

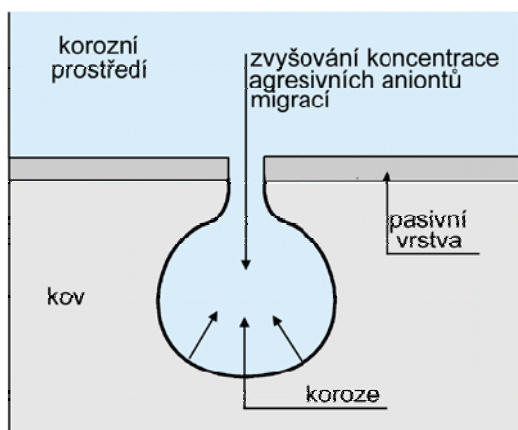
Laboratorní práce č. 2: Bodová koroze cyklickou polarizací

Cíl práce:

Vyhodnotit odolnost vůči bodové korozi poskytnutých vzorků korozivzdorných ocelí v chloridovém prostředí na základě zjištění jejich elektrochemických a metalurgických charakteristik. Zkoumat parametry vzniklých korozní důlků.

Teoretický úvod

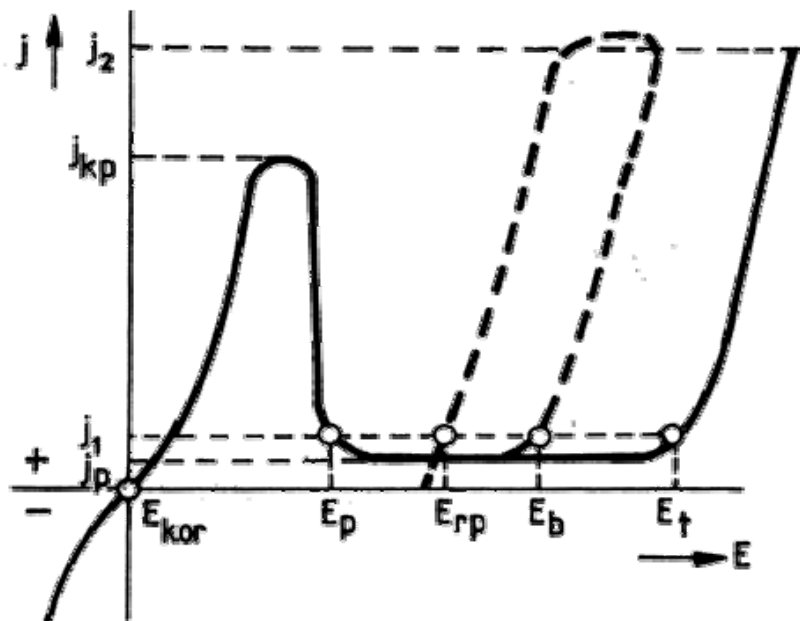
Mechanismus iniciace spočívá v napadení kovu v místech se slabšími ochrannými vlastnostmi pasivní vrstvy (vměstky, hranice zrn) za přítomnosti některých agresivních iontů v roztoku. Korozní proces je autokatalytický. V místě poruchy pasivní vrstvy vzniká důlek, ve kterém migrací vzrůstá koncentrace agresivních iontů a hydrolýzou korozních produktů klesá hodnota pH. Tím se vytvářejí stále agresivnější podmínky, vzniklý důlek se dále šíří a malá velikost ústí důlku nedovoluje výměnu roztoku uvnitř. Lokalizace napadení je dána tím, že aktivně korodující vnitřek důlku je obětovanou anodou pro ostatní pasivní povrch, viz Obr. 1.



Praktická část laboratorní práce je, podle modifikované metody ASTM G 61-89i [1], zaměřena na zjištění odolnosti chromových a niklových ocelí vůči bodové korozi v prostředí chloridů pomocí elektrochemické metody cyklické polarizace. Normou je dáno, jakou rychlostí se musí posunovat potenciál kladným směrem od korozního potenciálu oceli tak, aby v daném prostředí došlo k průrazu její pasivní vrstvy, bod obratu skenu, hodnocení a interpretace testů.

Obr. 1 Schématické znázornění průběhu bodové koroze

Odolnost oceli vůči bodové korozi je charakterizována **průrazovým** (E_b) a **repasivačním** (E_{rp}) **potenciálem**. Při polarizaci od korozního potenciálu E_{kor} směrem do anodické oblasti dochází při překročení potenciálu E_b k lokálnímu porušení pasivní vrstvy a kov se na velmi malé ploše aktivně rozpouští. S pokračující polarizací dále za potenciál E_b se iniciují další korozní důlky a proud se strmě zvyšuje. Metodika zde doporučuje obrátu scanu, kdy se vracíme zpět do korozního potenciálu oceli. Mezitím však často dojde k repasivaci neboli obnově pasivní vrstvy, charakterizované repasivačním potenciálem E_{rp} , kdy již vzniklé lokální poruchy jsou opět pasivovány. Potenciál E_b tak charakterizuje nejnižší hodnotu, kdy ještě iniciují důlky a potenciál E_{rp} nejvyšší hodnotu, kdy již dříve iniciované důlky ještě rostou. Plnou čarou je znázorněno chování v prostředí bez chloridů (např. železa v koncentrované HNO_3). Při polarizaci korozivzdorných ocelí nelze očekávat nárůst proudové hustoty mezi potenciály E_{kor} a E_{rp} .



