

INSTYTUT TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ
I NAWOZÓW MINERALNYCH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

I-26/PRE-7/82

Mgr inż. Jan Masalski

Rozprawa doktorska

BADANIA KOROZJI SZCZELINOWEJ
WYBRANYCH STALI WYSOKOSTOPOWYCH
W PODCHLORYNIE SODOWYM

Słowa kluczowe: stal odporna na korozję
korozja szczelinowa
podchloryn sodowy

Promotor:

Prof.dr hab.inż. Józef Kubicki

- Wrocław 1982 -

S p i s t r e ś c i

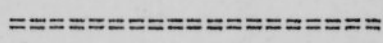
	Strona
I. PRZEGLĄD LITERATURY	
1. Wstęp	4
2. Podchloryn sodowy - otrzymywanie, własności	5
3. Odporność korozyjna materiałów w roztworach wodnych podchlorynu sodowego	7
4. Korozja szczelinowa	9
4.1. Mechanizm korozji szczelinowej	9
4.2. Metody badania korozji szczelinowej	18
II. CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA	
5. Cel pracy	23
6. Roztwory stosowane do badań	24
6.1. Analityczne oznaczenie zawartości chloru aktywnego w podchlorynie, chlora- nie oraz jonów chlorkowych	25
7. Stale zastosowane do badań elektroche- micznych	29
8. Stale zastosowane do badań metodami chemicznymi	32

9. Potencjokinetyczne pomiary polaryzacji anodowej w roztworach podchlorynu sodowego	33
9.1. Metodyka badań	35
9.2. Wyniki i omówienie	37
10. Badania metodami chemicznymi	54
10.1. Korozja szczelinowa	54
10.1.1. Metoda badania	54
10.1.2. Wyniki i omówienie	56
10.2. Badania korozji ogólnej	74
10.2.1. Metoda badania	74
10.2.2. Wyniki i omówienie	75
11. Zachowanie korozyjne stali w roztworach podchlorynu sodowego i chloranu sodowego zawierających tę samą zawartość chloru aktywnego	82
12. Podsumowanie wyników i wnioski końcowe	86
13. Spis literatury	93

Wstęp

W okresie od 1973 do 1979 roku w Instytucie Technologii
 Nieorganicznej i Nowych Materiałów Politechniki Wrocławskiej
 wykonano badania w ramach problemu współnego O2,1 nad
 doborem stali odpornej na korozję dla potrzeb przesyłu
 wisków chemicznych. W zakresie /spółpracy z miarą w kraju/ za-
 kładach produkujących rożnego rodzaju włókna chemiczne prze-
 prowadzono próby eksploatacyjne w najbardziej zagrożonych
 pod względem korozyjnym warunkach technologicznych. Środowiska
 korozyjne stanowiły rożne roztwory technologiczne np. kwasu
 siarkowego, jodku chlorkowy, podchloryn sodowy, chlorku
 sodowy, roztwór chlorku sodowego o rożnych stężeniach i tempera-
 turach. Wyniki badań zawarte są w raportach Instytutu
 Technologii Nieorganicznej i Nowych Materiałów Politechniki
 Wrocławskiej [1-3] oraz w publikacjach i komunikatach [4-11].
 Ze względu na szczupłą ilość informacji podanych w literaturze
 technicznej dotyczącej odporności korozyjnej stali chromowo-
 niklowej w roztworze podchlorynu sodowego z jednej strony i
 interesujące wyniki prób eksploatacyjnych stali w roztworze
 błękitu wisków wiskozowy z drugiej strony podjęto laboratoryj-
 nym badaniem stali austenitycznych w roztworze podchlorynu
 sodowego.

PRZEGLĄD LITERATURY



Przedmiotem zainteresowania pracy były stali, gdyż te materiały
 wykazują wysłuszące właściwości wytrzymałościowe do badania
 elementów maszyni rusztowej, tzw. listów rusztowych, pracu-
 jących w roztworze błękitu wisków wiskozowy.

1. Wstęp

W okresie od 1973 do 1979 roku w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej wykonywano badania w ramach problemu węzłowego O2.1 nad dobozem stali odpornych na korozję dla potrzeb przemysłu włókien chemicznych. W czterech /spośród ośmiu w kraju/ zakładach produkujących różnego rodzaju włókno chemiczne przeprowadzono próby eksploatacyjne w najbardziej zagrożonych pod względem korozyjnym węzłach technologicznych. Środowiska korozyjne stanowiły różne roztwory technologiczne np. kwasu siarkowego z jonami chlorkowymi, podchlorynu sodowego, siarczynu sodowego, rodanku sodowego o różnych stężeniach i temperaturach. Wyniki badań zawarte są w raportach Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej [1-10] oraz w publikacjach i komunikatach [11-17]. Ze względu na szczupłość informacji podanych w literaturze technicznej dotyczących odporności korozyjnej stali chromowo-niklowych w roztworze podchlorynu sodowego z jednej strony i interesujące wyniki prób eksploatacyjnych stali w roztworze bielącym włókna wiskozowe z drugiej strony podjęto laboratoryjne badania stali austenitycznych w roztworze podchlorynu sodowego.

Przedmiotem zainteresowania pracy były stale, gdyż te materiały wykazują wystarczające właściwości wytrzymałościowe do budowy elementów maszyny rusztowej, tzw. listew rusztowych, pracujących w roztworze bielącym włókno wiskozowe.

2. Podchloryn sodowy - otrzymywanie, własności

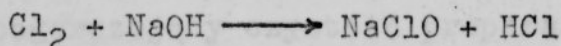
Podchloryny można otrzymać przez działanie zasadami na kwas podchlorawy, ale zwykle otrzymuje się podchloryny przez przepuszczanie chloru przez roztwory alkaliczne. Powstają wtedy chlorki i podchloryny w ilościach równomolowych, które zgodnie z [18] mogą być rozdzielone.

Podchloryn sodowy jest wytwarzany na skalę techniczną na drodze elektrolizy chlorku sodowego. Podczas tego procesu w przestrzeni katodowej powstaje wodorotlenek sodowy, na anodzie wydzielą się chlor. Mieszanie cieczy katodowej i anodowej powoduje reakcję, w wyniku której powstaje podchloryn sodowy.

Inną metodą otrzymywania podchlorynu - szeroko stosowaną - jest chlorowanie roztworu jodku sodu [19].

Bielące jak i bakteriobójcze własności użyteczne podchlorynu związane są z obecnością chloru aktywnego, a nie ze stechiometryczną zawartością chloru.

W reakcji:



zdolności utleniające chloru zostają przeniesione na podchloryn sodowy, który posiada "aktywny chlor" w ilości równoważnej jednemu molowi chloru. Tak więc 1 mol podchlorynu sodu NaClO o masie cząsteczkowej 74,5 posiada zdolności utleniające jednego mola chloru o masie cząsteczkowej 71. Jak widać, zawartość chloru aktywnego w podchlorynie sodu jest praktycznie równoważna zawartości podchlorynu sodowego.

W innym ujęciu "chlor aktywny" można traktować jako tę zawartość chloru, która wydziela się przy reakcji podchlorynu sodowego z kwasem solnym: $\text{NaClO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [19]. Podchloryn sodowy jest stabilny w roztworach, w których nie ma katalizatorów sprzyjających rozkładowi, pod warunkiem, że pH roztworu wynosi 9,5 lub wyżej. W roztworach obojętnych lub lekko kwaśnych podchloryn sodowy ulega dysproporcjonacji do chloranów i chlorków.

Sole metali, szczególnie kobaltu, niklu, miedzi i żelaza sprzyjają rozpadowi podchlorynu z wydzieleniem tlenu. Reakcja ta zachodzi powoli w roztworach alkalicznych i jest bardzo gwałtowna w roztworach obojętnych lub lekko kwaśnych.

Znane są następujące fazy stałe podchlorynu sodowego: NaClO bezwodny /bardzo niestabilny/, $\text{NaClO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ /trudny do otrzymania/, $\text{NaClO} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Pięciowodny podchloryn sodowy można otrzymać z mieszaniny podchlorynu sodowego i chlorku sodowego przez filtrowanie i ostrożną krystalizację, która daje czysty produkt. W temperaturze 273 K /0°C/ może być trzymany przez kilka tygodni. Przy wyższych temperaturach 283-293 K /10-20°C/ następuje rozkład pogarszający czystość preparatu.

Do celów przemysłowych, farmaceutycznych stosuje się wodne roztwory podchlorynu sodowego. Zaleca się je przechowywać i transportować w pojemnikach z takich tworzyw, które nie obniżają stabilności roztworu, jak srebro, ceramika, guma, grafit, beton, szkło [18].

3. Odporność korozyjna materiałów w roztworach wodnych podchlorynu sodowego

Aluminium i stopy glinu korodują z zauważalną szybkością już w obecności 0,01% roztworu, przy czym czyste aluminium mniej ulega korozji niż jego stopy [20]. Szybkość korozji aluminium i stopów aluminiowych zwiększa się ze wzrostem zasadowości roztworu podchlorynu sodowego, a także ze wzrostem jego temperatury i stężenia. Dodatki niektórych inhibitorów korozji, krzemianu sodowego, mieszaniny fosforanów dwu- i trójsodowych do 2-3% roztworu podchlorynu sodowego okazują się bardzo skuteczne.

Miedź i jej stopy w temperaturze pokojowej wykazują dostateczną odporność korozyjną w roztworach zawierających mniej niż 2% podchlorynu sodowego, ale ich odporność maleje ze wzrostem stężenia lub temperatury. Ze względu na to, iż jony Cu^{2+} działają katalitycznie na proces rozkładu podchlorynu, więc praktycznie nie wykorzystuje się miedzi i jej stopów do budowy urządzeń w przemyśle podchlorynu sodowego [20].

Nikiel, a także stopy niklu z miedzią i niklu z chromem nadają się do budowy aparatury narażonej na działanie tylko rozcieńczonych roztworów podchlorynu sodowego. Możliwość wykorzystania tych materiałów zależy od pH roztworów. W roztworach $\text{pH} < 7$ korodują one intensywnie, a tworzące się przy tym produkty korozji działają katalitycznie na proces rozkładu podchlorynu. Stopy niklowo-chromowo-molibdenowe wykazują wysoką odporność korozyjną w roztworach podchlorynu sodowego do temperatury 313 K /40°C/ [20].

W praktyce przemysłowej wykorzystuje się je szeroko do budowy pojemników, mieszadeł eksploatowanych w warunkach działania roztworów podchlorynu sodowego [20,21].

Korozja stali chromowo-niklowych pod wpływem roztworów podchlorynu wykazuje wyraźny charakter miejscowy. Z obniżeniem pH intensywność korozji zwiększa się. Bardziej odporne są stale chromowo-niklowe zawierające molibden [20,21]. Jednak i te stale ulegają korozji wżerowej i naprężeniowej [22] oraz szczelinowej [23]. Stale chromowo-niklowo-molibdenowe stosuje się w przemyśle papierniczym i tekstylnym na pojemniki zawierające roztwory bielące o stężeniu 20-40 kg/m³ chloru aktywnego i około 0,25% krzemianu sodowego dodawanego jako inhibitor [21].

Do bardzo odpornych na działanie roztworów podchlorynu sodowego należą tytan i jego stopy. Szybkość korozji tytanu nie zależy od temperatury i stężenia roztworu [19]. Wysoka odporność korozyjna tytanu i jego stopów i brak jakiegokolwiek wpływu tych materiałów na stabilność roztworu podchlorynu sodowego gwarantują wysoką niezawodność wykonanej aparatury.

Stale niestopowe i żeliwa pod wpływem roztworów podchlorynu sodowego ulegają korozji równomiernej nawet w temperaturze pokojowej. Produkty korozji wywierają katalityczny wpływ na rozkład podchlorynu [20].

Dużą chemiczną odporność w roztworach podchlorynu sodowego mają pewne niemetalowe konstrukcyjne i ochronne materiały: naturalne materiały jak diabaz i bazalt, kwasoodporna ceramika, szkło, kwarc. Wykorzystanie jednak tych materiałów w postaci płytek czy cegieł jest ograniczone z powodu braku dostatecz-

nie odpornych cementów i zapraw [19].

Zadawalającą odpornością chemiczną w podchlorynie sodowym charakteryzują się tworzywa organiczne: polietylen, polipropylen, winiplasty, fluoroplasty, żywice i ebonity na osnowie kauczuków naturalnych i syntetycznych [21].

4. Korozja szczelinowa

Z badań eksploatacyjnych [12] i wstępnych badań laboratoryjnych [15] stali chromowo-niklowych i chromowo-niklowych z molibdenem w roztworach podchlorynu sodowego wynika, że zasednicze zniszczenia korozyjne tych stali spowodowane są przez korozję szczelinową. Inne typy korozji, jak korozja wżerowa czy korozja równomierna, wydają się mieć drugorzędne znaczenie.

