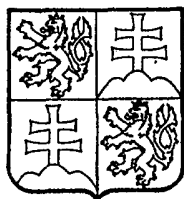


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 3856-88.M
(22) Přihlášeno 03 06 88

(40) Zveřejněno 14 11 89
(45) Vydáno 19 03 91

270 341

(11)

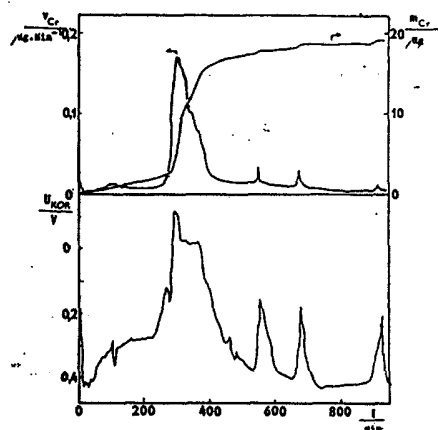
(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 17/00

(75) Autor vynálezu SILBER ROSTISLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob zjišťování kinetiky a mechanismu elektrochemické koroze kovů

(57) Způsob zjišťování kinetiky a mechanismu elektrochemické koroze kovů v modelových podmínkách kombinovanou radiometrickou a elektrochemickou metodou. Vzorek zkoumaného materiálu se označí radioindikátory, umístí se do reakční nádoby s elektrolytem. Snímají se časové závislosti korozního, případně řízeného **potencionálu**, případně řízené proudové hustoty zkoumaného materiálu. Současně se zjišťuje obsah jednotlivých složek označených radioindikátory uvolňujících se do elektrolytu.



Vynález se týká způsobu zajišťování kinetiky a mechanismu elektronické koroze kovů v modelovaném korozním prostředí.

Pro studium elektrochemické koroze kovů a pro hodnocení korozní odolnosti uvažovaných kovových materiálů pro daný korozní systém jsou známy a používány elektrochemické metody, založené na měření polarizačních křivek testovaných materiálů v příslušném elektrolytu. Rozborem potenciodynamických, potenciostatických a intenziostatických polarizačních křivek lze získat základní údaje pro hodnocení korozních vlastností kovových materiálů. Kvantitativní údaje o množství jednotlivých složek vzorku, rozpouštějících se v korozním prostředí, lze získat citlivými analytickými metodami, mezi kterými radioindikátorové metody splňují požadavky kladené na citlivost a selektivnost stanovení mnohdy velmi nízkého obsahu rozpouštěných složek. Radiometrické stanovení obsahu radioindikátorů označených složek kovových materiálů na základě měření aktivity korozního prostředí v různých časových intervalech umožňuje relativně snadné sledování kinetiky rozpouštění kovových materiálů.

Nedostatkem těchto známých metod je skutečnost, že elektrochemické metody poskytují pouze kvalitativní informace o korozním chování kovových materiálů a na druhé straně radiometrické metody poskytují pouze kinetické údaje o rozpouštění zkoušených materiálů.

Známy stav techniky v této oblasti zdokonaluje způsob zjišťování kinetiky a mechanismu elektrochemické koroze kovů, při kterém se vzorky zkoumaného materiálu, jehož složky jsou označovány radioindikátory, ponoří do korozního prostředí, podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se současně měří elektrochemické parametry vzorku polarizační metodou a časová závislost obsahu rozpuštěných složek vzorku v korozním prostředí radiometrickou metodou, přičemž se pomocí odstředivého čerpadla zajišťuje cirkulace korozního prostředí.

Polarizační metodou lze měřit buď časovou závislost korozního potenciálu, nebo časovou závislost potenciálu vzorku řízeného vkládanou proudovou hustotou, popřípadě časovou závislost proudu na vkládaném potenciálu. Složky zkoumaného materiálu lze označit radioindikátory, například aktivací neutrony v jaderném reaktoru nebo nabitými částicemi v cyklotronu. Cirkulaci korozního prostředí - elektrolytu - mezi reakční nádobkou, ve které je umístěn vzorek, a měrnou celou s detekční jednotkou je umožněno radiometrické měření obsahu rozpuštěných složek testovaného materiálu v elektrolytu v časovém průběhu korozní zkoušky.

Uvedené nedostatky v podstatě odstraňuje způsob zjišťování kinetiky a mechanismu elektrochemické koroze kovů, jehož podstata spočívá v tom, že se vzorek zkoumaného materiálu označí radioindikátory, umístí do reakční nádoby s elektrolytem, cirkulujícím mezi reakční nádobou a měrnou celou, potom se snímají časové závislosti korozního, popřípadě řízeného potenciálu, popřípadě řízené proudové hustoty zkoumaného materiálu a současně zjišťuje obsah jednotlivých jeho složek označených radioindikátory uvolňujících se do elektrolytu.