Obr. 2 Potenciodynamická křivka pasivujícího se kovu s vyznačenými charakteristickými potenciály a proudovými hustotami

Odolnost korozivzdorných ocelí vůči lokální korozi v chloridovém prostředí se zlepšuje tak, jak se při stoupajícím obsahu legur zlepšuje kvalita a ochranné vlastnosti jeho pasivního filmu. Odolnost se často hodnotí podle indexů PRE/PREN (*pitting resistance equivalent*) nebo indexu MARC (*measure of alloying to resistance against corrosion*).

Index důlkové koroze (pitting index) jsou definován takto:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} \quad (1)$$

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 16 \% \text{N}, \quad (2)$$

$$\text{PREN}^* = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo} + 0,5 \% \text{W}) + 16 \% \text{N} \text{ (při legování oceli wolframem)} \quad (3)$$

$$\text{MARC} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 20 \% \text{N} + 20 \% \text{C} - 0,5 \% \text{Mn} - 0,25 \% \text{Ni}. \quad (4)$$

Indexy PREN/MARC jsou užitečné pro řazení ocelí podle odolnosti k chloridové korozi. Pokud indexy dosáhnou hodnotu 40, pak se takové materiály považují za zcela odolné mořské vodě. Nižší hodnoty pH dále snižují použitelnost ocelí v chloridovém prostředí.

Zatímco index MARC je shledáván jako výhodnější pro posouzení odolnosti k důlkové, ale i štěrbinové korozi austenitických korozivzdorných ocelí a niklových slitin, index PRE/PREN lépe odráží odolnost ocelí méně legovaných s nižším obsahem niklu. Opatrnost je třeba, pokud se v daném prostředí vyskytují ještě další aktivátory důlkové koroze (fluoridy, thiosíran, jodidy). Příkladem korozního systému s vysokým potenciálem důlkové koroze od chloridů a fluoridů je čerpadlo v nádrži absorbéru dodávající vápencovou suspenzi do trysek odsiřovacího reaktoru uhelných elektráren.

Experimentální postup a vyhodnocení

1. Dodané ocelové vzorky obruste brusnými papíry SIA 120 a 600 na vodní brusce, očistěte acetonem a osušte. Pomocí optického mikroskopu se ujistěte, že na ploše nejsou žádné důlky.



NÁVODY PRO LABORATOŘE ENERGETIKY

2. Připravte první zkušební elektrolyt NaCl (1% hm.) a druhý zkušební elektrolyt 1% hm. NaCl s přídavkem 1 % hm. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
3. Připravte měřicí celu s klasickým tříelektrodovým uspořádáním (*pracovní elektroda* – vzorek oceli; *pomocná elektroda* – Pt síťka; *referenční elektroda* – standardní SCE elektroda, $E_{\text{SCE}} = 0,242 \text{ V}$, při $T = 25^\circ\text{C}$).
4. Pomocí přístroje Gamry Reference 600+ změřte korozní potenciál (přibližně 10 minut) a cyklické polarizační křivky oceli v prostředí elektrolytu.
 - *samovolný korozní potenciál*: Experiment – DC Corrosion – Corrosion Potential (konečnou hodnotu E_{kor} запиšte do protokolu)
 - *cyklické polarizační křivky*: Experiment – DC Corrosion – Cyclic Polarization

Nastavení parametrů (Cyclic Polarization)

Potenciál vzorku je posunován od *Initial E* k *Apex E*, kde se scan obrací. Zpětný scan je od *Apex E* k *Final E*. Počáteční scan může být obrácen před dosažením *Apex E*, pokud proud přesáhne hodnotu parametru *Apex I*.

Initial E: -20 mV vs Eoc

Apex E: 2 V vs Eoc

Final E: -0,1 V vs Eoc

Forward Scan: 1 mV/s

Reverse Scan: 1 mV/s

Apex I: 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Sample period: 5 s

5. Elektrolyt vylijte z přítlačné cely, posuňte vzorek tak, aby byla exponována část povrchu nenapadená důlkovou korozí, naplňte celu druhým elektrolytem a celý postup od bodu 4 opakujte.
6. Získaná data jsou programem Gamry Framework zapsána a uložena v poznámkovém bloku. Převedte data do vhodného tabulkového editoru (MS Excel, OriginLab atd.), vytvořte polarizační křivky (závislost elektrického proudu na potenciálu) a z nich odečtěte pro obě měření průrazový a repasivační potenciál.

Vyhodnocení výsledků

1. Vytvořený graf polarizačních křivek vložte do protokolu.
2. Uveďte hodnoty korozního, průrazového a repasivačního potenciálu odečtené pro obě prostředí z polarizačních křivek nebo měření samovolného korozního potenciálu.
3. Okomentujte rozdíly mezi získanými hodnotami.

Literatura a doporučená literatura

ASTM G 61-89i Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys