémat 6-7 :



Pro rovnovážné elektrodové potenciály uvedených dějů platí podle Nernstova vztahu :

pro vodíkovou depolarizaci :

$$r\epsilon = r\epsilon^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

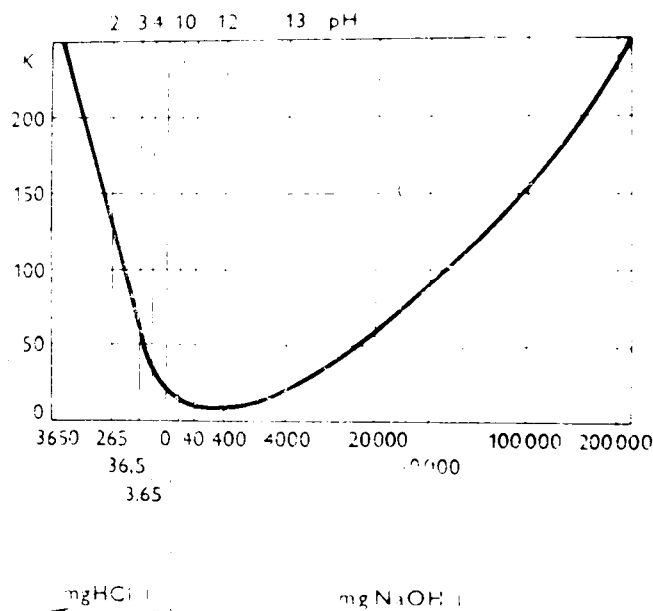
pro kyslíkovou polarizaci :

$$r\epsilon = r\epsilon^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{H_2O}^2 \cdot P_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$$

V praktických případech /za přístupu vzdušného kyslíku/ většina kovů, které mohou z alkalických roztoků uvolňovat vodík, koroduje se smíšenou depolarizací.

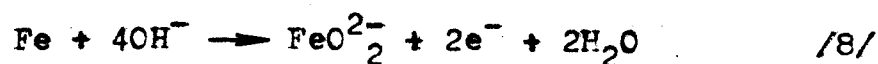
Železo se v alkalických prostředích za normální teploty pasivuje, a tím se rychlost koroze stává zanedbatelnou / pH \approx 12-13 /.

diagram č.2. Koroze oceli ve vodě při 310°C
závislost K - pH

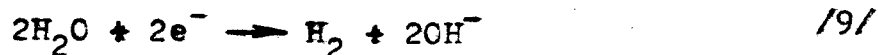


Při vyšších teplotách se při korozi železa tvoří rozpustné železnatany a železitan. Chování železa v alkalických roztocích bylo zkoumáno elektrochemickými metodami. Bylo zjištěno, že při reakci probíhají tyto hlavní elektroodové děje /2./ :

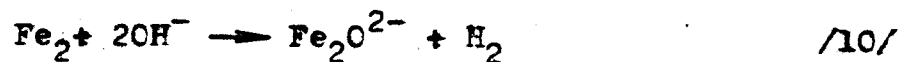
1./ anodická reakce - oxidace železa v železnatan:



2./ katodická redukce vody v plynný vodík a hydroxylové ionty:



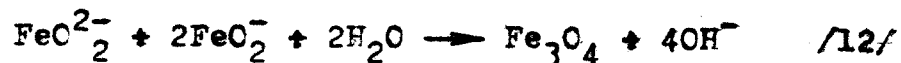
Sečtením obou reakcí dostáváme sumární proces probíhající při korozi železa v silně alkalických roztocích:



Mimo reakce /9/ probíhá v malé míře anodická oxidace železnatanu v železitan :



Může docházet i k chemické reakci železnatanu se železitanem, kterou vzniká tuhá fáze - kysličník železnanotoželezitý /magnetit/ :

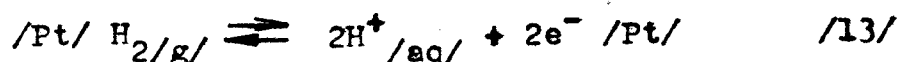


Ocelové součásti, které nejsou mechanicky namáhány, koroďují v louhových roztocích rovnoměrně. Můžeme předpokládat, že v roztocích bez vzdušného kyslíku je nejdůležitější reakce rozpouštění železa v železnatan a redukce vody v plynný vodík.

Z uvedených rovnic /8,9/ vyplývá, že celkový korozní efekt je výslednicí dvou individuálních elektrodoových dějů, které můžeme studovat samostatně. Na tento jev poprvé upozornili A.N.Frumkin v roce 1932 a C. Wagner a W. Traud v roce 1938. I když princip vyslovený těmito autory platí přesně pouze pro homogenní kovy, můžeme jej použít i pro studium koroze heterogenních kovů a slitin.

2. 4. Význam rovnovážných elektrodoových potenciálů.

Podstatou koroze kovů ve vodných roztocích jsou děje elektrodoové. Nejdůležitější charakteristikou elektrodoového děje je přenos nábojů elektricky nabitých fázovým rozhraním mezi kovem a roztokem. Termodynamickou rovnováhu elektrodoového děje vyjadřujeme pomocí rovnovážného elektrodoového potenciálu. Absolutní hodnoty elektrodoových potenciálů není možno zatím změřit ani vyčíslit. Proto byly zavedeny relativní elektrodoové potenciály. Za nulovou hladinu elektrodoových potenciálů je podle Nernsta považován potenciál standardní vodíkové elektrody, na níž probíhá tento proces:



Podle Nernstovy rovnice platí pro rovnovážný potenciál:

$$r\zeta = r\zeta^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

$r\zeta$rovnovážný potenciál

$r\zeta^\circ$standartní potenciál

R.....universální plynová konstanta, $R = 8,317 \text{ J.g.ekvivalent}^{-1}$

T.....teplota /°K/

a.....aktivita příslušných látek

z.....počet elektronů uvolněných /zabavených/ při reakci

F.....Faradayev náboj, $F = 96500 \text{ C.g.ekvivalent}^{-1}$

Je-li splněna podmínka $a_{\text{H}^+} = 1$

$a_{\text{H}_2} = 1$

pak platí:

$r\epsilon = r\epsilon^\circ$

Potenciál standardní vodíkové elektrody se podle konvence rovná nule při všech teplotách:

$$[r\epsilon_{\text{H}_2/\text{H}^+}]_T = 0$$

Standardní vodíková elektroda je představována hladkou platinou pokrytou elektrolyticky vyloučenou platinovou houbou, která je ponořena do roztoku kyseliny o jednotkové aktivitě vodíkových iontů a opachována ideálním plyným vodíkem o parciálním tlaku $P = 1 \text{ atm}$.

Rovnovážný potenciál elektrody je tedy definován jako rovnovážné napětí galvanického článku, který se skládá ze studované elektrody a standardní vodíkové elektrody. Je-li na studované elektrodě připojen záporný pól stejnosměrného proudu, je tato polarizována katodicky, při opačné polaritě je polarizována anodicky.

Z elektrochemického hlediska považujeme korodující kov za polyelektrodu, na které mohou současně probíhat dva nebo více elektrodoových procesů.

Změny volné entalpie v dílčích elektrodoových procesech můžeme vyjádřit ve formě rovnovážných elektrodoových potenciálů ve vodíkové stupnici:

$$r\epsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{\Delta G}{z_1 F}$$

$$r\epsilon_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -\frac{\Delta G}{z_2 F}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = z_1 F r\epsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} - z_2 F r\epsilon_{\text{H}_2/\text{H}^+}$$

$$\Delta G < 0$$

je-li $z_1 = z_2$

$F = \text{konstanta}$

$$r\epsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} - r\epsilon_{\text{H}_2/\text{H}^+} < 0$$

$$r\epsilon_A - r\epsilon_K < 0$$

$$r\epsilon_A < r\epsilon_K$$

Koroze je z hlediska termodynamického pravděpodobná, když rovnovážný potenciál anodického děje je zápornější než rovnovážný potenciál děje katodického. Ve skutečnosti je fázové rozhraní u homogenních kovů ekvipotenciální, u heterogeních kovů a slitin používaných v technické praxi je tato podmínka splněna pouze přibližně / existence lokálních článků/. Na fázovém rozhraní se ustaví hodnota elektrodového potenciálu, která se nerovná ani rovnovážnému potenciálu rozpouštění kovu, ani rovnovážnému potenciálu příslušné redox reakce, ale je kompromisem mezi těmito hodnotami.

2. 5. Kinetika elektrodoových dějů při korozi.

Rovnovážný potenciál charakterizuje rovnováhu reakce:



Nerstova rovnice vyjadřuje jeho závislost na povaze kovů a koncentraci iontů:

$$r\zeta = r\zeta^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad /15/$$

Rovnovážný potenciál charakterizuje snahu kovu přecházet do iontového stavu a uvolňovat elektrony, to je elektrochemickou ušlechtilost kovů.

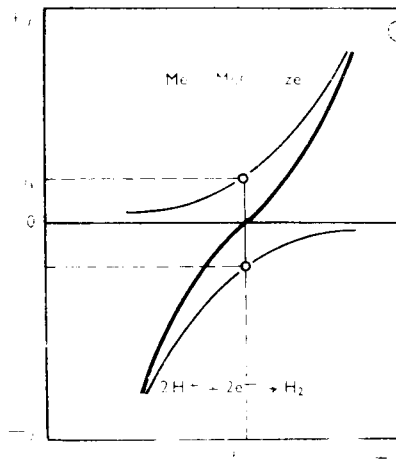
Butler /1924/ popsal chování různých kovů v aktivním stavu. Teorie je založena na představě, že ve stavu termodynamické rovnováhy elektrodoová reakce probíhá určitou rychlostí. Zpětná reakce probíhá na téže povrchu stejnou rychlostí, takže výtěžek reakce je nulový.

Vyjádříme-li rychlosti anodickou a katodickou proudovou hustotou získáme rovnici:

$$\vec{i}_A + \vec{i}_K = 0 \quad /16/$$

Elektrodoová reakce probíhá při různých hodnotách elektrodoového potenciálu, protože polarizační křivky dílčích pochodů mají exponenciální charakter. Potenciál ovlivňuje jen rychlost reakcí. Anodický pochod je urychlen posuvem potenciálu k pozitivnějším hodnotám, katodický se urychlí zápornějším potenciálem.

diagram č. 3. : Sčítání dílčích proudů anodického rozpouštění i_A a katodického vylučování kovu i_K .



Výsledná rychlost reakce odpovídá součtu proudových hustot přímé a zpětné reakce:

$$\vec{i} = \vec{i}_A + \vec{i}_K \quad /17/$$

$$\vec{i}_A = i_0 \exp \left[\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right] \quad /18/$$

$$\vec{i}_K = -i_0 \exp \left[-\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \eta \right] \quad /19/$$

- i_0výměnná proudová hustota
 λkoeficient přenosu nebo je
 i_Aanodická proudová hustota
 i_Kkatodická proudová hustota

Při rovnovážném potenciálu, při kterém vnějším obvodem neprochází žádný proud a na fázovém rozhraní nedochází k makroskopické látkové přeměně, se kompenzuje anodická a katodická proudová hustota, což můžeme z kinetického hlediska vyjádřit výměnou proudovou hustotou i_0 :

$$\begin{array}{c} \longrightarrow \\ /i /_{r\zeta} \end{array} = \begin{array}{c} \longleftarrow \\ /i /_{r\zeta} \end{array} = i_0$$

Důležité pro posuzování korozního chování kovů má průběh a poloha polarizační křivky anodického rozpouštění kovu. Z korozního hlediska je významný potenciál počátku anodického rozpouštění, jeho určení je však obtížné.

Rychlost průběhu elektrodoých dějů měříme v elektrických jednotkách, například $A \cdot cm^{-2}$ a definujeme ji jako proudovou hustotu i . Aby elektrodoý děj mohl probíhat určitým směrem, musí se aktuální elektrodoý potenciál soustavy lišit od potenciálu rovnovážného, a to o přepětí $\Delta \zeta = \eta$.

Pro výpočet přepětí platí Tafelův vztah:

$$|\eta| = a + b \log |i| \quad /20/$$

a.....konstanta která závisí na povaze kovů

b.....konstanta o hodnotě blízké 118 mV

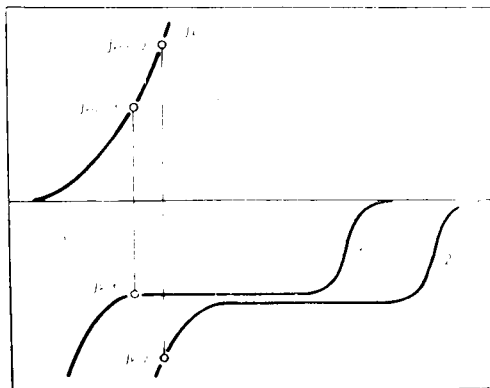
Celková elektrodoý reakce se skládá z několika dílčích pochodů. Rychlost nejpomalejšího elementárního děje určuje rychlost celkové elektrodoý reakce, což převážně charakterizuje přepětí.

Důležitým faktorem, který rozhoduje o korozním chování kovů a jejich slitin v roztocích je složení roztoku, zejména koncentrace vodíkových nebo hydroxilových iontů.

2. 6. Vliv pH na korozi železa a uhlíkových ocelí.

Při korozi v aktivním stavu se celá polarizační křivka charakterizující rychlost depolarizace posouvá k pozitivnějším hodnotám a korozní reakce se urychluje.

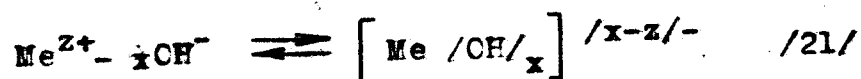
diagram č. 4. Vliv pH na depolarizační reakci a korozi kovů.



i_{kor}korozní rychlost
 E korozní potenciál

Snížením pH se křivka smíšené depolarizace posouvá z polohy 1 do polohy 2 a rychlost i_{kor} vzrůstá.

Rychlost rozpouštění / proudová hustota i / závisí
na koncentraci hydroxilových iontů:



Urychlení této reakce se projeví jako posun polarizační křivky k zápornějším hodnotám potenciálu a tedy snížením elektrochemické ušlechtilosti kovů.

2. 7. 1. Pasivita kovů.

Při našem měření se zkoumané kovy dostávají i do stavu, kdy se mohou stát pasivními. Proto se otázka vzniku pasivace blíže dotkneme.

Pasivitou je míněn stav kovu, kdy se potenciál posouvá k ušlechtilejším hodnotám a místo intenzivní koroze se kov stává korozně odolným. Příčiny pasivity nejsou dosud jednoznačně určeny. Existují dvě teorie, které jsou založeny na základě zpomalení vzájemné reakce vytvořením bariéry mezi kovem a prostředím.

1/ Teorie adsorbční vysvětluje pasivitu jako jev spojený s adsorbací některých látek, zvláště kyslíku z roztoku na povrch kovu.

2/ Teorie vysvětlující pasivitu existencí tenké vrstvy sloučeniny na povrchu kovu.

Pasivita kovů vede ke zpomalení korozního děje v prostředích oxidačního charakteru. Z hlediska ochrany materiálu je tento děj velmi příznivý. Při chemických pochodech je přechod do pasivního stavu

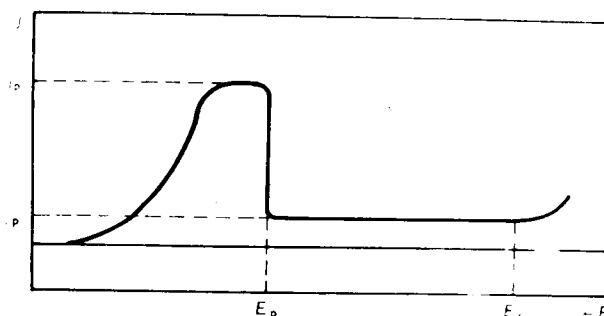
jevem nežádoucím, například při rozpouštění anod v galvanických lázních.

Z těchto důvodů je sledování zákonitostí vzniku pasivace kovů důležité jak z hlediska ochrany materiálů, tak i v případě potlačení vzniku pasivace.

2. 7. 2. Elektrochemická charakteristika přechodu do pasivního stavu.

Korozní odolnost kovů v roztocích lze zjišťovat na podkladě znalostí elektrochemických vlastností kovové elektrody při přechodu do pasivního stavu. Průběh potenciostatické polarizační křivky anodického děje kovu při přechodu z oblasti rozpouštění v aktivním stavu je znázorněn na následujícím grafu.

diagram č. 5. Polarizační křivka kovu přecházejícího do pasivního a transpasivního stavu.



E_ppasivační potenciál

E_ttranspasivační potenciál

i_pkritické pasivační proudové hustota

$i_{kor,p}$korozní proudové hustota v pasivním stavu

Korozní proud v rozmezí oblasti pasivity bývá nezávislý na potenciálu. Anodický dílčí děj v pasivním stavu je zpomalen, zcela se však nezastavuje. Proudová hodnota se ustaví na určité velikosti korozního proudu i_{kor} .

Stav pasivity kovu je omezen jen na určitou oblast potenciálů, závislou pouze na povaze kovu a prostředí.

2. 7. 3. Koroze v pasivním stavu.

Koroze kovů v pasivním stavu /rozpuštění pasivních vrstev/ závisí jen v malé míře na potenciálu pasivního kovu. Na rychlost koroze však mají vliv strukturní a chemické vlastnosti pasivních vrstev. Dalším důležitým faktorem je vliv koncentrace agresivní složky - nejčastěji H^+ nebo OH^- iontů. Při zvýšení teploty rychlost koroze rychle stoupá. V některých případech vyšší teplota vyvolá vznik hůře rozpustné vrstvy, která zvyšuje odolnost pasivního kovu. Pasivní vrstvy na kovech se většinou porušují přítomností halogenových iontů, hlavně iontů chloridového. Na rozdíl od účinku H^+ nebo OH^- iontů, které způsobují rovnoměrné napadání, halogenové ionty koncentrují svůj účinek na malé oblasti - vytvářejí korozní důlky. Rušivý účinek vzrůstá s rostoucím kladným potenciálem pasivního kovu.

2. 8. Louhová křehkost.

Pokud není materiál namáhán mechanicky, probíhá koroze v alkalických hydroxydech plošně rovnoměrně. V technické praxi jsou však součástky zařízení vystaveny různému namáhání a proto korozní praskání v koncentrovaných roztocích alkalických hydroxydů bývá nejvýznamnějším problémem. Z tohoto důvodu je nutno si všimnout příčin vzniku a možnosti omezení louhové křehkosti. K tomu nám mohou posloužit výsledky studia rovnoměrné koroze, které objasňují mechanismus dějů.

V žádném korozním jevu není vliv metalurgických, mechanických a chemických faktorů tak silný, jako u poškození kovů korozním praskáním. I kovy s vysokou pevností praskají v určitém chemickém prostředí za poměrně malých zatížení. Výsledkem působení korozního praskání na kov je vznik trhlin, které se tvoří kolmo na směr působení tahových pnutí a mají mezikrystalický, transkrystalický, případně i smíšený charakter. Podle rozsahu šíření korozních trhlin se zmenšuje skutečný průřez konstručního materiálu a to může vést i k úplnému porušení kovů. Místo, na kterém došlo k poškození korozním praskáním, má dvě charakteristické oblasti:

- a/ oblast křehkého rozrušení bez plastických deformací, které se tvoří v důsledku rozvoje korozních trhlin
- b/ oblast zbylého neporušeného průřezu, ve kterém dojde k lomu až v důsledku vzrůstu napětí nad mez pevnosti.

Obě oblasti se na lomu dobře rozlišují. V místě křehkého lomu se často setkáváme se současným vývojem trhlin.

Z definice korozního praskání vyplývá omezení jen na působnost tahových pnutí, při tlakových namáháních se porušení neobjevuje. Proto je umělé vyvolání tlakového pnutí na povrchu konstrukčního materiálu jedním ze způsobů používaných k omezení korozního praskání.

Jsou známy systémy, že tlakové pnutí korozi urychlovalo, ale korozní praskání za napětí nevyvolalo. To dokazuje, že korozní praskání je speciální případ rozrušení, při kterém je progresivní šíření korozní trhliny úzce spjata jak s korozní podmínkou, tak i s mechanickými faktory.

S otázkou koroze v alkalickém prostředí se také setkáváme v zařízeních pro výrobu páry. Tento druh koroze je zvlášť nebezpečný, protože jde o korozi při zvýšené teplotě a tlaku a při místním zvýšení koncentrace alkalického prostředí. Namáhání oceli nad mez pružnosti a koncentrace louhu sodného v množství nad 350 g/l jsou dvě podmínky, které jsou předpokladem vzniku luhového zkřehnutí. Je-li kov namáhán pouze napětím, které nepřesahuje mez pružnosti, vytváří se chemickými reakcemi ochranný kysličníkový film, který zabranuje dalšímu poškození.

Belgický badatel M. Pourbaix /4/ ve výsledcích své práce uvádí /pokusy konal s roztoky při teplotě jejich varu a atmosferickém tlaku/, že rychlost koroze železného drátu v roztocích alkálií nepřesahujících 10 g/l je velmi malá, linárně se zvětšuje v intervalu koncentrací 200-600 g/l. Korozní děj je spojen v těchto podmínkách s vylučováním vodíku.

V mnohých případech má i kotelní voda povahu alkalickou. Požadavek je, aby koncentrace alkalie ve vodě byla taková, aby rychlost koroze byla minimální.

Při běžné koncentraci louhu v kotelní vodě /100gNaOH/l/ korozní praskání nenastává. Alkálie se stává nebezpečnou, jestliže se koncentruje na určitých místech. U parních kotlů to bývá hlavně:

- 1/ v netěsném spoji, jmenovitě u nýtovaných kotlů
- 2/ pod pórovitými usezeninami
- 3/ v místech, kde jsou příznivé podmínky pro tvoření bublin.

Zvýšení koncentrace alkálie v určitém místě se vysvětluje proniknutím vody ze zařízení šterbinou. Tím poklesne tlak vody na normální hodnotu a teplo nahromaděné v kovu a kapalině odpaří vodu. Koncentrace alkálií se zvýší a soli, jako síran sodný a chlorid sodný krystalují z roztoku. Takovýmto způsobem se tvoří tuhé látky kolem většiny nýtovaných kotlových švů.

Značný vliv na vznik korozního praskání má i atomární vodík, který se tvoří při katodické reakci. Přímě na místě vzniku se může částečně přeměnit v molekulární vodík a vyloučit se ve formě plynu. Zbývající část vodíku se rozpustí v kovu. Je-li jeho koncentrace dostatečná, může tento atomární vodík difundovat do hloubky kovu, kde je uzavřen v malých dutinkách. Jeho sloučení na molekulární vodík znamená zvýšení vnitřního napětí, které společně s působením alkalického prostředí může být příčinou louhové křehkosti.

Potíže s mezikrystalovým korozním praskáním koncentrovaným louhem se odstraní použitím svařovaných nádob, použitím oceli odolné proti tomuto druhu napadení, odstraněním vnitřního pnutí materiálu nebo chemickou úpravou kotelní vody. V současné době se používá svařovaných kotlových plechů a vody s chemicky sníženou alkalitou. A tak jsou škody způsobené mezikrystalovým korozním praskáním poměrně malé.

2. 9. 1. Metodika provádění korozních zkoušek.

Úkolem této diplomové práce je korozní měření čistého železa a uhlíkových ocelí. Proto bude v následující stati podán stručný přehled o korozních zkouškách.

Volbu určitého druhu korozní zkoušky ovlivňují hlavně dva činitelé. V první řadě je to rychlost koroze, pomocí které určujeme odolnost materiálu. A druhým činitelem je přesnost měření, která je postačitelná pro určení pravděpodobné odolnosti materiálu nebo i celého výrobku proti koroznímu znehodnocení. Podle těchto hledisek rozdělujeme zkoušky :

- 1/ dlouhodobé v provozních podmínkách
- 2/ laboratorní napodobující rozhodující vliv korozních faktorů, které působí v provozních podmínkách /po dobu několika týdnů i měsíců/
- 3/ urychlené laboratorní, které úmyslně zvyšují korozní účinek rozhodujících faktorů koroze, působících v provozních podmínkách / délka se redukuje na dny nebo týdny/.

Určení metodiky prováděné zkoušky, má-li zabezpečit zcela objektivní výsledky, je složitá záležitost. Tyto skutečnosti výstižně vyjádřili Borgmann a Mearsem:

" Korozní odolnost není vlastností samého kovu jako vlastností mechanické, například mez pevnosti, ale závisí jak na povaze kovu tak i na povaze prostředí. Proto každé korozní zkouška musí vycházet z této skutečnosti."

Při použití kterékoliv korozní zkoušky se vždy setkáme se dvěma základními ukazateli.

Jsou to:

- 1/ podmínky za kterých byla zkouška prováděna /teplota, tlak, povaha prostředí a pod./
- 2/ způsob měření a vyhodnocení koroze.

Metody měření koroze se dále dělí do dvou skupin:

- 1/ kvalitativní
- 2/ kvantitativní

Při kvalitativním vyhodnocování koroze posuzujeme mikroskopické změny materiálů, jeho vzhled a sledujeme změny v roztoku.

Kvantitativní metoda spočívá ve zjišťování váhového úbytku materiálu, rozměrových změn, kvantitativním rozboru roztoku, posuzování změn mechanických a fyzikálních vlastností, měřením množství uvolněného vodíku a množství pohlceného kyslíku i v elektrochemickém měření prostředí.

Při experimentálním měření jsme použili laboratorních zkoušek ponorové a elektrochemické galvanostatické přímé.

2. 9. 2. Zkoušky ponorové.

Zkoušky ponorové patří mezi nejobvyklejší, protože napodobují rozhodující korozní podmínky, ať přírodní nebo provozní. Jsou to zkoušky laboratorní. Doba pokusu se pohybuje v rozmezí několika hodin až dní. Korozní rychlost se určuje z váhového úbytku zkoumaného materiálu, který se stanoví z rozdílu váhy před a po zkoušce.

Ponorové zkoušky se rozdělují:

- 1/ s celkovým ponorem za klidu
- 2/ s celkovým ponorem a nedefinovatelnou rychlostí pohybu prostředí
- 3/ s celkovým ponorem a definovancou rychlostí pohybu prostředí
- 4/ s řízeným obsahem rozpuštěného plynu v kapalném prostředí
- 5/ za vyššího tlaku a teploty
- 6/ s částečným nebo střídavým ponorem vzorku do kapalného prostředí.

Při měření prověřovaného materiálu v daném případě jsme použili zkoušku s celkovým ponorem do kapalného média s nedefinovatelnou rychlostí korozního prostředí. Tato zkouška se používá tam, kde rychlost relativního pohybu korozního prostředí a materiálu není rozhodujícím faktorem, ale kde se přesto pohyb projevuje. Tento vliv se napodobuje mechanickým mícháním a nebo vháněním proudu vzduchu. My jsme použili míchání proudem dusíku.

Abychom získali co nejpřesnější údaje o chování kovových materiálů v korozním prostředí, je třeba měření provádět u více vzorků. Aby byla zkouška opakovatelná, musí být dodržena řada podmínek:

- 1/ stálá relativní koncentrace korozního prostředí
- 2/ konstantní teplota prostředí a jeho stejná rychlost
- 3/ určitý stálý poměr mezi plochou vzorku a objemem korozního roztoku
- 4/ ponoření všech zkoumaných vzorků do stejné hloubky pod hladinou a stejný způsob uchycení
- 5/ zajištění stejného stavu povrchu vzorků před a po zkoušce.

Nejvhodnější způsob upevnění vzorků je na háčky z odolné plastické hmoty. Vzorek musí být minimálně 2 cm pod hladinou, aby korozní proces nebyl ovlivňován vzdušným kyslíkem. Poměr mezi objemem roztoku a plochou vzorku má být co největší, aby vlivem korozního pochodu nenastaly podstatné změny v jeho složení. Optimální je poměr 30 : 1 až 100 : 1. V našem případě byl poměr mezi roztokem a povrchem vzorku 60 : 1.

2. 9. 3. Zkoušky elektrochemické.

Elektrochemické metody jsou založeny na elektrochemické teorii koroze ve vodivých prostředích. Patří k nim určování korozního potenciálu kovu, elektrického odporu ochranné vrstvy, polarizačních křivek a podobně.

Tato měření slouží:

- 1/ pro účely výzkumné, to je pro studium mechanismu dějů a faktorů mechanismu rychlosti koroze
- 2/ pro běžné účely korozního měření, to je pro určování podkladů při volbě vhodných materiálů
- 3/ pro vývojové účely při použití nových druhů slitin a povrchových úprav
- 4/ při kontrole jakosti výroby

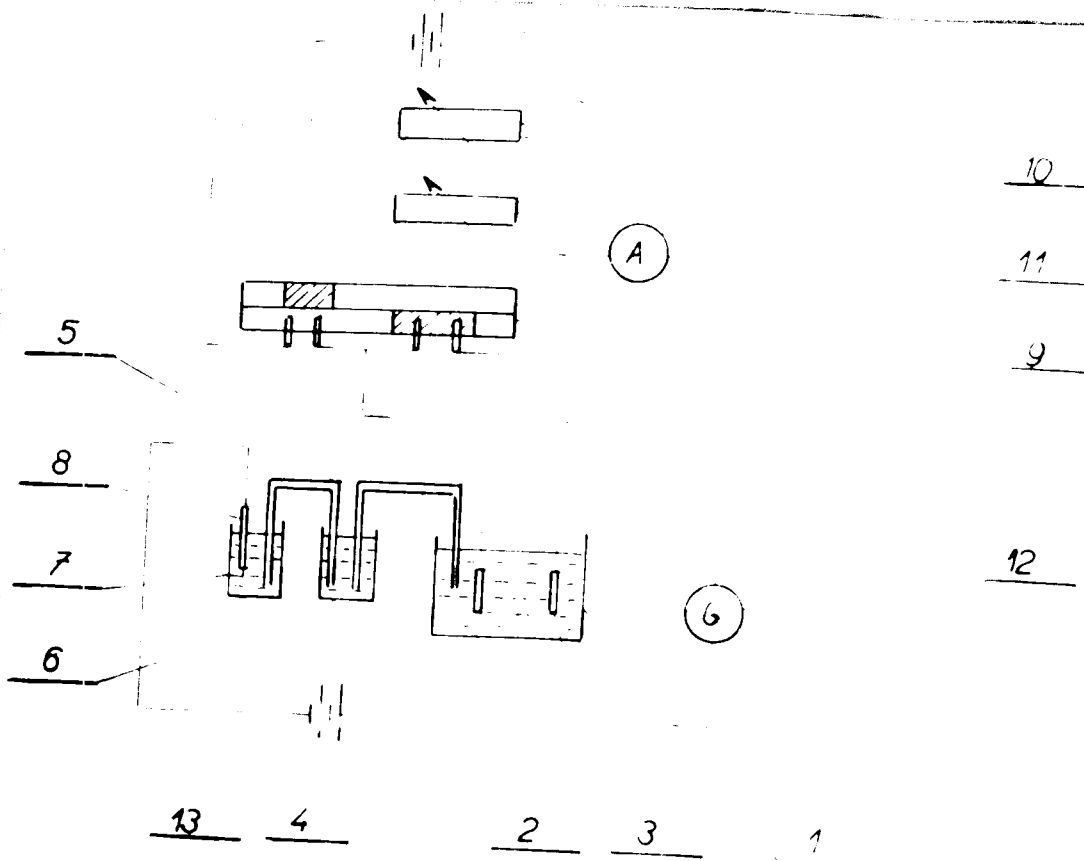
Mezi nejběžnější elektrochemické zkoušky patří tyto metody:

- 1/ galvanostatická
- 2/ potenciostatická

Galvenostatická zkouška se dělí na nepřímou /komutátorovou/ a přímou /stacionární/.

Galvanostatické měření komutátorové spočívá na přerušování polarizačního proudu při měření potenciálu. Pomocí komutátoru se stálý polarizační tok mění v přerušovaný. Během přerušování komutátor automaticky uzavírá kompenzující změněnou řadu. Ohmický úbytek napětí v elektrolytu je roven nule při měření potenciálu a neovlivňuje výsledky měření. Metoda měření potenciálu nepolarizované elektrody je založena na principu klesání polarizace postupně na nulu po vypnutí polarizačního toku. Trvá-li přerušování toku jen velmi krátkou dobu, bude polarizace v okamžiku vypnutí toku dostatečně blízká skutečné hodnotě při dané hustotě toku.

Schéma zapojení komutátorové metody.



Seznam použitých pomůcek:

- 1/ nádoba s korozním prostředím
- 2/ referentní elektroda
- 3/ měřená elektroda
- 4/ elektrolytická spojka naplněná KOH
- 5/ elektrolytická spojka naplněná nasyceným roztokem KCl
- 6/ nádoba naplněná nasyceným roztokem KCl
- 7/ nádoba naplněná roztokem KOH
- 8/ kalomelová elektroda
- 9/ komutátor
- 10/ proměnné odpory
- 11/ ampérmetr
- 12/ elektronkový voltmetr
- 13/ zdroj stejnosměrného proudu.

Nevýhodou popsané metody je možnost ovlivnění výsledků indukci Fukoltových proudů, vznikajících v okamžiku zapnutí a vypnutí proudu.

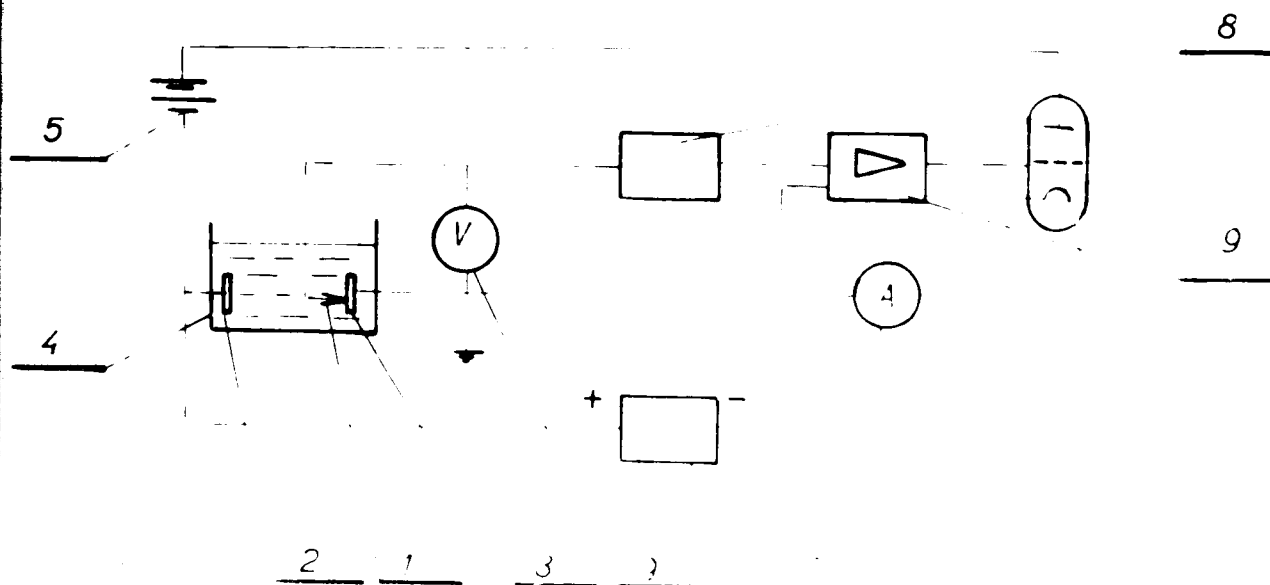
Jednodušší a pro náš případ i výhodnější je metoda galvenostatická stacionární přímá. Měření je založeno na polarizaci studované elektrody a to vnějším stejnosměrným zdrojem proudu až do stacionárního /ustáleného/ stavu, ve kterém se hodnota potenciálu odečte.

Princip a schema zařízení je podrobněji popsáno v kapitole 3. 2.

Jiná možné další zkušební metoda je zkouška potenciostatická. Používáme-li tuto metodu, vložíme na elektrodu určitou potenciálovou hodnotu a odečítáme příslušnou proudovou hustotu charakterisující průběh určitých dějů na elektrodě. Zařízení je podstatně složitější, než u metody galvanostatické.

Důležitou součástí zkušebního přístroje je potenciostat, který dovoluje mezi sledovanou a pomocnou elektrodou procházet takovému množství proudu, aby potenciál sledované elektrody, měřený proti referenční elektrodě, byl za všech podmínek konstantní.

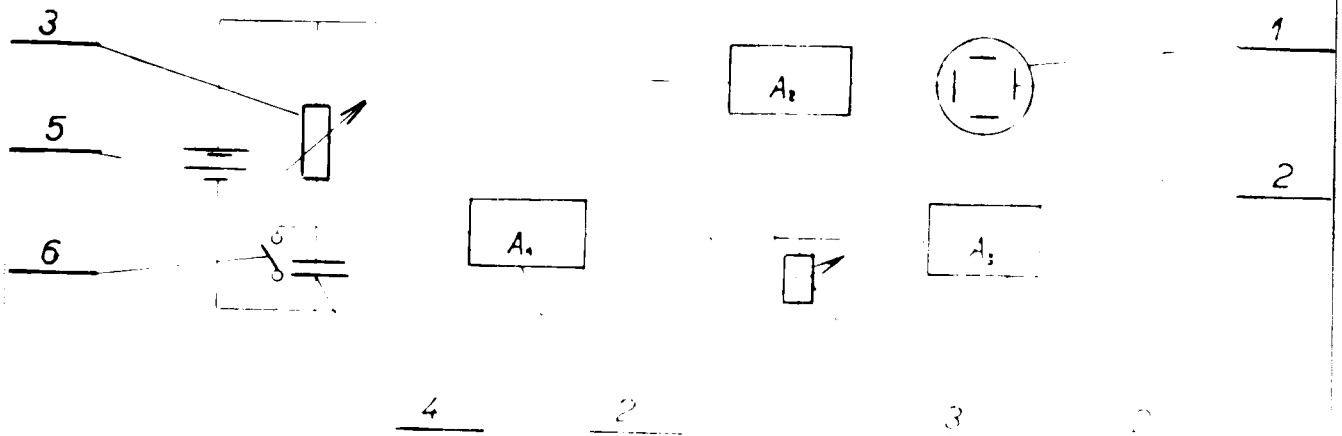
Blokové schéma potenciostatu.



Použité přístroje:

- 1/ referentní elektroda
- 2/ měřená elektroda
- 3/ korozní prostředí
- 4/ nádoba
- 5/ zdroj stejnosměrného proudu
- 6/ generátor konstantního proudu
- 7/ koncový stupeň - trioda
- 8/ potenciometr
- 9/ zesilovač
- 10/ ampérmetr

Rychlé elektrodové děje se dají sledovat pomocí oscilografu, který je do okruhu zařazen podle následujícího obrázku.

Schéma zařízení pro oscilografické měření.

Použité zařízení:

- 1/ oscilograf
- 2/ zesilovač
- 3/ reostat
- 4/ kondenzátor
- 5/ zdroje stejnosměrného proudu
- 6/ spínač

3. Část experimentální.3. 1. Metoda ponorová za nedefinovaného pohybu.3. 1. 1. Chemické složení materiálů vzorků.

Na zkušební vzorky byly použity tyto materiály:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1/ železo Johnson-Mathey /Anglie/ | } v původním stavu
} tepelně zpracovány |
| 2/ železo Armko /Švédsko/ | |
| 3/ uhlíková ocel ČSN 12010 | |
| 4/ uhlíková ocel ČSN 12050 | |

Vzorky 3 a 4 byly vyrobeny přeaným odlitím do keramických forem, normalizačně vyžhány 70°C nad A_{c3} , rychle ochlazeny na 650°C a vloženy do pece vyhřáté na 630°C , kde byly ponechány do úplného vychladnutí. Tepelně zpracované vzorky byly obrobny do tvaru obdélníkových destiček.

1/ železo Johnson-Mathey obsahuje maximálně 0,0015 % nečistot / 15 ppm /

2/ železo Armko	C....0,01 %	S....0,008%
	Mn...0,01 %	Cu...0,07 %
	Si...0,01 %	Ni...0,04 %
	Cr...0,01 %	

3/ ČSN 12010	C....0,1 %	P....C,022%
	Si...0,32 %	S....C,028%
	Mn...0,49 %	stopy Cr, Al

4/ ČSN 12050	C....0,46 %	P....C,036%
	Si...0,31 %	S....C,028%
	Mn...0,68 %	stopy Cr, Al, Ti

3. 1. 2. Úprava vzorků.

Odlitky na vzorky byly broušeny na brusce BPV 300. Na každé straně byl ubrán 1 mm, tím byla odstraněna oduhlíčená vrstva ^{po tepelném zpracování} a popřípadě i licí kůra.

Z takto upravené destičky byly odříznuty vzorky tak, aby jejich plocha nepřesahovala 1 000 mm². Do každého vzorku byl vyvrtán otvor ø 4 mm potřebný k zavěšení na teflonový závěs, aby celý vzorek byl přístupný koroznímu prostředí. Hrany, vzniklé při přípravě vzorku, bývají častou příčinou chyb měření. Proto musí být sraženy a obroušeny jemným smirkovým papírem. Z každého materiálu byly vyrobeny tři vzorky, abychom získali přesnější údaje o chování jednotlivých materiálů v korozním prostředí. Jednotlivé vzorky byly označeny čísly a vyleštěny jemným smirkovým papírem.

Před každým měřením bylo nutné pečlivě odstranit všechny nečistoty z povrchu vzorku. Vzorky byly odmaštěny suspenzí kysličníku hořečnatého MgO, opláchnuty obyčejnou a pak destilovanou vodou.

Pro vyhodnocování rychlosti koroze pomocí váhových úbytků je nutné, aby byl povrch před zkouškou i po ní stejný. Je proto třeba před měřením odstranit přirozené povrchové vrstvy a po zkoušce zplodiny koroze.

Povrchové vrstvy byly odstraněny mořením v roztoku kyseliny solné / HCl : H₂O /. Pak opět následovalo opláchnutí destilovanou vodou, ponoření do alkoholu a osušení. Osušené vzorky byly ihned zváženy a vloženy do připraveného korozního prostředí.

Po skončení měření byly vzorky vyndány z měřicí aparatury, mechanicky očištěny, opláchnuty destilovanou vodou a alkoholem, osušeny a zváženy na analytických vahách s přesností 0,1 mg.

3. 1. 3. 1. Sestavení pokusné aparatury.

Při měření ponorovou zkouškou byla použita aparatura uvedená na straně 39, která byla prověřena v minulých diplomových pracích při měření koroze v alkalických roztocích za vyšší teploty. Zařízení je poměrně levné a jeho obsluha jednoduchá. Bylo použito pomůcek dostupných na katedře.

Zařízení bylo sestaveno následujícím způsobem:

- 1/ Do nádoby ohřívané dvěma topnými tělesy a naplněné olejem je ponořena poniklovaná nádoba s korozním prostředím.
- 2/ Vrtule poháněná elektromotorem míchá olej a tím zaručuje všude stejnou teplotu.
- 3/ Ovládání topných těles je provedeno přes kontaktní teploměr Vertex umístěný v olejové lázni. Teploměr automaticky udržuje teplotu lázně na nastavené hodnotě tím, že samočinně vypíná a zapíná topné spirály.
- 4/ Odvod tepla z olejové lázně je omezen izolací ze skleněné vaty umístěné mezi dvojitými stěnami ohřívací nádoby. Horní víko tvoří azbestová a plechová deska.
- 5/ Míchání korozního prostředí se provádí probublávajícím dusíkem z láhve. Konstantní průtok je kontrolován rotametrem.
- 6/ Teplota korozního prostředí je sledována na desetinném teploměru, který je umístěn v poniklované ocelové trubce vyplněné glycerínem.
- 7/ Elektrický motor pro pohon míchací vrtule je napájen přes regulační transformátor.

VŠST Liberec - fakulta strojní	DIPLOMOVÁ PRÁCE	961 /72
Katedra technologie a nauky o materiálu	1972	List 36

3. 1. 3. 2. Pracovní postup uvedení měřicího zařízení do chodu.

- 1/ Nádobu s korozním prostředím jsme vložili do olejové lázně. Pro nižší teploty se místo oleje může použít voda. V našem případě, kdy měření provádíme při 80 °C se voda neosvědčila, protože vznikající pára poškozovala zařízení. Nádobu jsme zakryli víkem z organického skla a připojili míchací vrtuli k elektromotoru.
- 2/ Na teploměru Vertex jsme nastavili potřebnou teplotu a zapnuli ovládací relé.
- 3/ Pomocí topných těles se olejová lázeň ohřeje na žádanou teplotu, na které je udržována po celou dobu měření.
- 4/ Přes čistící nádobky jsme připojili dusík z láhve.
- 5/ Po ustálení teploty se do korozního prostředí vloží teflonový držák se zkoumanými vzorky. Od tohoto okamžiku se počítá doba pokusu.
- 6/ Během zkoušky se nesmí odkrývat víko nádoby, vypínat motor, ani provádět jiné zákroky ovlivňující stálost teploty.
- 7/ Po uplynutí doby pokusu, to je 24 hod. , jsme vzorky vyjmuli, opláchli destilovanou vodou, mechanicky očistili od zplodin koroze, znovu opláchli vodou a alkoholem, usušili a přistoupili k vážení. Při opakovaném měření muselo být korozní prostředí vyměněno.

3. 1. 3. 3. Vyzkoušení měřicí aparatury.

Před samotným měřením jsme činnost měřicí aparatury vyzkoušeli. Nejdůležitější je automatická regulace teploty, neboť korozní úbytek je přímo úměrný teplotě. Přesné stanovení teploty na Vertexu bylo možné jen se současným porovnáním údajů na desetinném teploměru umístěném v korozním prostředí. Touto kombinací se nám podařilo udržet teplotu v požadované toleranci.

Na vodní chlazení jsme použili vodu z vodovodní sítě. Její teplota a tím daná chladicí schopnost našemu případu vyhovovala.

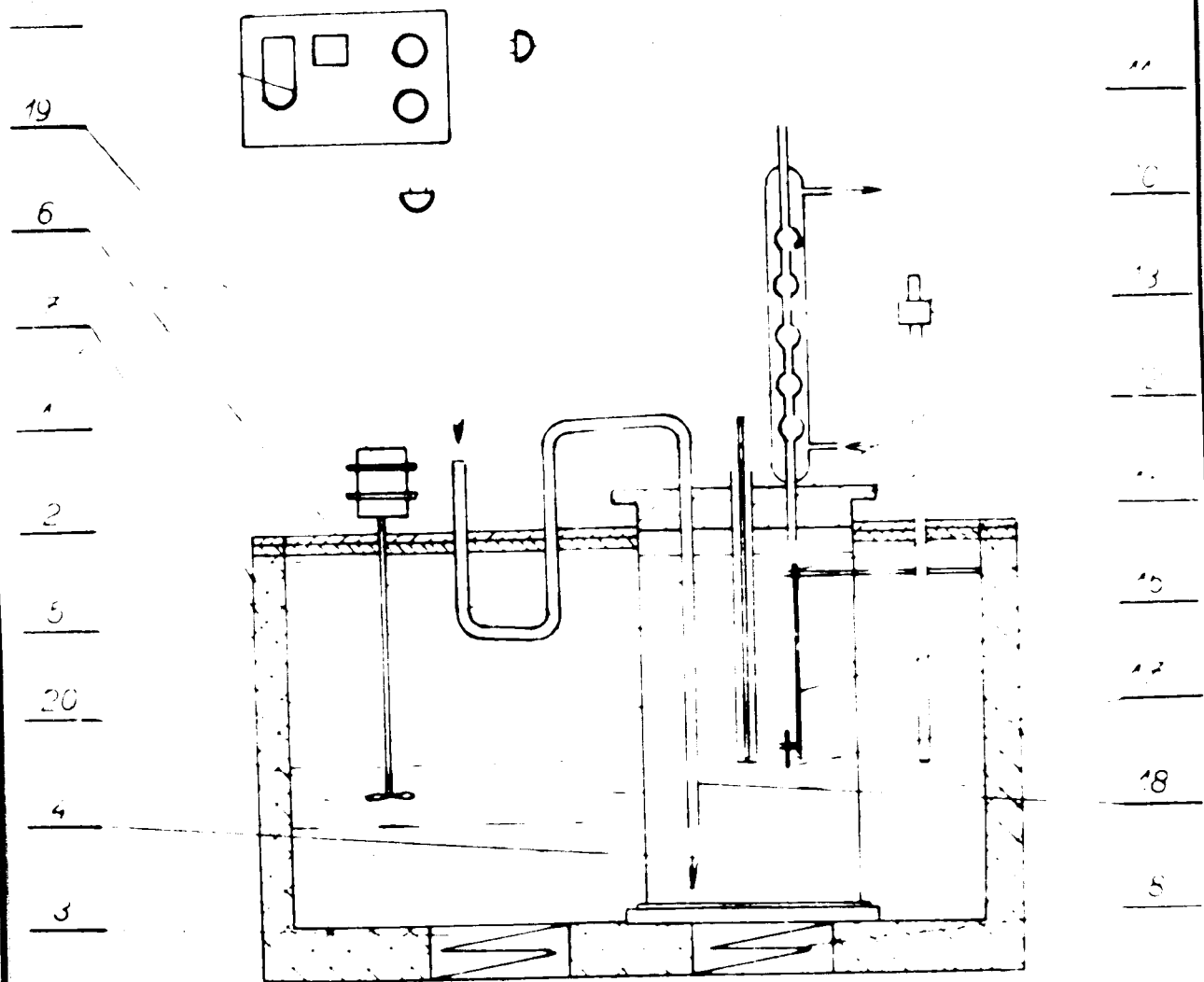
Tlak probublávajícího dusíku jsme udržovali na přibližně stejné hodnotě. Změnu tlaku jsme prováděli změnou protékajícího množství pomocí škrtícího ventilu na láhvi. Množství dusíku na rychlost koroze nemá prakticky žádný vliv.

3. 1. 3. 4. Čištění a regulace průtoku dusíku.

Při pokusech jsme odebírali čistý žárovkárenský dusík z ocelové láhve, který obsahuje určité procento nečistot. Aby se nám nedostaly do korozního prostředí, použili jsme k čištění dusíku tři promývaček zapojených za sebou. První obsahovala roztok hydrosiřičitanu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Druhá a třetí promývačka byly naplněny 96 % kyselinou sírovou H_2SO_4 . Korozním prostředím protékalo stálé množství dusíku, přibližně 2 l/min. Kontrolu jsme prováděli universálním průtokoměrem. Teplota dusíku byla 26 C, tlak 0,25 atp.

3. 1. 3. 5. Seznam použitých pomůcek.

- 1/ ohřívací nádoba
- 2/ izolace ze skelné vaty
- 3/ tělesa vařičů
- 4/ poniklovaná nádoba s korozním prostředím
- 5/ ohřívací medium - olej
- 6/ plechové víko
- 7/ azbestové víko
- 8/ izolační azbestová mřížka
- 9/ zpětný chladič s přívodem a odvodem chladicí vody
- 10/ kontaktní teploměr Vertex
- 11/ desetinný teploměr
- 12/ víko z organického skla
- 13/ pouzdro teploměru
- 14/ automatický spínač s připojením na síť
- 15/ držák závěsu
- 16/ teflonový závěs na vzorek
- 17/ vzorek ze zkoumaného materiálu
- 18/ předehřívání dusíku v olekové lázni
- 19/ elektromotor
- 20/ míchací vrtule

3. 1. 3. 6. Schéma měřicí aparatury pro metodu ponorovou

3. 1. 4. 1. Teplota korozního prostředí.

Vycházíme-li se zákonitostí chemické kinetiky lze předpokládat, že rychlost koroze bude vzrůstat se zvyšující se teplotou.

Tuto závislost lze přibližně vyjádřit Arrhenio-
vou rovnicí, která má exponenciální charakter.

$$r = Ae^{-E_j / RT}$$

/22/

r.....rychlost koroze

A.....konstanta

E_jaktivační energie

R.....plynová konstanta

T.....absolutní teplota prováděné zkoušky

V minulých pracích, prováděných na katedře, zabývajících se problémem koroze v alkalických roztocích, byly používány větší teploty a jiné složení zkoumaných vzorků.

Praktické zkoušky^v této práci byly prováděny při teplotě $80 \pm 0,5$ °C.

3. 1. 4. 2. Složení korozního prostředí.

Korozní roztoky byly připraveny z čistého hydroxydu draselného, který podle analýzy obsahuje :

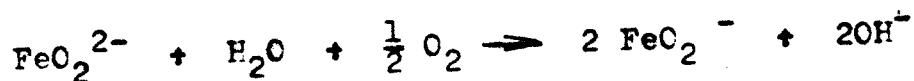
Hydroxyd draselný KOH	min 83 %
uhličitan draselný K_2CO_3	2 %
chloridy Cl^-	max 0,008 %
sírany	0,003 %
dusík	0,001 %
fosforečnany	max 0,006 %
kyselina křemičitá	0,01 %
těžké kovy	0,002 %
železo Fe	0,002 %
vápník Ca	0,003 %

Roztok obsahoval: 8 880 g KOH

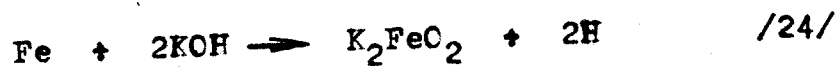
6 220 ml destilované vody

Složení roztoku podle analýzy : $50 \pm 0,5$ % volného KOH

Míchání korozního prostředí dusíkem bylo nutné z více důvodů. Dusík/vyvolával sekundární srážení Fe v roztoku a tím/omezoval oxidaci dvojmocného železa kyslíkem na trojmocné. Proces probíhal podle naznačené rovnice: /23/



Dále ovlivňoval působení transportních dějů na průběh sumárního pochodu. Korozní děj probíhal podle této reakce :



3. 1. 5. 1. Způsob výpočtu korozní proudové hustoty z váhových úbytků.

Dobře očištěné a odmaštěné vzorky byly před začátkem měření a po jeho ukončení přesně zváženy na analytických vahách s přesností 0,1 mg.

Korozní úbytek je dán vztahem :

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad [g]$$

m_1váha vzorku před pokusem [g]

m_2váha vzorku po pokusu [g]

Rychlost koroze se vypočítá dosazením do vzorce: /25/

$$r_{kor} = \frac{\Delta m}{St} \quad [g \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$$

S..... plocha vzorku cm^2

t..... doba pokusu s

Přepočet rychlosti koroze r_{kor} na \vec{r} [g iont Fe $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$]

$$\vec{r} = \frac{r_{kor}}{M_{Fe}} \quad /26/$$

M_{Fe}atomová hmota Fe

Podle vztahu odvozeného z Faradayova zákona vyjádříme z rychlosti koroze r_{kor} korozní proudovou hustotu i_{kor} .

$$r_{\text{kor}} = \frac{i_{\text{kor}} M_{\text{Fe}}}{n F} \quad \left[\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1} \right] \quad /27/$$

$$i_{\text{kor}} = \frac{r_{\text{kor}} n F}{M_{\text{Fe}}} \quad \left[\text{A cm}^{-2} \right] \quad /28/$$

r_{kor} korozní rychlost
 i_{kor} korozní proudová hustota
 n počet přeměněných g-iontů
 F Faradayův náboj

3.1. 5. 2. Tabulky naměřených a vypočtených hodnot.

V následující stati jsou v tabulkách uvedeny naměřené váhové úbytky a jim odpovídající korozní rychlosti a korozní proudové hustoty.

Znaky použité v tabulkách:

S plocha vzorku $[\text{cm}^2]$
 t doba pokusu $[\text{hod}]$
 Δm váhový úbytek $[\text{g}]$
 r_{kor} korozní rychlost $[\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$
 i_{kor} korozní proudová hustota $[\text{A cm}^{-2}]$

železo
 Tabulka č. 1 : Materiál Johnson - Mathey
 teplota zkoušky $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

měření	vzorek č.	S [cm ²]	t [hod.]	m [g]	r _{kor} [g cm ⁻² s ⁻¹]
I	1	8,47	24	0,0018	$2,858 \cdot 10^{-9}$
	2	8,58	24	0,0015	$2,382 \cdot 10^{-9}$
II	3	8,72	24	0,0021	$3,329 \cdot 10^{-9}$
	4	8,60	24	0,0017	$2,693 \cdot 10^{-9}$
III	5	9,42	24	0,0032	$4,584 \cdot 10^{-9}$
	6	9,51	24	0,0027	$3,868 \cdot 10^{-9}$

měření	r _{kor} [g cm ⁻² s ⁻¹]	\bar{r} [giont Fe cm ⁻² s ⁻¹]	log r	i _{kor} [A cm ⁻²]
I	$2,635 \cdot 10^{-9}$	$2,478 \cdot 10^{-10}$	0,42406-10	$1,09 \cdot 10^{-5}$
II	$2,310 \cdot 10^{-9}$	$2,345 \cdot 10^{-10}$		
III	$2,482 \cdot 10^{-9}$	$2,832 \cdot 10^{-10}$		

aritmetický střed $\bar{r}_{kor} = 2,476 \cdot 10^{-9}$

Tabulka č. 2. : materiál železo Armko
teplota měření $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

měření	vzorek č.	S [cm ²]	t [hod]	m [g]	r _{kor} [g cm ⁻² s ⁻¹]
I	1	8,42	26,5	0,0062	$7,941 \cdot 10^{-9}$
	2	8,35	25,4	0,0060	$8,147 \cdot 10^{-9}$
II	3	9,06	26,5	0,0068	$7,966 \cdot 10^{-9}$
	4	9,13	25,4	0,0072	$8,941 \cdot 10^{-9}$
III	5	8,65	24	0,0067	$7,782 \cdot 10^{-9}$
	6	8,58	24	0,0059	$8,354 \cdot 10^{-9}$

měření	r _{kor} [g cm ⁻² s ⁻¹]	\overline{r} [giont Fe cm ⁻² s ⁻¹]	log r	i _{kor} [A cm ⁻²]
I	$8,144 \cdot 10^{-9}$	$1,440 \cdot 10^{-10}$	0,58537-10	$2,85 \cdot 10^{-5}$
II	$8,453 \cdot 10^{-9}$	$1,514 \cdot 10^{-10}$		
III	$8,163 \cdot 10^{-9}$	$1,492 \cdot 10^{-10}$		

aritmetický střed $\overline{r}_{kor} = 8,272 \cdot 10^{-9}$

Tabulka č. 3 : materiál ČSN 12010
teplota měření $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$

měření	vzorek č.	S [cm ²]	t [hod]	m [g]	r _{kor} [g cm ⁻² s ⁻¹]
I	1	8,58	10	0,0026	8,378.10 ⁻⁹
	2	8,62	24,5	0,0063	8,286.10 ⁻⁹
II	3	9,12	23	0,0057	8,134.10 ⁻⁹
	4	9,07	24,5	0,0076	9,500.10 ⁻⁹
III	5	9,03	23	0,0066	8,251.10 ⁻⁹
	6	9,07	24,5	0,0074	9,138.10 ⁻⁹

měření	r _{kor} [g cm ⁻² s ⁻¹]	\bar{r} [gion Fe cm ⁻² s ⁻¹]	log r	i _{kor} [A cm ⁻²]
I	8,332.10 ⁻⁹	1,440.10 ⁻¹⁰	0,17377-10	2,95.10 ⁻⁵
II	8,845.10 ⁻⁹	1,529.10 ⁻¹⁰		
III	8,650.10 ⁻⁹	1,467.10 ⁻¹⁰		

aritmetický střed $\bar{r}_{kor} = 8,756.10^{-9}$

Tabulka č. 4 : materiál ČSN 12050
teplota měření $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

měření	vzorek č.	S [cm ²]	t [hod.]	m [g]	r _{kor} [g cm ⁻² s ⁻¹]
I	1	9,28	24	0,0101	1,505.10 ⁻⁹
	2	9,14	24	0,0105	1,565.10 ⁻⁹
II	3	9,73	26	0,0105	1,162.10 ⁻⁹
	4	9,91	26	0,0107	1,458.10 ⁻⁹
III	5	9,56	24	0,0140	1,585.10 ⁻⁹
	6	9,52	24	0,0110	1,578.10 ⁻⁹

měření	r _{kor} [g cm ⁻² s ⁻¹]	\bar{r} [giont Fe cm ⁻² s ⁻¹]	log r	i _{kor} [A cm ⁻²]
I	1,535.10 ⁻⁹	4,691.10 ⁻¹⁰	0,75135-11	5,09.10 ⁻⁵
II	1,616.10 ⁻⁹	5,392.10 ⁻¹⁰		
III	1,772.10 ⁻⁹	6,934.10 ⁻¹⁰		

aritmetický střed $\bar{r}_{kor} = 1,568$

VŠST Liberec - fakulta strojní	DIPLOMOVÁ PRÁCE 1972	961 /72
Katedra technologie a nauky o materiálu		List 48

3. 2. Metoda galvanostatická stacionární přímá.

Při volbě elektrochemické metody jsme vycházeli z určitých zjednodušujících předpokladů:

1. Koroze železa a nízkouhlíkové oceli v koncentrovaném roztoku KOP probíhá téměř rovnoměrně po celém povrchu elektrody.
2. V průběhu počátečního stadia korozního procesu se netvoří vrstva tuhých korozních zplodin, respektive tato vrstva, pokud se utvoří, zásadně neovlivňuje elektrochemické vlastnosti.
3. Předběžným měřením hodnoty korozního potenciálu u zkoumaných vzorků ve 13,5 molárním roztoku KOH /50 % / bylo zjištěno, že nedochází k postupné pasivaci elektrody. Hodnota korozního potenciálu zůstává po dlouhou dobu velmi záporná /kolem -1 V/.

Vzhledem k vysoké vodivosti elektrolytu předpokládáme, že odporová polarisace IR má velmi nízkou hodnotu. Bylo například zjištěno při měření potenciálu oceli v mořské vodě, že při vzdálenosti Lugginovy kapiláry od povrchu elektrody 10 mm podíl IR činil pouze 0,002 V / 5 /. Tato hodnota je ovšem nižší, než dosažitelná přesnost při měření potenciálových hodnot.

Podmínkou aplikace galvanostatické metody je vyšší předřazený odpor, než je odpor měřeného článku. Napětí zdroje stejnosměrného proudu musí být zároveň podstatně vyšší než je vlastní napětí měřeného článku.

VŠST Liberec - fakulta strojní	DIPLOMOVÁ PRÁCE 1972	961 /72
Katedra technologie a nauky o materiálu		List 49

3. 2. 1. Příprava elektrod.

Studované elektrody byly vyrobeny ze stejných materiálů, které byly použity a uvedeny u ponorové zkoušky. Elektrody byly vyrobeny přesným odlišným tepelným zpracováním, tímto osoustružením a obroušením na \varnothing 3mm, délka elektrody je přibližně 100 mm. Na jednom konci byl zhotoven závit, M3 v délce 25 mm. Na tuto stranu byl pájkou přichycen měděný vodič a tento zapojen na jeden pól zdroje stejnosměrného proudu. Elektroda byla závitem uchycena v teflonovém pouzdru.

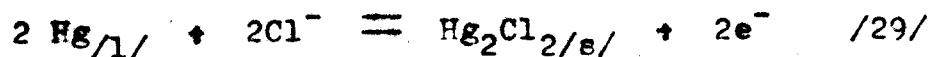
Ze čtyř zkoumaných materiálů bylo vyrobeno po jedné elektrodě.

3. 2. 2. 1. Popis měřicí metody.

Při galvanostatické metodě měříme velikosti korozních potenciálů. Princip spočívá v polarizaci elektrody určitým proudem a v měření velikosti ustaveného potenciálu ve stacionárním stavu. Stacionární potenciál se vyrovnal za několik minut, pro získání přesnějších údajů byla každá hodnota odečítána po pěti minutách.

Jako protielektrody jsme použili čistého stříbra, které je v roztoku KOH odolné. Potenciál studované elektrody byl určen proti referenční nasycené kalomelové elektrodě tvořené rtutí převrstvenou tuhým kalomelem / Hg_2Cl_2 / , stýkající se s nasyceným roztokem KCl .

Celková reakce probíhající na elektrodě je vyjádřena rovnicí:



Potenciál kalomelové elektrody podle Nernsta:

$$r\epsilon = r\epsilon^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}$$

pro $z = 2$

$$a_{\text{Hg}} = 1$$

$$a_{\text{Cl}} = 1$$

$$r\epsilon = r\epsilon^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

V nasyceném roztoku při 25 °C $r\epsilon^\circ = + 0,2415 \text{ V}$

Potenciál elektrody jako funkce teploty je dán vztahem: /30/

$$r\epsilon /t/ = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4} /t-25-/$$

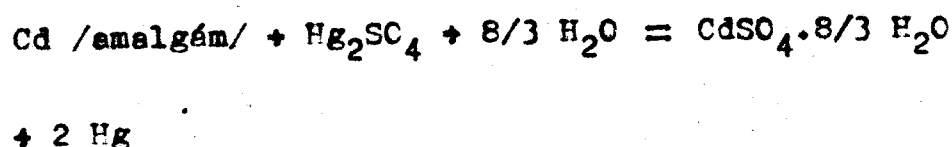
Každý naměřený údaj potenciálu na stupnici přístrojů byl porovnáván s údajem rovnovážného napětí Westonova normálního článku, představovaného dvěma elektrodami. Kladná elektroda je tvořena rtuť převrácenou síranem rtuťnatým / Hg_2SO_4 /. Zápornou elektrodu tvoří 12,5 % amalgam kadmiový. Obě elektrody jsou ponořeny do roztoku hydratovaného síranu kadmiového / CdSO_4 /.

Pro Westonův normální článek platí v závislosti na teplotě vztah: /31/

$$r_{U/W} = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} /t-20/ - 9,5 \cdot 10^{-7} /t-20/ + 10^{-8} /t-20/$$

Pro naše měření postačí hodnota $r_{U/W} = 1,018$ V, neboť laboratorní teplota se pohybovala v době měření v rozmezí 20 - 25 °C.

V článku probíhá reakce popsaná rovnicí: /32/



Směr pochodu závisí na směru procházejícího proudu. Přítomnost nadbytečných tuhých solí / Hg_2SO_4 a $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ / zajišťuje, že roztoky u obou elektrod jsou jimi vždy nasyceny, takže napětí použitého článku je za konstantní teploty stálé.

Hodnoty potenciálu jsme odečítali elektronkovým milivoltmetrem. Pro kontrolu byly některé údaje měřeny obvyklou kompenzační metodou Poggendorfovou. Při tomto způsobu byla předem podle údaje na elektronkovém milivoltmetru provedena hrubá regulace a pak do-regulování do bezproudového stavu. Důvodem byla snaha o omezení odebíraného proudu z měřené elektrody na minimum, aby se zabránilo její polarizaci.

Regulace proudu byla prováděna třemi reostaty o celkovém odporu $23\ 200\ \Omega$. Potenciálové hodnoty měřené oběma metodami se liší jen nepatrně / $\Delta \xi = 0,001\ \text{V}$ /.

3. 2. 2. 2. Sestavení pokusné aparatury.

Měřicí zařízení bylo sestaveno následujícím způsobem:

- 1/ Vlastní elektrodová nádoba /skleněná kádinka ze skla Pyrex/ byla postavena do větší nádoby naplněné vodou. Při tomto měření jsme místo oleje jako ohřívacího média použili vody. Její ohřev je rychlejší a proto se pro krátkodobá měření lépe hodí. K zahřátí vody na teplotu pokusu jsme použili plotýnkový vařič. Rovnoměrné proudění kapaliny zajišťovalo vrtulové míchadlo.
- 2/ Topné těleso bylo ovládáno přes kontaktní teploměr Vertex.
- 3/ Elektrodová nádoba byla přikryta víkem z plexiskla. Do korozního prostředí byla ponořena studovaná elektroda, stříbrná protielektróda, desetinný teploměr a jeden konec elektrolytických spojek. Spojky zaručovaly vodivý spoj k referenční kalomelové elektrodě, ponořené do nasyceného roztoku KCl.
- 4/ Podmínky měření, to je teplota pokusu, složení roztoku a promíchávání dusíkem, byly totožné s ponorovou zkouškou.

Před měřením jsme činnost aparatury vyzkoušeli.

3. 2. 2. 3. Postup při polarizačním měření.

Abychom při měření dosáhli co největší přesnosti, musely být činitelé zkreslující výsledky odstraněny. Největší pozornost jsme věnovali zkoumané elektrodě, protože hodnoty měření nejvíce ovlivňuje. Před každým měřením byla obroušena jemným smirkovým papírem /č.0/, omořena v kyselině solné /HCl : H₂O = 1 : 1 /, opláchnuta v obyčejné a destilované vodě a osušena. Takto připravenou elektrodu jsme ponořili do korozního prostředí KOH.

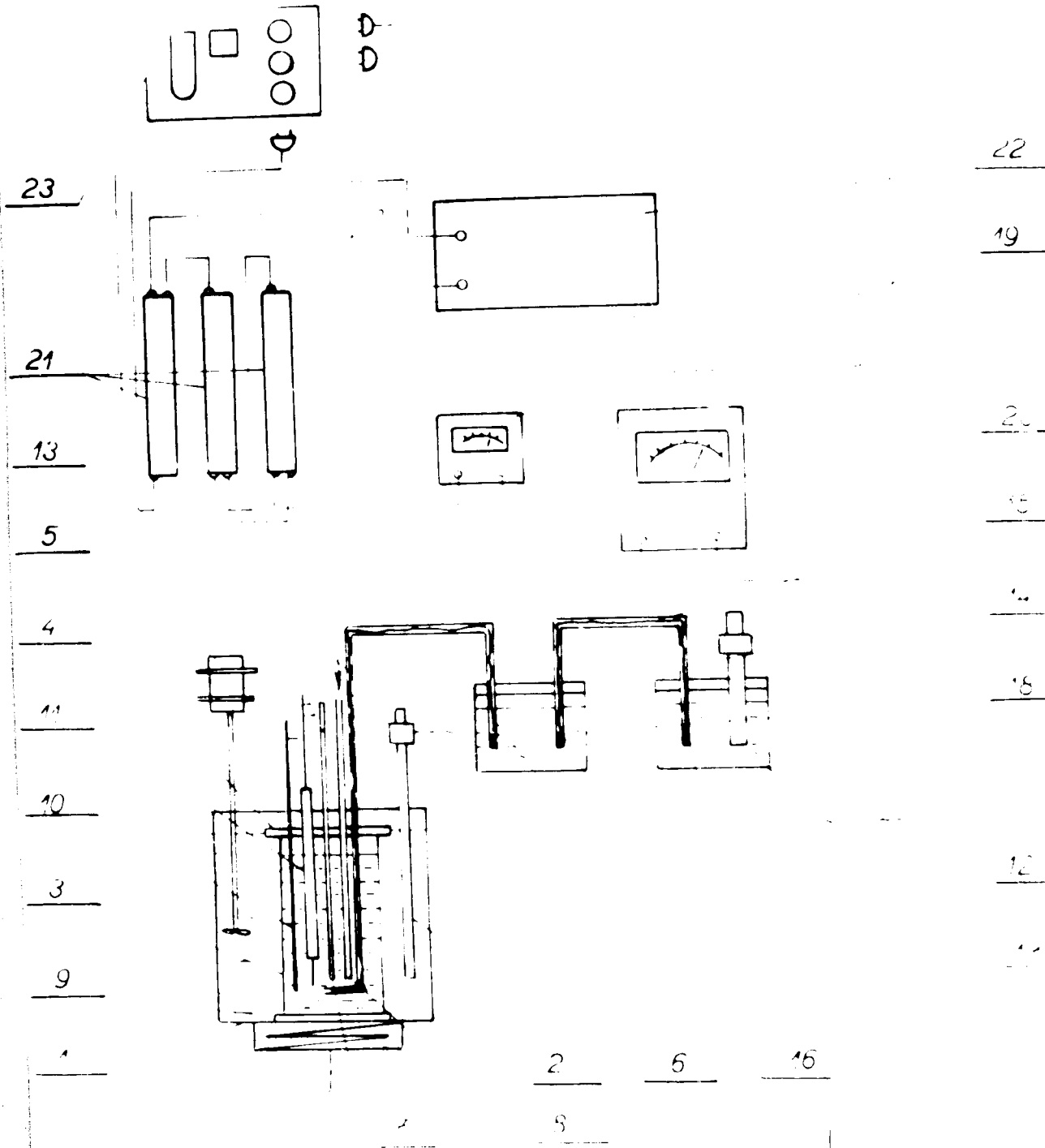
Dokonalého očištění elektrody se dosáhlo katodickým zatěžováním proudem $I = 1,2 \cdot 10^{-3} [A]$ po dobu 5 minut. Zatěžování bylo prováděno před každým měřením korozního potenciálu. Bylo zjištěno, že hodnoty ζ_{kor} se po katodickém zatěžování posouvají ke kladným hodnotám. Posuv potenciálu lze přičíst vlivu stop vzdušného kyslíku a vzniku elektrické dvojvrstvy na základě organických nečistot, které se v nepatrném množství dostaly do hydroxydu draselného při výrobě.

Anodická polarizace byla prováděna zatěžováním až do hodnot pasivační proudové hustoty, kdy docházelo k rychlému zušlechťování elektrod.

3. 2. 3. 1. Seznam použitých pomůcek.

- 1/ ohřívací nádoba naplněná vodou
- 2/ ohřívací těleso
- 3/ nádoba s roztokem KOH
- 4/ víko z organického skla
- 5/ elektromotor s míchadlem
- 6/ kontaktní teploměr Vertex
- 7/ desetinný teploměr
- 8/ přívod dusíku
- 9/ izolační azbestová mřížka
- 10/ stříbrná elektroda
- 11/ zkoumaná elektroda
- 12/ nasycená kalomelová elektroda
- 13/ elektrolytická spojka naplněná KOH
- 14/ elektrolytická spojka naplněná nasyceným roztokem KCl
- 15/ azbestová šňůra
- 16/ azbestové těsnění
- 17/ nádoba naplněná nasyceným roztokem KCl
- 18/ nádoba naplněná roztokem KOH
- 19/ miliampérmetr
- 20/ elektronkový voltmetr
- 21/ regulační odpory
- 22/ olověný akumulátor 24 V
- 23/ automatický spínač pro připojení na síť

3. 2. 3. 2. Schéma měřicí aparatury pro metodu galvanostatickou přímou.



3. 2. 4. 1. Tabulky a grafické závislosti naměřených hodnot.

Naměřené hodnoty korozních potenciálů a odpovídající příslušný polarizující proud byly zpracovány do tabulek č. 5 - 12. Každý materiál byl měřen dvakrát, pro přehlednost jsou v tabulkách uvedeny aritmetické průměry z obou zkoušek.

Po vyhodnocení měření byly sestrojeny stacionární katodické a anodické křivky. Prodloužením přímkové části jsme získali Tafelovy přímky. V jejich průsečíku byl na ose $\log i$ odečten $\log i_{kor}$ a z něho přepočtena korozní proudová hustota i_{kor} . Na ose $\epsilon_{/NKE/}$ byl zjištěn korozní potenciál ϵ_{kor} .

Znaky použité v tabulkách a grafech :

I	polarizační proud	[mA]
i	proudová hustota	$i = \frac{I}{S}$ [A cm ⁻²]
S	plocha ponořené elektrody	[cm ²]
$\epsilon_{/NKE/}$...	potenciál uvedený v kalomelové stupnici	
$\epsilon_{/SPE/}$...	potenciál uvedený ve vodíkové stupnici	

$$\epsilon_{/SPE/} = \epsilon_{/NKE/} + 0,2415$$

Tabulka č. 5 : Katodická polarisace.

materiál železo Johnson-Mathey

teplota zkoušky $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ plocha ponořené elektrody $S \approx 1,98 \text{ cm}^2$

I [mA]	i [A cm ⁻²]	log i	ϵ_{NKE} [V]	ϵ_{SHE} [V]
60	$3,152 \cdot 10^{-2}$	0,49589-2	-1,582	-1,341
50	$2,522 \cdot 10^{-2}$	0,39175-2	-1,580	-1,339
40	$2,198 \cdot 10^{-2}$	0,34203-2	-1,576	-1,335
30	$1,515 \cdot 10^{-2}$	0,17041-2	-1,544	-1,303
12	$6,063 \cdot 10^{-3}$	0,78269-3	-1,508	-1,267
10	$5,487 \cdot 10^{-3}$	0,73933-3	-1,491	-1,250
6	$3,152 \cdot 10^{-3}$	0,49589-3	-1,449	-1,208
3	$1,515 \cdot 10^{-3}$	0,17041-3	-1,392	-1,115
1,6	$8,781 \cdot 10^{-4}$	0,94354-4	-1,352	-1,111
1	$5,487 \cdot 10^{-4}$	0,78269-4	-1,334	-1,093
0,6	$3,152 \cdot 10^{-4}$	0,49589-4	-1,235	-0,994
0,4	$1,184 \cdot 10^{-4}$	0,23597-4	-1,232	-0,991
0,12	$6,054 \cdot 10^{-5}$	0,78269-5	-1,230	-0,989
0,05	$2,522 \cdot 10^{-6}$	0,39175-6	-1,228	-0,987
0,0			-1,228	-0,987

Tabulka č.6 : Anodická polarizace.

Materiál železo Johnson-Mathey

teplota zkoušky $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$

plocha ponořené elektrody $S = 1,98\text{cm}^2$

I [mA]	i [A cm ⁻²]	log i	ϵ /NKE/ [V]	ϵ /SHE/ [V]
0,0			-1,228	-0,987
0,16	$8,095 \cdot 10^{-5}$	0,94354-5	-1,218	-0,877
0,2	$1,010 \cdot 10^{-4}$	0,00432-4	-1,216	-0,975
0,24	$1,213 \cdot 10^{-4}$	0,08386-4	-1,214	-0,973
0,30	$1,515 \cdot 10^{-4}$	0,17141-4	-1,206	-0,965
0,4	$2,198 \cdot 10^{-4}$	0,34203-4	-1,203	-0,962
0,5	$2,522 \cdot 10^{-4}$	0,39175-4	-1,200	-0,959
0,6	$3,152 \cdot 10^{-4}$	0,49589-4	-1,198	-0,957
0,8	$4,495 \cdot 10^{-4}$	0,67275-4	-1,183	-0,942
1	$5,487 \cdot 10^{-4}$	0,73933-4	-1,171	-0,930
1,4	$7,072 \cdot 10^{-4}$	0,84954-4	-1,158	-0,917
1,8	$9,121 \cdot 10^{-4}$	0,96004-4	-1,131	-0,890
2,2	$1,116 \cdot 10^{-3}$	0,04766-3	-1,110	-0,869
2,4	$1,262 \cdot 10^{-3}$	0,10106-3	-0,962	-0,721
3	$2,384 \cdot 10^{-3}$		pasivace	-0,480

Tabulka č. 7 : Katodická polarizace.

materiál železo Armko

teplota zkoušky $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$

plocha ponořené elektrody $S = 1,26\text{cm}^2$

I [mA]	i [A cm ⁻²]	log i	$\epsilon_{/NKE/}$ [V]	$\epsilon_{/SHE/}$ [V]
60	$4,782 \cdot 10^{-2}$	0,67961-2	-1,508	-1,369
50	$3,928 \cdot 10^{-2}$	0,59417-2	-1,501	-1,360
40	$3,180 \cdot 10^{-2}$	0,50243-2	-1,472	-1,231
30	$2,384 \cdot 10^{-2}$	0,37731-2	-1,442	-1,201
20	$1,592 \cdot 10^{-2}$	0,20194-2	-1,435	-1,194
10	$7,862 \cdot 10^{-3}$	0,89553-3	-1,441	-1,171
6	$4,782 \cdot 10^{-3}$	0,67961-3	-1,395	-1,154
4	$3,180 \cdot 10^{-3}$	0,50243-3	-1,381	-1,140
2	$1,592 \cdot 10^{-3}$	0,20194-3	-1,343	-1,102
1,	$7,862 \cdot 10^{-4}$	0,89553-4	-1,320	-1,079
0,6	$4,782 \cdot 10^{-4}$	0,67961-4	-1,318	-1,077
0,4	$3,180 \cdot 10^{-4}$	0,50243-4	-1,306	-1,065
0,2	$1,592 \cdot 10^{-4}$	0,20194-4	-1,287	-1,046
0,1	$7,862 \cdot 10^{-5}$	0,89553-5	-1,272	-1,031
0			-1,265	-I,024

Tabulka č. 8 : Anodická polarizace.

materiál železo Armko

teplota zkoušky $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$ plocha ponořené elektrody $S \approx 1,25 \text{ cm}^2$

I [mA]	i [A cm ⁻²]	log i	ξ /NKE/ [V]	ξ /SHE/ [V]
0			-1,265	-1,024
0,1	$8,426 \cdot 10^{-5}$	0,76351-5	-1,241	-1,000
0,12	$9,548 \cdot 10^{-5}$	0,93186-5	-1,235	-0,994
0,2	$1,592 \cdot 10^{-4}$	0,20194-4	-1,231	-0,990
0,4	$3,180 \cdot 10^{-4}$	0,50243-4	-1,215	-0,974
0,5	$3,928 \cdot 10^{-4}$	0,59417-4	-1,200	-0,959
0,6	$5,027 \cdot 10^{-4}$	0,76214-4	-1,198	-0,957
0,8	$6,362 \cdot 10^{-4}$	0,80359-4	-1,197	-0,954
1,6	$1,272 \cdot 10^{-3}$	0,10449-3	-1,191	-0,950
1,8	$1,435 \cdot 10^{-3}$	0,15685-3	-1,158	-0,917
2	$1,506 \cdot 10^{-3}$	0,17462-3	-1,154	-0,912
2,5	$1,592 \cdot 10^{-3}$	0,20190-3	-1,146	-0,905
3	$2,384 \cdot 10^{-3}$	0,37731-3	-1,042	-0,801
4	$3,180 \cdot 10^{-3}$		pasivace	-0,462

Tabulka č.9 : Katodická polarizace.

materiál ČSN 12010

teplota zkoušky $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ plocha ponořené elektrody $S = 4,6 \text{ cm}^2$

I [mA]	i [A cm ⁻²]	log i	ξ /NKE/ [V]	ξ /SHE/ [V]
60	$1,305 \cdot 10^{-2}$	0,11495-2	-1,481	-1,240
50	$1,085 \cdot 10^{-2}$	0,03543-2	-1,473	-1,232
40	$8,702 \cdot 10^{-3}$	0,93962-3	-1,445	-1,204
30	$6,521 \cdot 10^{-3}$	0,85431-3	-1,437	-1,196
20	$4,352 \cdot 10^{-3}$	0,63869-3	-1,412	-1,171
10	$2,168 \cdot 10^{-3}$	0,33606-3	-1,393	-1,152
6	$1,305 \cdot 10^{-3}$	0,11495-3	-1,371	-1,130
4	$8,702 \cdot 10^{-4}$	0,93962-4	-1,357	-1,116
2	$4,352 \cdot 10^{-4}$	0,63869-4	-1,326	-1,085
1	$2,168 \cdot 10^{-4}$	0,33606-4	-1,282	-1,041
0,6	$1,305 \cdot 10^{-4}$	0,11495-4	-1,260	-1,019
0,4	$8,702 \cdot 10^{-5}$	0,93962-5	-1,241	-1,000
0,2	$4,352 \cdot 10^{-5}$	0,63869-5	-1,236	-0,995
0,1	$2,168 \cdot 10^{-5}$	0,33606-5	-1,213	-0,972
0,0			-1,202	-0,961

Tabulka č. 10 : Anodická polarizace.

materiál ČSN 1201C

teplota zkoušky $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$ plocha ponořené elektrody $S = 4,6 \text{ cm}^2$

I [mA]	i [A cm ⁻²]	log i	ξ /NKE/ [V]	ξ /SHE/ [V]
0,0			-1,202	-0,961
0,12	$2,642 \cdot 10^{-5}$	0,42193-5	-1,202	-0,961
0,14	$3,038 \cdot 10^{-5}$	0,48259-5	-1,201	-0,960
0,2	$4,352 \cdot 10^{-5}$	0,71883-5	-1,200	-0,959
0,4	$8,702 \cdot 10^{-5}$	0,93962-5	-1,197	-0,956
0,5	$1,085 \cdot 10^{-4}$	0,03543-4	-1,195	-0,954
0,8	$1,741 \cdot 10^{-4}$	0,24080+4	-1,192	-0,951
1,0	$2,168 \cdot 10^{-4}$	0,33606-4	-1,191	-0,950
1,6	$3,481 \cdot 10^{-4}$	0,54180-4	-1,172	-0,931
3	$6,521 \cdot 10^{-4}$	0,85431-4	-1,156	-0,915
4	$8,702 \cdot 10^{-4}$	0,93962-4	-1,142	-0,901
5	$1,085 \cdot 10^{-3}$	0,03543-3	-1,121	-1,880
5,5	$1,193 \cdot 10^{-3}$	0,07663-3	-1,079	-0,838
6	$1,305 \cdot 10^{-3}$		pasivace	-0,404

Tabulka č. 11 : Katodická polarizace.

materiál ČSN 12050

teplota zkoušky $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$

plocha ponořené elektrody $S = 3,2 \text{ cm}^2$

I [mA]	i [A cm ⁻²]	log i	$\epsilon_{/NKE/}$ [V]	$\epsilon_{/SHE/}$ [V]
60	$1,882 \cdot 10^{-2}$	0,27462-2	-1,451	-1,210
50	$1,563 \cdot 10^{-2}$	0,19396-2	-1,439	-1,198
40	$1,250 \cdot 10^{-2}$	0,09619-2	-1,435	-1,194
30	$9,361 \cdot 10^{-3}$	0,96132-3	-1,412	-1,171
20	$6,254 \cdot 10^{-3}$	0,79616-3	-1,382	-1,141
10	$3,125 \cdot 10^{-3}$	0,49900-3	-1,369	-1,128
6	$1,882 \cdot 10^{-3}$	0,27462-3	-1,351	-1,110
4	$1,250 \cdot 10^{-3}$	0,09691-3	-1,343	-1,102
2	$6,254 \cdot 10^{-4}$	0,79616-4	-1,322	-1,081
1	$3,125 \cdot 10^{-4}$	0,49900-4	-1,316	-1,075
0,8	$2,500 \cdot 10^{-4}$	0,39794-4	-1,305	-1,064
0,6	$1,882 \cdot 10^{-4}$	0,27462-4	-1,281	-1,040
0,4	$1,250 \cdot 10^{-4}$	0,09691-4	-1,272	-1,031
0,2	$6,254 \cdot 10^{-5}$	0,79616-5	-1,261	-1,020
0,0			-1,261	-1,020

Tabulka č. 12 : Anodická polarizace.

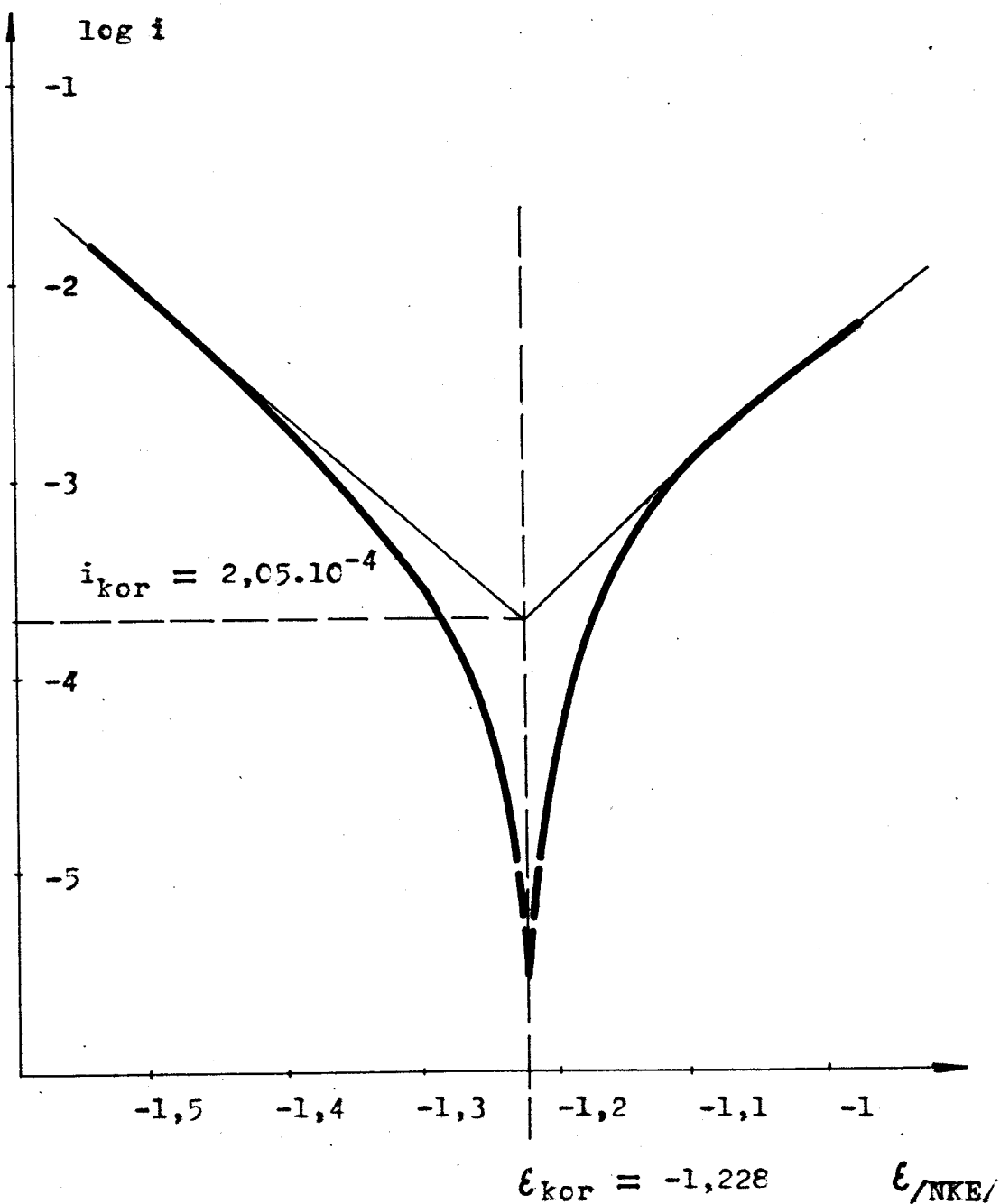
materiál ČSN 12050

teplota zkoušky $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$ plocha ponořené elektrody $S = 3,2 \text{ cm}^2$

I [mA]	i [A cm ⁻²]	log i	$\epsilon_{/NKE/}$ [V]	$\epsilon_{/SHE/}$ [V]
0,			-1,260	-1,019
0,12	$4,723 \cdot 10^{-5}$	0,67422-5	-1,261	-1,020
0,16	$5,000 \cdot 10^{-5}$	0,89897-5	-1,242	-1,001
0,2	$6,254 \cdot 10^{-5}$	0,79616-5	-1,231	-0,990
0,24	$7,500 \cdot 10^{-5}$	0,87506-5	-1,218	-0,977
0,4	$1,250 \cdot 10^{-4}$	0,09691-4	-1,208	-0,967
0,6	$1,882 \cdot 10^{-4}$	0,27462-4	-1,208	-0,967
1,0	$3,125 \cdot 10^{-4}$	0,49900-4	-1,197	-0,956
1,6	$5,000 \cdot 10^{-4}$	0,69897-4	-1,195	-0,954
2	$6,254 \cdot 10^{-4}$	0,79616-4	-1,194	-0,953
3	$9,361 \cdot 10^{-4}$	0,96132-4	-1,183	-0,942
4	$1,250 \cdot 10^{-3}$	0,09691-3	-1,162	-0,921
5	$1,563 \cdot 10^{-3}$	0,19396-3	-1,110	-0,869
7	$2,183 \cdot 10^{-3}$	0,35851-3	-1,042	-0,801
8	$2,432 \cdot 10^{-3}$		pasivace	-0,380

Graf č.1 : Průběh sumárních stacionárních křivek
při katodické a anodické polarizaci.

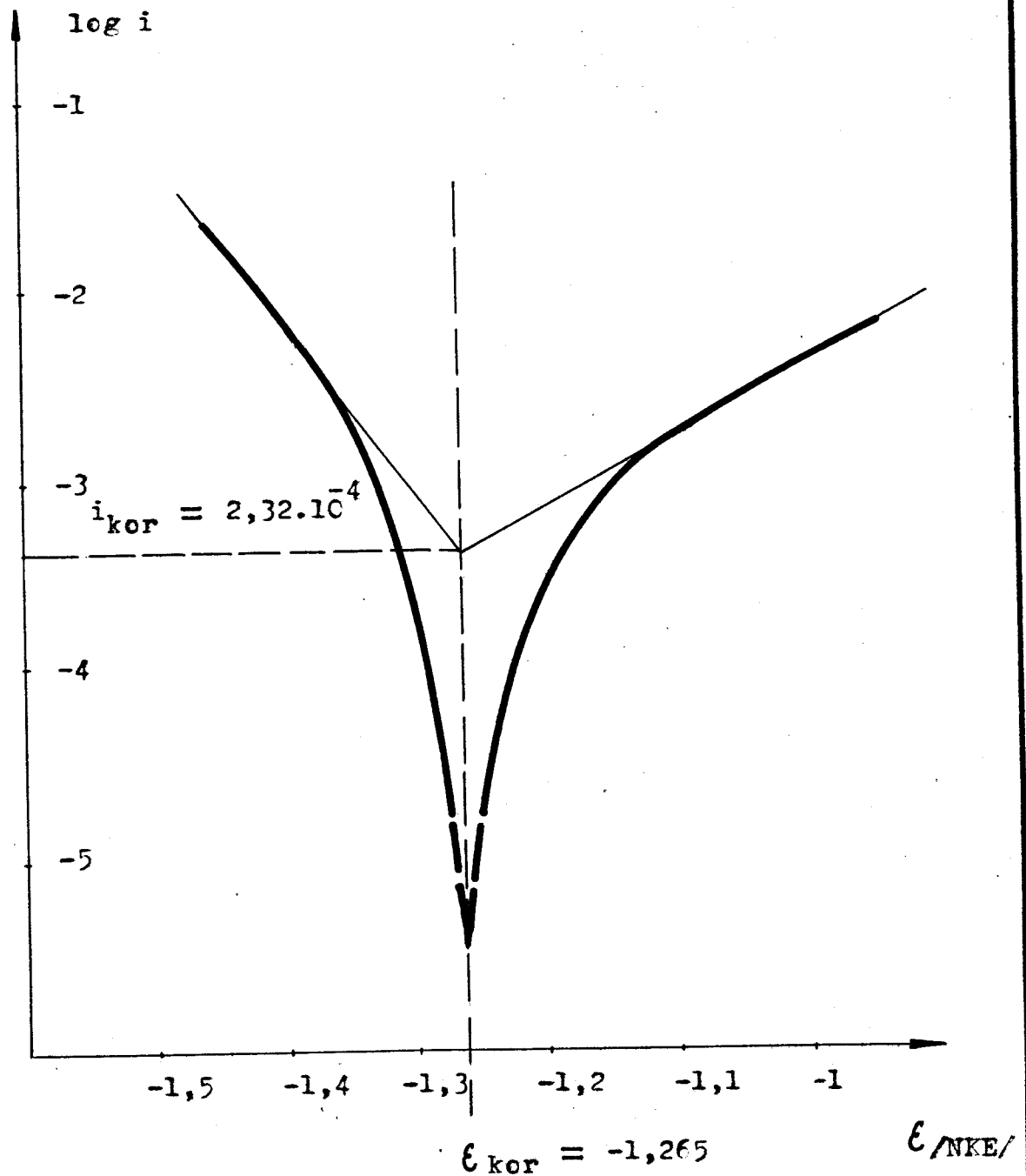
materiál železo Johnson- Mathey
teplota zkoušky $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$



Graf č.2 : Průběh sumárních stacionárních křivek při katodické a anodické polarizaci.

materiál železo Armko

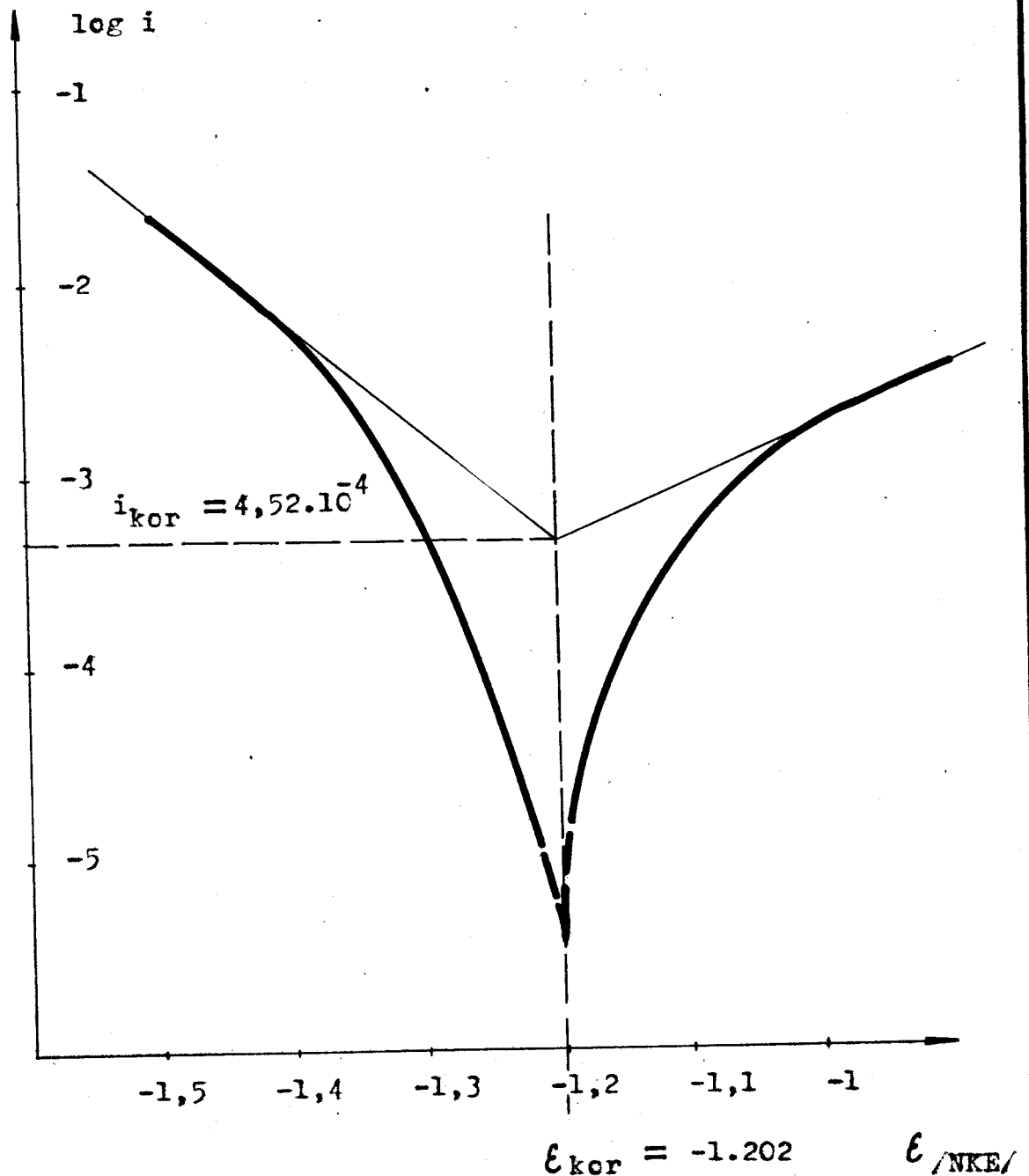
teplota zkoušky $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$



Graf č.3 : Průběh sumárních stacionárních křivek při katodické a anodické polarizaci.

materiál ČSN 12010

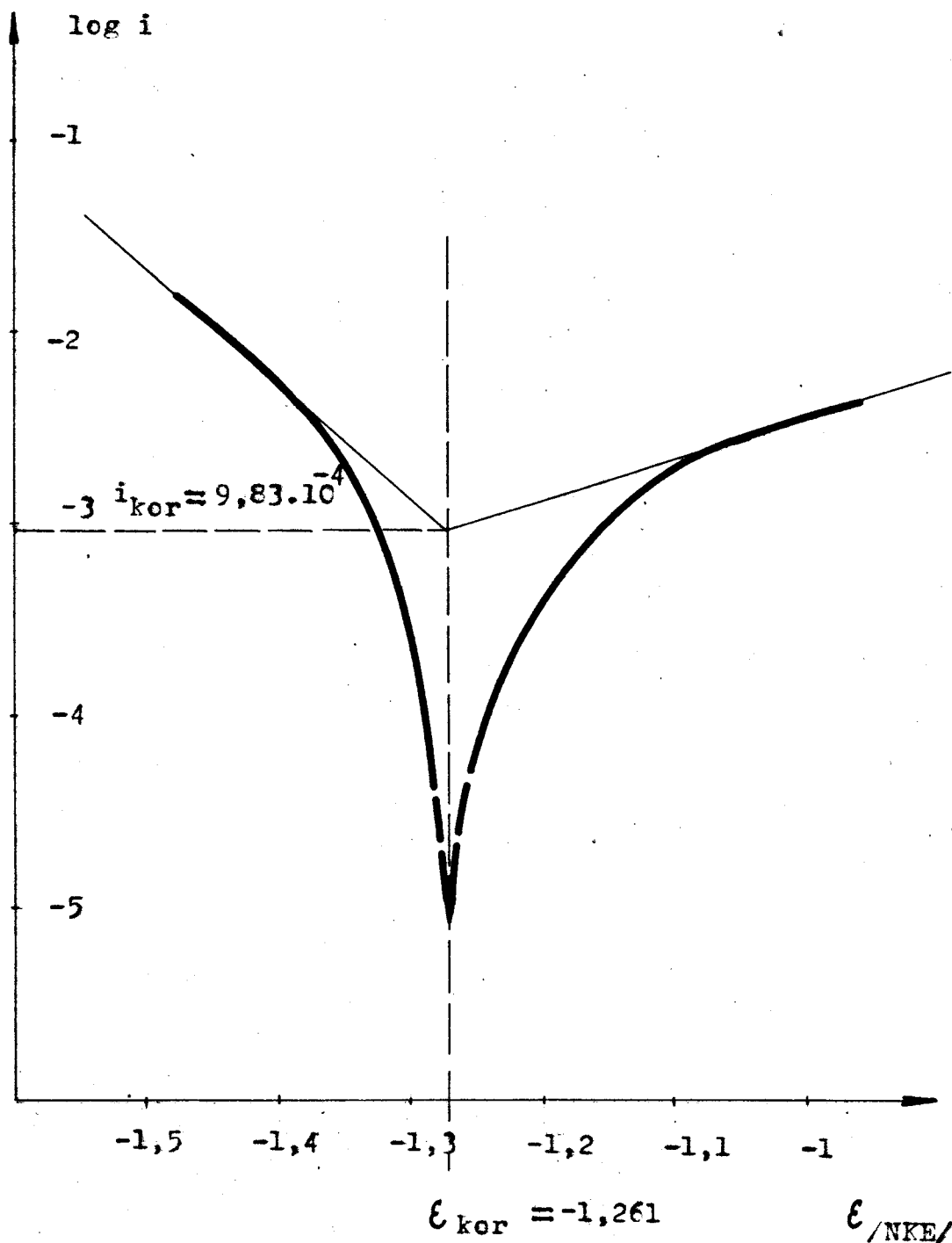
teplota zkoušky $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$



Graf č.4 : Průběh sumárních stacionárních křivek při katodické a anodické polarizaci.

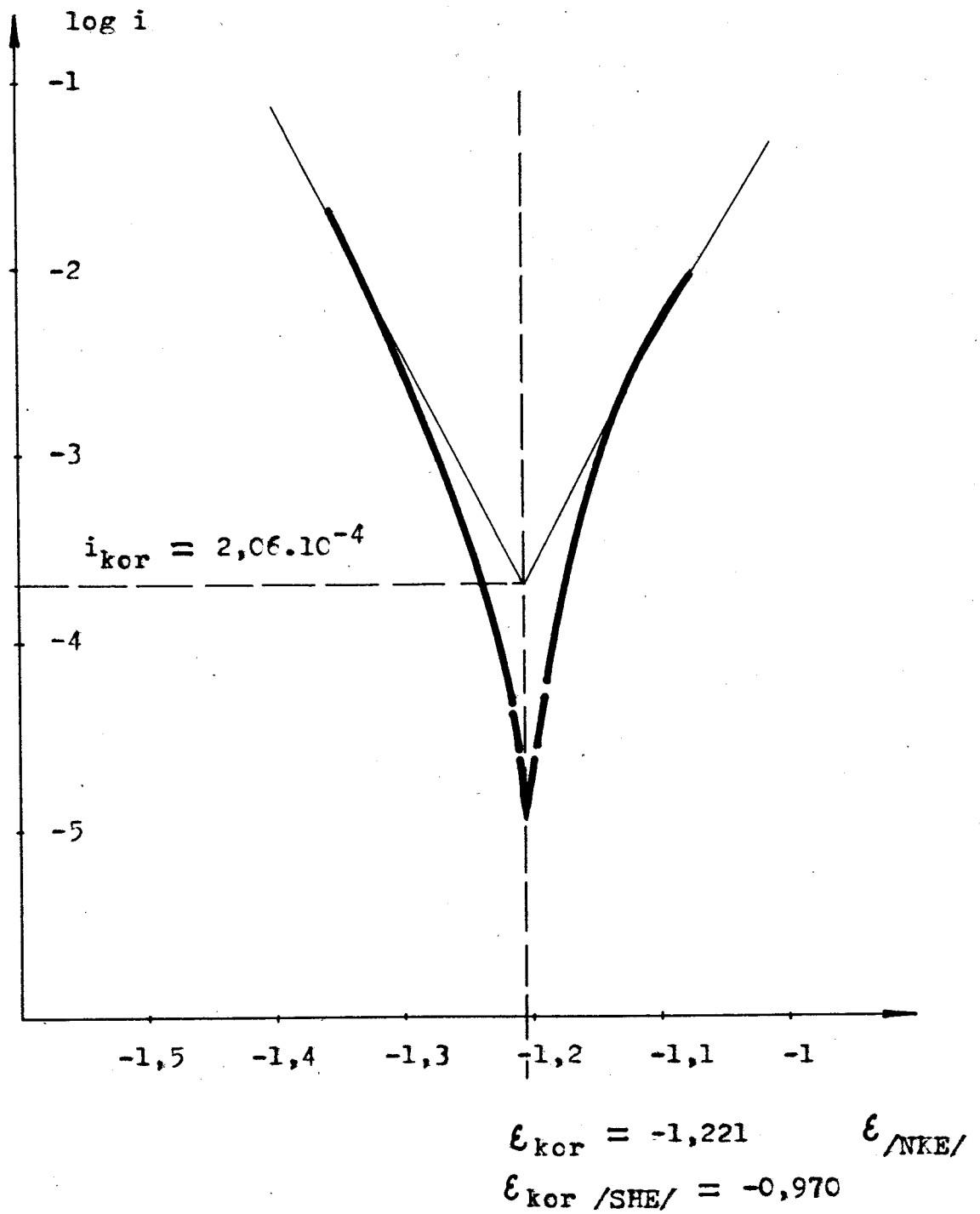
materiál ČSN 12050

teplota zkoušky $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

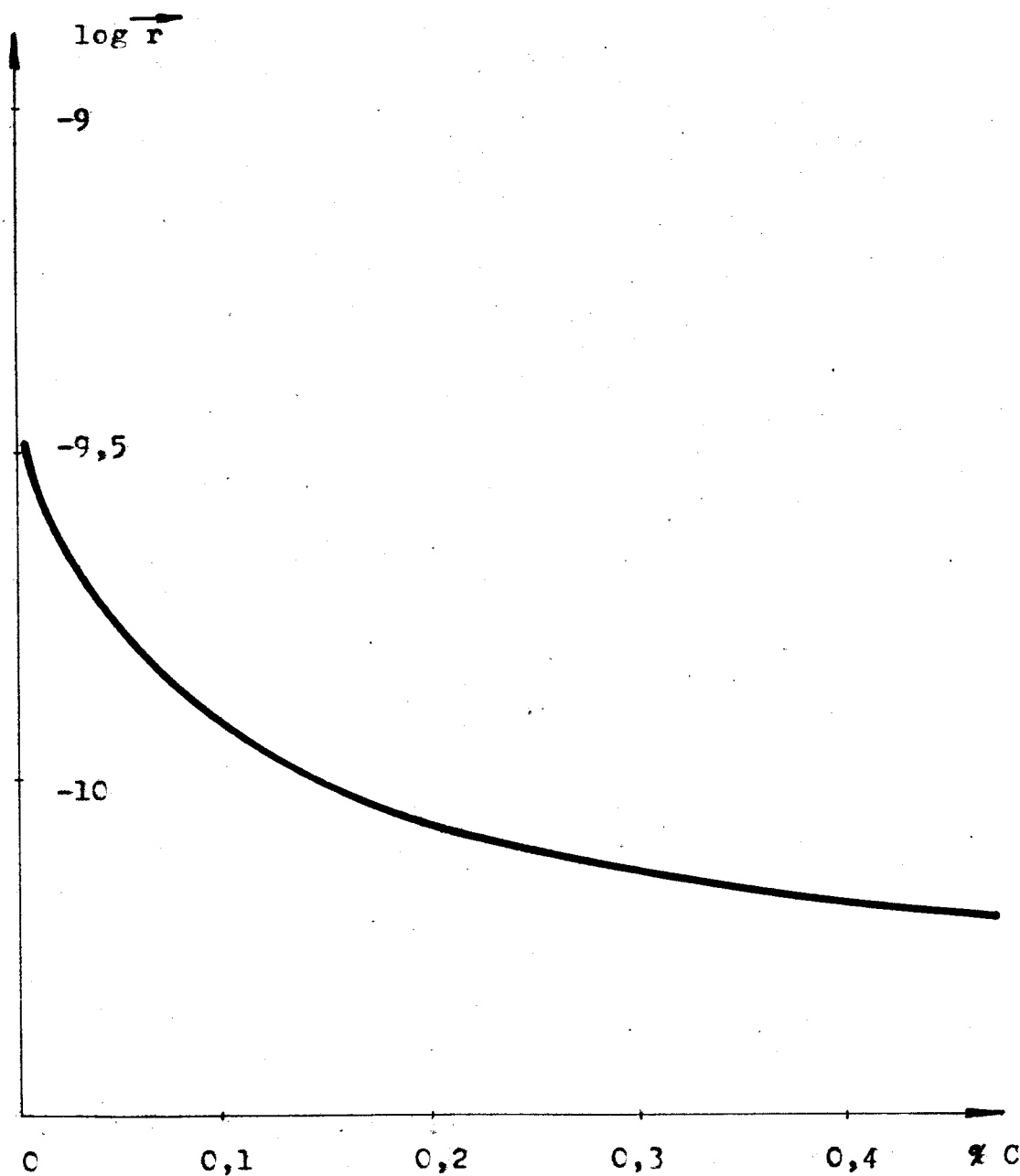


Graf č.5 : Průběh sumárních stacionárních křivek při katodické a anodické polarizaci.

materiál železo "HS" /13/
teplota zkoušky $80^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$



Graf č.6 : Průběh závislosti rychlosti koroze na obsahu uhlíku zjištěné metodou ponorovou.



3. 3. 1. Porovnání metody galvanostatické a ponorové.

Metodou galvanostatickou stacionární je vyjádřena rychlost koroze jako hodnota proudové hustoty i_{kor} [$A\ cm^{-2}$]. U zkoušky ponorové za nedefinovaného pohybu byla rychlost koroze vyjádřena hodnotou r_{kor} [$g\ cm^{-2}\ s^{-1}$]. Aby bylo možno tyto dvě hodnoty navzájem porovnat, je nutné přepočítat rychlost koroze na hodnoty proudové hustoty podle Faradayova zákona /28/.

V tabulce č.13 jsou uvedeny jednotlivé materiály s příslušnými obsahy uhlíku a korozními hustotami i_{kor} získanými oběma metodami.

Ponorovou metodou se rychlost koroze stanoví na základě chemické analýzy množství korozních zplodin v prostředí, ze změny rozměrů nebo váhového úbytku. Udává integrální hodnoty rychlostí koroze v určitém časovém intervalu.

Metody elektrochemické udávají diferenciální hodnoty, to je okamžité hodnoty rychlosti koroze.

Tabulka č. 13 : Porovnání proudových hustot získaných metodou ponorovou a galvanostatickou.

Materiál	% C	ponorová zk. i_{kor} [$A\ cm^{-2}$]	galvanostatická i_{kor} [$A\ cm^{-2}$]
Fe-Johnson	0,00	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$
Fe-Armko	0,01	$2,85 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$
ČSN 12010	0,1	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$
ČSN 12050	0,46	$5,10 \cdot 10^{-5}$	$9,83 \cdot 10^{-4}$

Jak je zřejmé z tabulky, korozní proudové hustoty získané oběma metodami se liší. Korozní proudová hustota vyčíslená z váhových úbytků ponorové zkoušky je přibližně desetkrát nižší než údaje získané z polarizačních křivek metodou galvanostatickou proudem. Lze to vysvětlit tím, že při ponorové zkoušce, na rozdíl od galvanostatického měření, je zkoumaný vzorek vystaven působení korozního prostředí 24 hod. Při galvanostatickém měření se příslušné potenciály, odpovídající příslušné proudové hustotě, ustálily asi po pěti minutách.

Při ponorové zkoušce, vzhledem k její dlouhodobosti, mohlo dojít k podstatnějším změnám kvality povrchu měřeného vzorku, než v případě galvanostatického snímání polarizačních křivek. Rozdíl může spočívat v tom, že při ponorové zkoušce může dojít k následujícím jevům:

- a/ povrch vzorku se částečně pasivuje
- b/ vyloučené kysličníky železnatoželezité / Fe_3O_4 / do jisté míry část plochy blokují a tím se aktivní povrch zmenšuje
- c/ ke změně mikrogeometrie povrchu vzorku .

Největší vliv na snížení korozní proudové hustoty u ponorové zkoušky má pravděpodobně částečná pasivace povrchu vzorků.

Tento závěr je správný, neboť korozní potenciál železné elektrody v roztoku alkalického hydroxydu se posouvá po určité době ke kladnějším hodnotám, i když je přístup vzduchu eliminován.

Jak již bylo na katedře zjištěno, zušlechtil se korozní potenciál železné elektrody v 13,5 molárním roztoku KOH, který byl probubláván dusíkem, při 20°C za 5,5 hodin oproti původní hodnotě o 0,015 V /7/.

Není také zcela vyloučeno vytvoření souvislejší vrstvy magnetitu, který povrch blokuje. Dále se u uhlíkových ocelí může projevit vliv zplodin rozkladu cementitu.

Podle výsledků měření je pravděpodobné, že proces rozpouštění železa v 50% vodném roztoku KOH při teplotě 80°C je děj elektrochemický.

Jelikož v průběhu zkoušek nebyly v roztoku pozorovány sraženiny, dá se předpokládat, že dusík, vháněný do roztoku, omezoval vliv kyslíku. Při procesu se uvolňoval plynný vodík, jehož unikání z korozního prostředí bylo možno vizuálně pozorovat.

Drsnost povrchu zkoumaných vzorků se zkouškami prakticky nezměnila. To potvrzuje náš předpoklad, že jde o korozi rovnoměrnou.

3. 3. 2. Diskuze naměřených výsledků a porovnání s literárními daty z dostupné literatury.

V práci bylo provedeno měření korozního a elektrochemického chování dvou druhů čistého železa a dvou druhů konstrukčních ocelí ve 13,5 molárním roztoku hydroxydu draselného KOH při teplotě 80 ± 0,5°C a probublávání čistého žárovkárenského dusíku /průtok dusíku byl ve všech případech 2 l/min /.

Měření bylo provedeno ponorovou zkouškou a metodou elektrochemickou, galvanostatickou přímou.

Rychlosti koroze jsou vyjádřeny jako korozní proudové hustoty i_{kor} [$A \text{ cm}^{-2}$].

Kromě zjišťování korozní rychlosti byly navíc zaznamenány hodnoty proudových hustot, vedoucích ke vzniku pasivity a potenciály pasivovaných elektrod.

Jelikož má obsah uhlíku značný vliv na chování kovových materiálů v alkalických roztocích, zaznamenali jsme v grafu č.6 vliv procenta uhlíku na rychlost koroze r_{kor} . Zjištěné výsledky dokazují, že u zkoušených materiálů s rostoucím obsahem uhlíku se rychlost koroze zvětšuje. Nejnižší je u železa Johnson, které obsahuje jen nepatrné množství uhlíku, nejvyšší je u oceli ČSN 12050 s 0,46 % C. Mezi rychlostí koroze železa Armko a oceli ČSN 12010 není prakticky rozdíl, třebaže ocel ČSN 12010 obsahuje asi desetinásobné množství uhlíku oproti železu Armko.

Porovnáním naměřených hodnot jsme zjistili, že mezi chování čistých druhů železa a uhlíkových ocelí s nízkým a středním obsahem uhlíku není významný rozdíl.

Správnost této domněnky potvrzují výsledky práce publikované A.R.Tourkym a spolupracovníky /8/. Tito autoři prováděli polarizační měření v 1,4 molární NaOH /teplota neudána, pravděpodobně při teplotě místnosti, to je kolem 20°C / na elektrodách z těchto materiálů:

- 1/ spektroskopicky čisté železo Johnson-Mathey
- 2/ ocel o složení 0,15 % C, 0,25 % Si, 0,5 % Mn,
0,35 % C, 0,27 % Si, 0,49% Mn
0,60 % C, 0,26 % Si, 0,48% Mn

Publikovali závěr, že ocel do obsahu 0,9 % C má obdobné elektrochemické chování jako čisté železo. Ocel obsahující víc než 0,9 % C se v alkalických roztocích chová odlišně. Příčinou je obsah cementitu sekundárně vyloučeného ve struktuře.

Nevyjasněná zůstává otázka, zda na rychlost koroze nemají vliv jiné metalurgické faktory, které vliv obsahu uhlíku zastíňují.

Při korozi železa a nízkouhlíkaté oceli v roztocích o vysokém pH nemá pravděpodobně obsah nečistot takový význam jako u koroze železa a oceli v kyselinách.

V tabulce č.14 jsou uvedeny korozní potenciály získané extrapolací lineárních částí polarizačních křivek. Hodnoty korozních potenciálů ve vodíkové stupnici ϵ /SHE/ se pohybují od -1,02 do -0,96 V. Vzhledem k tomu, že se jedná o smíšené potenciály, které závisí také na stavu povrchu, jsou tyto hodnoty málo rozdílné.

Jak je zřejmé z měření, je korozní potenciál železa a oceli v koncentrovaném roztoku hydroxydu draselného KOH při 80°C velmi záporný. Jeho hodnota je přibližně -1 V /uvedeno ve vodíkové stupnici/.

Předpokládáme-li, že hodnota korozního potenciálu se nachází mezi hodnotami rovnovážných potenciálů ionizace železa v železnatan a redukce vody v plynný vodík, znamená to, že obě tyto reakce probíhají při poměrně záporných potenciálových hodnotách.

Tabulka č. 14 : Korozní potenciály a korozní proudové hustoty.

Materiál	ϵ_{kor} /NHE/ [V]	ϵ_{kor} /SHE/ [V]	i_{kor} [A cm ⁻²]
Fe Johnson	-1,228	-0,987	2,05.10 ⁻⁴
Fe Armko	-1,265	-1,024	2,32.10 ⁻⁴
ČSN 12010	-1,202	-0,961	4,52.10 ⁻⁴
ČSN 12050	-1,261	-1,020	9,83.10 ⁻⁴

V.V.Losev, B.N.Kabanov prováděli galvanostatické zkoušky v 10ti normálním NaOH /30 % NaOH/ při teplotě $80 \pm 0,1^\circ\text{C}$ s elektrodami ze železa spektrální čistoty značky "HS". Roztok byl promícháván čistým dusíkem. Potenciál/vyjadřovali/ve stupnici standardní vodíkové elektrody se vyjadřujem. přičtením hodnoty $-0,920\text{ V}$. /1/

$$\xi_{\text{SHE}} = \xi_{\text{H}_2} - 0,920$$

Hodnoty zjištěné uvedenými autory jsou zaznamenány v tabulkách č.15 a 16 a přeneseny do grafu č.5.

Z grafu jsme odečetli korozní proudovou hustotu i_{kor} a korozní potenciál ξ_{kor} . Tyto hodnoty se jen nepatrně liší od hodnot získaných při našem měření.

Při polarizačním měření byly též zaznamenány proudové hustoty potřebné k vyvolání pasivního stavu u zkoušených materiálů a příslušné potenciály v pasivním stavu /tabulka č.17/. U zkoušených materiálů se pasivační proudové hustoty pohybují v rozsahu od 1 do 3 mA cm^{-2} . Prakticky není většího rozdílu mezi čistými druhy železa a ocelí, což také svědčí o elektrochemické podobnosti těchto materiálů. Vliv obsahu uhlíku se tu prakticky neprojevuje.

Potenciálové hodnoty ustálené v pasivním stavu činí přibližně $+0,4 - +0,5\text{ V}$, což odpovídá očekávaným hodnotám.

Protože se kovové materiály v koncentrovaných roztocích alkalických hydroxydů i při vyšších teplotách snadno pasivují, lze k ochraně zařízení pracujících s těmito roztoky použít anodické ochrany.

Proudové hustoty potřebné k pasivaci jsou zde poměrně nižší než při anodické ochraně v kyselých roztocích. Zjištěné hodnoty jsou jen orientační. Ke zjištění přesnějších hodnot by bylo potřeba použít potenciostatického měření.

Tabulka č. 15 : Anodická polarizace.

materiál železo spektrálně čisté "HS"
teplota zkoušky 80[±] 0,1°C /13/

H_2 /exp/ [V]	ξ /SHE/ [V]	$\log i_A$	i_A [A cm ⁻²]
+0,045	-0,875	-2,7	2,01.10 ⁻³
+0,015	-0,905	-3,1	7,95.10 ⁻⁴
-0,020	-0,940	-3,4	3,98.10 ⁻⁴
-0,040	-0,960	-3,8	1,57.10 ⁻⁴
-0,050	-0,970	-4,15	7,08.10 ⁻⁵
-0,060	-0,980	-4,4	3,98.10 ⁻⁵

Tabulka č. 16 : Katodická polarizace. /13/

H_2 /exp/ [V]	ξ /SHE/ [V]	$\log i_K$	i_K [A cm ⁻²]
-0,18	-1,100	-2,0	1,00.10 ⁻²
-0,16	-1,080	-2,3	5,02.10 ⁻³
-0,13	-1,050	-2,75	1,78.10 ⁻³
-0,10	-1,020	-3,3	5,02.10 ⁻⁴
-0,075	-0,995	-3,8	1,57.10 ⁻⁴
-0,05	-0,970	-4,4	3,98.10 ⁻⁵

Tabulka č. 17 : Pasivační potenciály a pasivační proudové hustoty.

materiál	i_{pas} [A cm ⁻²]	ϵ_{pas} /SHE/ [V]
Fe Johnson	$2,384 \cdot 10^{-3}$	+0,480
Fe Armko	$3,180 \cdot 10^{-3}$	+0,462
ČSN 12010	$1,305 \cdot 10^{-3}$	+0,404
ČSN 12050	$2,432 \cdot 10^{-3}$	+0,380

4. Závěr .

- 1/ Úkolem této diplomové práce bylo prozkoumání korozních a elektrochemických vlastností spektrograficky čistého železa Johnson-Mathey, železa Armka, oceli ČSN 12010 a 12050.
- 2/ Bylo sestaveno jednoduché zařízení pro ponorovou zkoušku za nedefinovaného pohybu a aparatura pro galvanostatické proměřování stacionárních polarizačních křivek. Alkalický korozní roztok obsahoval 50 % hydroxydu draselného KOH, teplota zkoušek byla ve všech případech $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$.
- 3/ Korozní váhové úbytky, zjištěné při ponorové zkoušce byly přepočteny na korozní rychlost r_{kor} [$\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$] a dále na korozní proudovou hustotu i_{kor} [A cm^{-2}].
Výsledky byly zapsány do tabulek/tabulky č.1-4/.
- 4/ Závislost korozní rychlosti na obsahu uhlíku byla u ponorové zkoušky vynesena do grafu. Se zvyšujícím se obsahem uhlíku rychlost koroze klesá.
- 5/ Naměřené stacionární hodnoty při katodické i anodické polarizaci studovaných elektrod byly zpracovány tabelárně /tabulky č.5-12/ i graficky /graf č.1-4/.
- 6/ Z grafického znázornění jsme u jednotlivých materiálů pomocí Tafelových přímek odečetli hodnotu korozního potenciálu E_{kor} a velikost odpovídající korozní proudové hustoty i_{kor} .
- 7/ Při anodické polarizaci byly zaznamenány pasivační potenciály E_{pas} a příslušné pasivační proudové hustoty i_{pas} .

VŠST Liberec - fakulta strojní	DIPLOMOVÁ PRÁCE	961 /72
Katedra technologie a nauky o materiálu	1972	List 80
<p><u>4. Použitá literatura.</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. K.Löbel DrSc : Projev ministra výstavby a techniky ČSR /Koroze a ochrana materiálů č.1 - 1972/ 2. R.Bartoníček a kol.: Koroze a protikorozní ochrana kovů /Academia, nakl.ČSAV-Praha 1966/ 3. K.Barton, K.Smrček: Metody zkoušení korozní odolnosti materiálů /SNTL Praha 1957/ 4. U.R.Evans : The Corrosion and Oxidation of Metals /London 1960 - ruský překlad Moskva 1962/ 5. H.Uhlig : Corrosion and Corrosion Control /New York, London 1963 - John Wiley and Sons/ 6. A.Regner : Technická elektrochemie I /Academia, nakl.ČSAV - Praha 1967/ 7. J.Bošek : Soukromé sdělení /dosud nepublikováno/ 8. A.R.Tourky, A.A.Abdulazim, M.M.Anwar: Effect of Carbon Contents on the Corrosion and Passivity of Iron/ Corrosion Science - 5, 301 -1965/ 9. V.V.Romanov : Metody issledovaniya korrozii metallov /Metalurgija - Moskva 1965/ 10. A.C.Makrides : Some electrochemical Methods in Corrosion Research /Corrosion 18 338 - 1962/ 11. Physikalisch-Chemische Methoden der Korrosionsprüfung /Verlag Chemie, Weinheim - 1969/ 12. F.Píšek, L.Jeníček, P.Ryš : Nauka o materiálu I /Academia, nakl.ČSAV - Praha 1968/ 13. V.V.Losev, B.N.Kabanov: Elektrochimičeskoje poveděnie železa v gorjačich koncentrirovaných rostvorch sčeloči -II /Žurnal fiz. chimii 28, 914 - 1953/ 		

V závěru své práce děkuji s.ing J.Boškovi
za rady a čas, které mi věnoval. Jeho znalosti a
zkušenosti mi napomohly zvládnout zadaný úkol.

Liberec 5.7.1972 .

Helena Pydrušková