Způsob zjišťování kinetiky a mechanismu elektrochemické koroze kovů v modelových podmínkách kombinovanou radiometrickou a elektrochemickou metodou podle vynálezu umožňuje stanovit kinetiku a mechanismus elektrochemické koroze kovových materiálů za zvolených podmínek korozní zkoušky a tak vhodně spojit kvalitativní elektrochemické údaje s radiometricky stanovenými kvantitativními údaji o rozpouštění složek kovových materiálů.

Způsob zjišťování průběhu elektrochemické koroze v modelovaných korozních podmínkách kombinovanou radiometrickou a elektrochemickou metodou lze provádět například tak, že vzorek testovaného materiálu se ozáří v jaderném reaktoru, popřípadě v cyklotronu, zavěsí na platinový drátek, který umožňuje snímání korozního potenciálu, popřípadě vkládání počátečního řídicího potenciálu nebo proudové hustoty při potenciostatických, potenciodynamických nebo intenziostatických měřeních, a umístí do reakční nádoby, která je spojena dvouvětvovým solným můstkem se srovnávací elektrodou a která dále obsahuje pracovní platinovou elektrodu. Přírodní reakční nádobka se naplní elektrolytem a pomocí cirkulační jednotky, která je tvořena odstředivým čerpadlem, realizovaným v tomto případě pouzdem, ve kterém rotuje magnetické míchadlo, spojeným s reakčním prostorem, je celý okruh zahrnující i měrnou celou naplněnou elektrolytem, který cirkuluje mezi reakční nádobkou a měrnou celou. Tříelektrodové uspořádání takto umožňuje snímání potenciostatických, potenciodynamických a intenziostatických polarizačních křivek a uspo-

řádání měrná cela - detektor snímání kinetických křivek rozpouštění jednotlivých radioindikátory označených složek.

V uvedeném experimentálním uspořádání lze provádět automatický sběr elektrochemických a radiometrických dat v časovém průběhu korozní zkoušky a na základě jejich automatického hodnocení lze dále provádět modifikaci korozních podmínek, jako je změna proudové hustoty vkládané na vzorek, popřípadě změna řídicího potenciálu.

Vynález a jeho účinky jsou dále podrobněji vysvětleny na příkladu konkrétního vynálezu za pomoci popisu připojených výkresů, kde na obr. 1 jsou uvedeny polarizační křivky vzorků oceli 14Cr1Ni2 popouštěných při teplotách 300 °C - křivka 1, 560 °C - křivka 2, 680 °C - křivka 3 v modelovém korozním prostředí, a na obr. 2 je závislost korozního potenciálu - U_{KOR} , množství rozpouštěného chromu - m_{Cr} a korozní rychlosti v_{Cr} na čase u vzorku popouštěného při teplotě 480 °C.

Vzorky oceli 14Cr1Ni2 byly po žíhání při teplotě 1 040 °C po 45 min. popouštěny při teplotách v rozsahu 380 až 640 °C s následným chlazením na vzduchu. Potom byly vzorky upraveny na rozměry 1 x 10 x 30 mm a mechanicky obroušeny na hrubost 3/0. Ke sledování kinetiky rozpouštění oceli byl vybrán radioizotop Cr-51, který vzniká ozáření oceli neutrony v jaderném reaktoru. Modelové korozní prostředí mělo následující složení: 0,6 g $Fe_2/SO_4/4 \cdot 9 H_2O$, 1,61 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, 0,93 g $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ a 1,11 g $ZnSO_4$ v 1 litru roztoku. Redox potenciál tohoto korozního prostředí měřený platínovou elektrodou proti kalomelové elektrodě činil 0,48 V. Před vlastní korozní zkouškou byly vzorky mořeny ve zředěné HNO_3 , odmaštěny v toluenu a opláchnuty vodou.

Základní informace o korozním chování sledovaného materiálu v modelovém korozním prostředí byly získány z polarizačních křivek, znázorněných na obr. 1. Ze závislosti proudové hustoty na řídicím potenciálu vyplývá, že oblast pasivity oceli je poměrně široká a pohybuje se v rozmezí 0,1 až 0,4 V.

Na obr. 2 je uvedena časová závislost korozního potenciálu vzorku oceli popouštěného při teplotě 480 °C a paralelně radiometricky získaná časová závislost hmotnosti rozpouštěného chromu a korozní rychlosti chromu, získaná derivací předchozí závislosti. Z časové závislosti korozního potenciálu vyplývá, že po počáteční fázi, kdy se hodnota korozního potenciálu přibližuje hodnotě redox potenciálu korozního prostředí /0,48 V/, dochází k jeho posunu k zápornějším hodnotám. Po době asi 250 min. korozní potenciál prudce klesne až na hodnotu kolem -0,1 V a do doby asi 500 min. pozvolně stoupá na hodnotu asi 0,40 V. Tento průběh se na kinetické křivce projeví prudkým vzrůstem množství rozpouštěného chromu a kvalitativně obdobnou závislostí korozní rychlosti chromu na čase. V dalším časovém průběhu dochází ke změnám korozního potenciálu v intervalu hodnot 0,40 až 0,20 V, které se na kinetické křivce projeví obdobným způsobem jako v případě prvního píku.

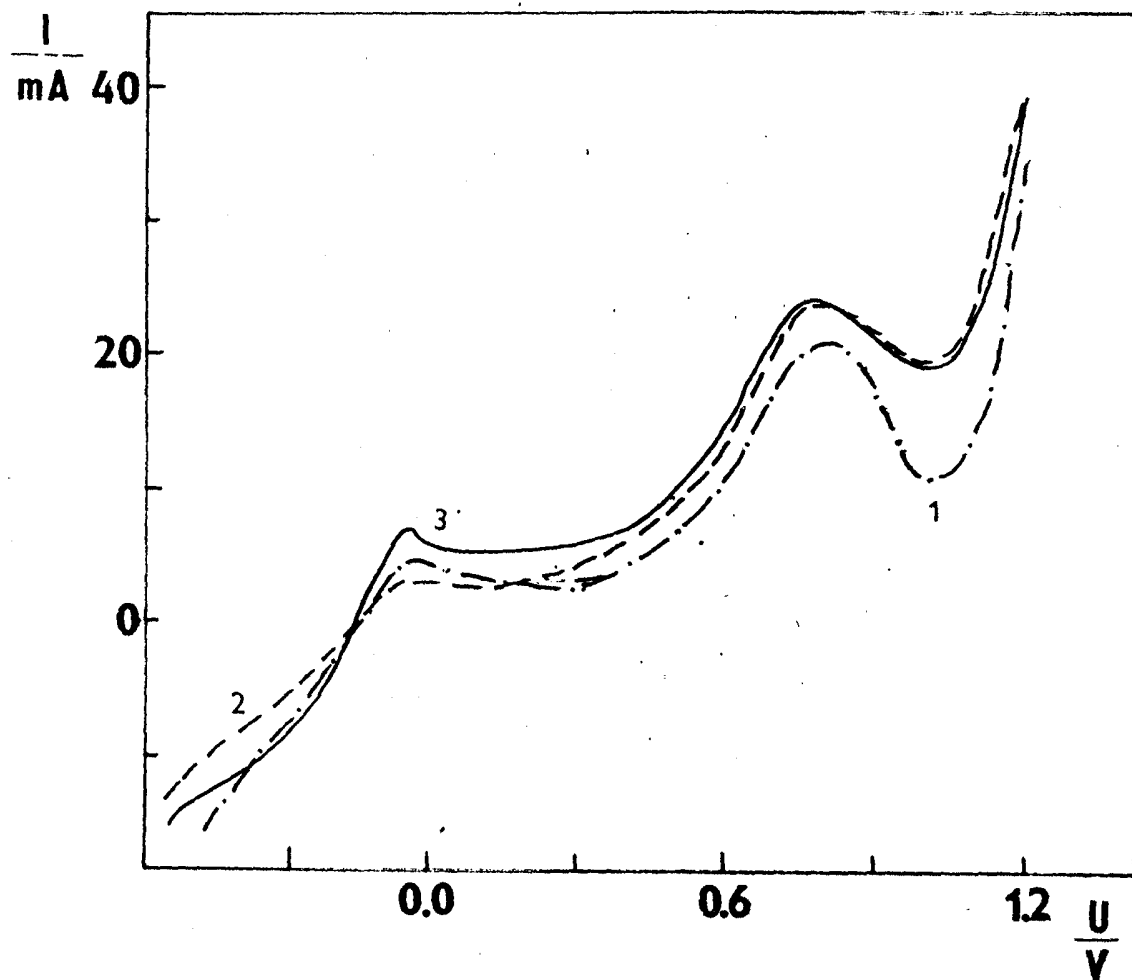
Časový průběh korozního potenciálu a korozní rychlosti odpovídá představám o průběhu bodové koroze chromových ocelí v prostředí obsahujícím chloridové ionty. Předností uvedeného způsobu sledování je skutečnost, že lze získat informace o průběhu nerovnoměrných druhů koroze měřením kinetiky rozpouštění složek oceli. Doplnění kinetických křivek měřením korozního potenciálu ukazuje zase na oblast potenciálu, ve které koroze probíhá, a lze tak získat informace o elektrochemickém průběhu sledovaného děje.

Vynález je určen pro základní hodnocení průběhu elektrochemické koroze kovových materiálů v kapalném korozním prostředí a získané výsledky lze využít ve strojírenství a hutnictví zejména pro hodnocení a kontrolu jakosti legovaných ocelí a slitin určených pro použití v různých korozních podmínkách.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

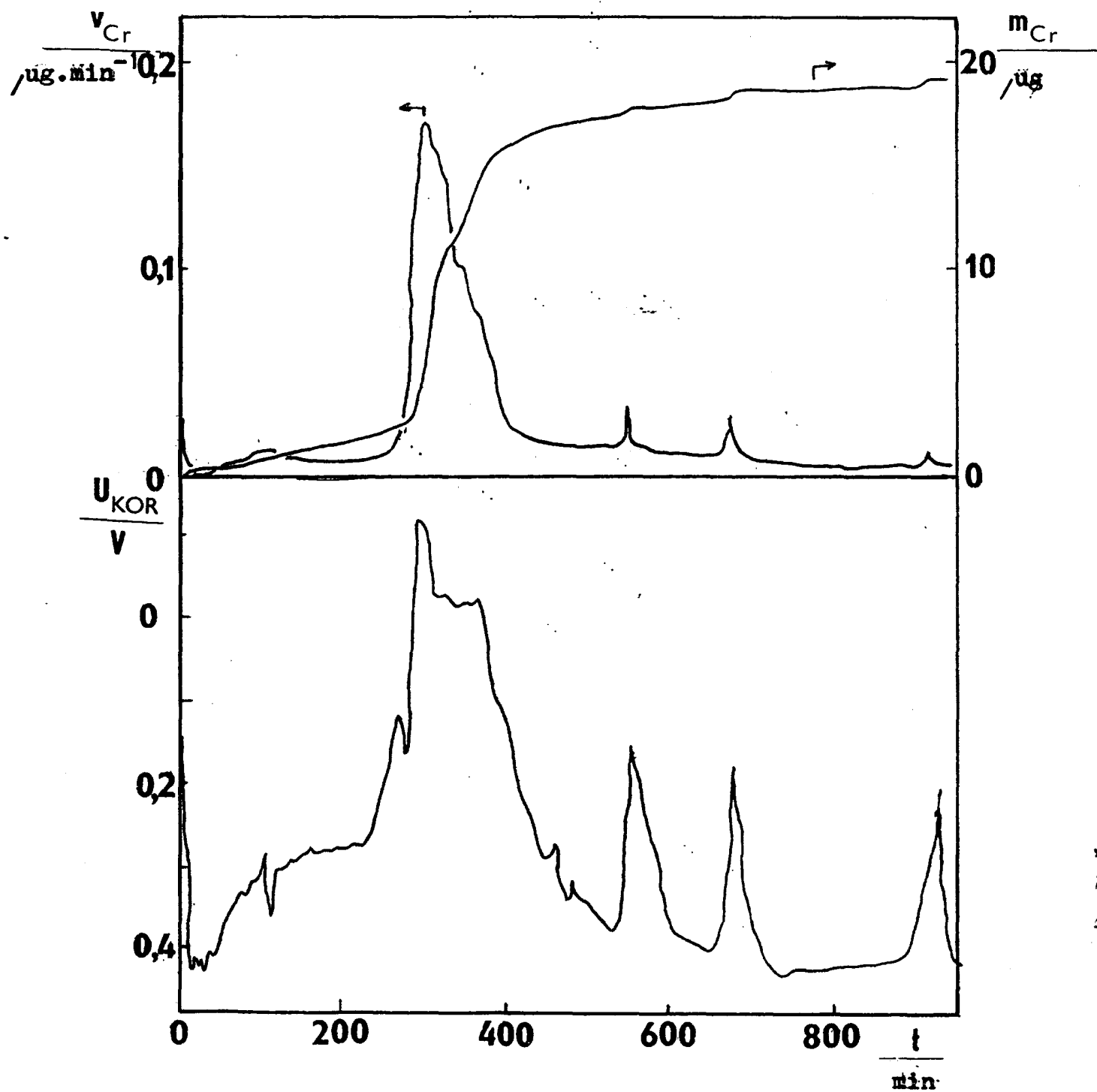
Způsob zjišťování kinetiky a mechanismu elektrochemické koroze kovů v modelových podmínkách kombinovanou radiometrickou a elektrochemickou metodou, vyznačující se tím, že se vzorek zkoumaného materiálu označí radioindikátory, umístí do reakční nádoby s elektrolytem, cirkulujícím mezi reakční nádobou a měrnou celou, potom se snímají časové závislosti korozního, popřípadě řízeného potenciálu, popřípadě řízené proudové hustoty zkoumaného materiálu a současně se zjišťuje obsah jednotlivých jeho složek uvolněných do elektrolytu a označených radioindikátory.

2 výkresy



obr. 1

CS 270341 81



obr. 2