

## Stanovení korozní rychlosti objemovou metodou

### 1. Úvod

Pro odhad životnosti kovového předmětu je nutné znát korozní rychlost daného kovového materiálu za daných podmínek. Pokud například je ocelový výrobek chráněn proti atmosférickým vlivům vrstvou zinku o tloušťce 80  $\mu\text{m}$  a tato vrstva koroduje rovnoměrně rychlostí 10  $\mu\text{m}$  za rok, je zřejmé, že za 8 let ochranný účinek zinkování přestane zcela působit. Korozní rychlost tedy udává míru úbytku kovového materiálu v čase vlivem koroze.

Nejčastějším způsobem vyjádření korozní rychlosti je právě úbytek tloušťky za čas. Nejběžnější jednotkou pro toto vyjádření je milimetr za rok [ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ], případně mikrometr za rok [ $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ ]. Tento způsob vyjádření je vhodný zejména pro rovnoměrnou korozi.

Další využívaný způsob vyjádření korozní rychlosti je hmotnostní úbytek kovu z exponované plochy za jednotku času [ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ]. Tento způsob je na rozdíl od předchozího vhodnější pro nerovnoměrné korozní napadení.

Díky možnosti vyjadřovat rychlost elektrochemických reakcí pomocí elektrického proudu, což nám umožňuje vztah mezi množstvím látky přeměněné elektrochemickou reakcí a nábojem vyměněným při této reakci vyjádřený Faradayovými zákony, setkáme se často s korozní rychlostí v jednotkách  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Tato jednotka bývá výstupem elektrochemických zkoušek, pomocí nichž určujeme korozní rychlost. K nejjednodušším způsobům určení korozní rychlosti patří stanovení hmotnostního úbytku. Zkoušený kov se exponuje po určitou dobu v korozním prostředí a po expozici a odstranění případných nerozpustných korozních produktů se určí ze znalosti počáteční a konečné hmotnosti vzorku hmotnostní úbytek. Přepočtem s využitím hustoty kovu, exponované plochy a doby expozice získáme korozní rychlost v jednotkách  $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ .

Korozní rychlost ve formě úbytku tloušťky za čas získáme přímým měřením změny tloušťky vzorku za danou dobu expozice.

V některých případech (výroba, skladování a doprava čistých chemických látek, koroze v lidském těle) není sledovaným parametrem úbytek tloušťky kovového materiálu, ale zvýšení koncentrace rozpuštěných korozních produktů v prostředí. To je případ i kovových kloubních náhrad nebo dentálních implantátů, kdy je pro úspěšné použití kovového materiálu rozhodující míra kontaminace tkáně ionty kovu a reakce organismu na ně. U biodegradovatelných kovových materiálů je kritickou vlastností sklon v tvorbě nerozpustných korozních produktů a rychlost produkce vodíku katodickou reakcí doprovázející korozi slitiny. Vedle zajištění požadovaných mechanických vlastností je složení hořčíkových slitin voleno tak, aby korozní rychlost, a tedy i rychlost vývoje vodíku, nepřekročila rychlost, s jakou je krevní oběh schopen odvádět vodík v rozpuštěné formě.

Dalším způsobem určení korozní rychlosti je objemová metoda. Pod tímto pojmem se neskrývá určení korozního úbytku z objemové změny zkoušeného kovového vzorku, ale určení objemu plynu, který vzniká nebo je spotřebován při korozní reakci. Je zřejmé, že pokud je hlavní katodickou reakcí při korozi hořčíku redukce vody za vzniku vodíku, pak lze množství tohoto vznikajícího vodíku využít k výpočtu množství zkorodovaného hořčíku s využitím stechiometrického poměru a stavové rovnice. Výhodou tohoto způsobu je, že lze sledovat, jak se mění korozní rychlost kovu v čase.

Stejným způsobem se pro určení korozní rychlosti využívá v technické praxi také určení snížení objemu kyslíku ve vzduchu, pokud je hlavní katodickou reakcí redukce kyslíku.

Stejně jako každá chemická reakce je i rychlost koroze kovů ovlivněna teplotou. Exponenciální charakter závislosti vyplývá z Arrheniovy rovnice:

$$\log v_{kor} = konst - \frac{E^*}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

kde symbol  $v_{kor}$  představuje korozní rychlost,  $E^*$  „aktivační energii“,  $R$  univerzální plynovou konstantu a  $T$  teplotu v Kelvinech.

Korozi kovů významně ovlivňuje oxidační schopnost a pH prostředí. Pro odhad náchylnosti kovu ke korozi ve vodném elektrolytu slouží na základě termodynamických dat zkonstruované diagramy potenciál-pH vyznačující, který reakční produkt je za daných podmínek termodynamicky stabilní.

Například hořčík se ve vodném roztoku aktivně rozpouští v širokém intervalu pH za vzniku rozpustných produktů  $Mg^{2+}$ . Koroze hořčíku v aktivitě je doprovázena vývojem vodíku. Technicky velmi významná je oblast při pH větším než 11, v níž je nezávisle na oxidační schopnosti prostředí termodynamicky stabilní nerozpustný  $Mg(OH)_2$  (oblast pasivity). Oblast imunity, v níž je termodynamicky stabilní kovový hořčík, se nachází při velmi záporných hodnotách elektrodového potenciálu, což odráží velkou neušlechtilost hořčíku.

Koroze hořčíku a jeho slitin je výrazně urychlována přítomností iontů, zejména chloridů, které urychlují anodické rozpouštění hořčíku, zejména iontů  $Cl^-$ . Naproti tomu ionty, které se podílejí na tvorbě pasivní vrstvy, korozi zpomalují ( $F^-$ ). Korozní rychlost hořčíkových slitin ovlivňuje rovněž jejich chemické složení. Jedna skupina legujících prvků výrazně urychluje korozi hořčíkových slitin už při obsazích setin hm. % (Fe, Ni, Cu). Příčinou je vznik intermetalických fází s těmito prvky a následný galvanický účinek vůči matici. Další prvky mají menší vliv na korozní odolnost (Al, Mn, Si, Zr, Y a prvky vzácných zemin – Ce, Nd). Jejich účinek, jak pozitivní, tak negativní, na korozní odolnost se uplatňuje při obsazích v řádu hmotnostních procent.

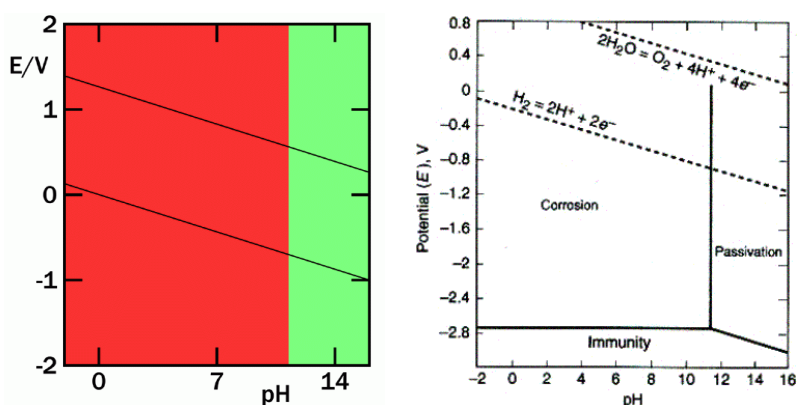


Diagram potenciál – pH pro hořčík

## 2. Cíl práce

Určete vliv legur na korozní rychlost hořčíkových slitin objemovou metou, metodou hmotnostního úbytku a metodou úbytku tloušťky ve fyziologickém roztoku.

## 3. Potřebná zařízení a materiál

Vzorky kovu, chemikálie k přípravě korozního prostředí, korozní cela s plynoměrnou byretou, závěs, termostat, posuvné měřítko, analytické váhy, stopky, brusné papíry, ethanol.



Termostat



Posuvné měřítko



Analytické váhy

## 4. Postup práce

Vzorky kovu očistíte brusným papírem, změříte jejich rozměry mikrometrem (každý rozměr na třech místech), případně určete exponovanou plochu u geometricky nepravidelných vzorků pomocí milimetrového papíru a po odmaštění a osušení na vzduchu zvažte s přesností na desetiny miligramu.

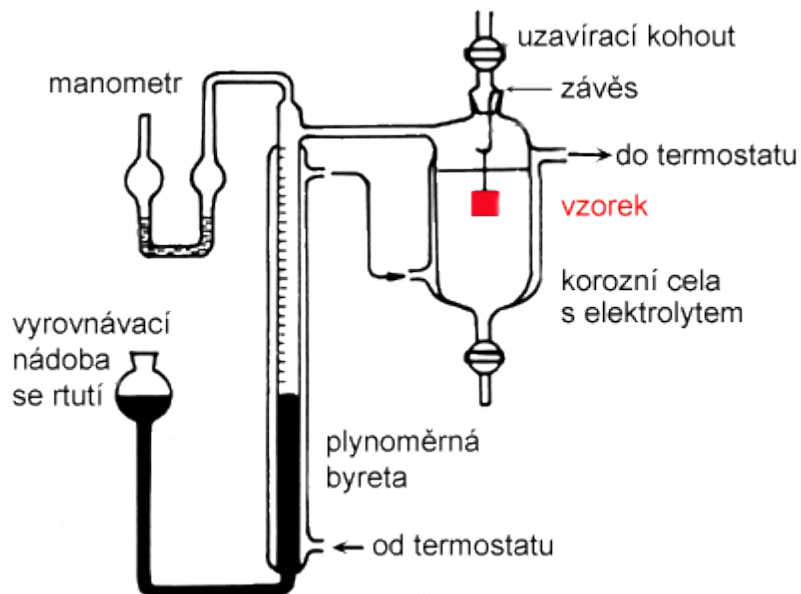


*Vážení vzorku*



*Vzorek s PTFE závěsem*

Vzorky upevněné na závěsu byřetě vložte do kádinky naplněné roztokem. Pomocí vodní vývěvy naplníte byřetu roztokem, ventil byřety uzavřete a byřetu upevníte do stojanu tak, aby zavěšený vzorek neležel na dně kádinky.



*Zařízení pro stanovení korozní rychlosti objemovou metodou*



Podle stechiometrie korozní reakce přepočtete objem uvolněného vodíku na korozní rychlost  $v_{kor}$  v  $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ . Aktuální atmosférický tlak zjistíte například na stránkách Meteorologické stanice České zemědělské univerzity v Praze - <http://meteostanice.agrobiologie.cz/>, zanedbejte korekci na množství vodíku rozpuštěného v elektrolytu. Z celkového množství uvolněného plynu vypočtete celkový korozní úbytek a ten srovnajte s úbytkem zjištěným z hmotnostních a rozměrových změn. Průměrnou korozní rychlost zjištěnou pro různé vzorky vynesete do grafu  $v_{kor} [\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}] - T [\text{min}]$ .

Zjištěné průměrné korozní rychlosti za celou dobu expozice uveďte v tabulce III. Diskutujte případné rozdíly v hodnotách korozní rychlosti pro různé materiály a různé metody měření.

Tabulka III		Prostředí:		
		Materiál:		
Korozní rychlost [ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ]	$v_{kor}$ (objemová metoda)			
	$v_{kor}$ (hmotnostní úbytky)			
	$v_{kor}$ (úbytek tloušťky)			

6. Protokol obsahuje:

- stručný popis postupu práce a zadání;
- tabulky s výsledky;
- graf korozní rychlost vs. čas;
- stručné hodnocení závislosti korozní rychlosti na čase a na složení kovu;
- stechiometrickou rovnici vyjadřující sledovaný korozní děj;
- srovnání hodnot korozních rychlostí zjištěných různými postupy.

7. Kontrolní otázky:

- Za jakých podmínek je materiál, se kterým pracujete, pasivovatelný?
- Jaké dílčí elektrochemické reakce probíhají při korozi kovu, se kterým pracujete?
- Jaký je vztah mezi množstvím vyloučeného plynu a korozní rychlostí?