4.1. Mechanizm korozji szczelinowej

Przyczyną korozji szczelinowej są różnice składu roztworu wewnątrz i na zewnątrz szczeliny. Różnice te doprowadzają do powstania makro-ogniw, w których wewnątrz szczeliny jest anoda [24,25]. Korozja szczelinowa spowodowana jest wzmożoną agresywnością roztworu wypełniającego szczelinę różniącego się znacznie napowietrzeniem [26,27], stężeniem jonów metali [28], pH [29-31], stężeniem jonów chlorkowych [32,33], stężeniem inhibitora [34] od roztworu otaczającego.

Efektom korozji szczelinowej mogą być wżery, jak również korozja ogólna powierzchni wewnątrz szczeliny.

Ograniczona jest ilość opracowań dotyczących modeli korozji szczelinowej. Vermilyea i Tedmon [35] przedstawili teorię dotyczącą zmian stężenia i potencjału wewnątrz szczeliny. Do swoich rozważań posłużyli się modelem szczeliny o inertnych ścianach bocznych. Przy założeniach, że prąd płynie tylko w kierunku równoległym do głębokości i jest wynikiem migracji jonów rozpuszczającego się metalu oraz elektrycznej objętości każdego elementu objętości otrzymano dwa podstawowe równania tego modelu:

$$C - C_0 = \frac{I \cdot x}{zFD} \quad \text{ i } \quad \phi = \frac{kT}{ze} \ln \left(1 + \frac{I \cdot x}{zFDC_0} \right) \\ = \frac{kT}{ze} \ln \left(1 + \frac{\Delta C}{C_0} \right)$$

gdzie:

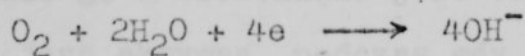
- ϕ - potencjał elektryczny
- C - stężenie anionów
- C_0 - stężenie anionów w masie roztworu poza szczeliną
- I - gęstość prądu
- z - wartościowość jonu rozpuszczającego się metalu
- F - stała Faradaj'a
- D - stała dyfuzji migrujących kationów
- e - ładunek elektronu
- k - stała Boltzmanna

Słuszność zaproponowanego modelu autorzy sprowadzili wykonując badania potencjostatycznej polaryzacji anodowej w rozcieńczonych roztworach Na_2SO_4 i H_2SO_4 .

Konkluzją tej teorii - potwierdzonej eksperymentalnie - jest, że niewielka różnica potencjałów w szczelinie może powodować

duże zmiany stężenia i odpowiadający temu znaczny wzrost prądu korozyjnego przy danym potencjale.

Karlberg i Wranglen [36] wyjaśnili mechanizm korozji szczelinowej biorąc pod uwagę wpływ zakwaszenia w szczelinie. Zdecydowanie większy wpływ na wartość potencjału w szczelinie wywiera pH niż ciśnienie tlenu. Potencjał redox reakcji katodowej redukcji tlenu:



wyraża wzór, w którym stężenie jonów OH^- jest podniesione do potęgi czwartej.

$$e = e_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4}$$

W etapie początkowym następuje wzrost grubości warstewek tlenkowych zarówno w szczelinie /index "crev"/ jak i na zewnątrz /index "out"/. Ze szczeliny w kierunku na zewnątrz płynie mały prąd: $i_a/\text{crev} - i_c/\text{crev} = i_a/\text{out} - i_c/\text{out}$. Oznacza to, że istnieje omowy spadek potencjału, ale jest tak mały, że potencjały w szczelinie i na zewnątrz są praktycznie takie same.

W etapie następnym pogłębiają się różnice w zawartości tlenu i gęstości prądu katodowego w szczelinie i na powierzchni sąsiadującej z nią. W szczelinie przeważa reakcja anodowa nad reakcją katodową. Ilość powstających jonów OH^- w szczelinie jest bardzo mała w porównaniu z ilością powstających jonów Fe^{2+} . Zachowany jest związek

$$i_a/\text{crev} + i_a/\text{out} = i_c/\text{crev} + i_c/\text{out}$$

Jony Fe^{2+} i Cr^{3+} hydroлизują i obniżają pH, jony Cl^- migrują do szczeliny. Zarówno jony H^+ jak i Cl^- zwiększają szybkość reakcji anodowej. Jony H^+ rozpuszczają warstwę tlenkową a jony Cl^- peptyzują ją. Zakwaszenie roztworu w szczelinie podnosi potencjał Flade'go zgodnie z równaniem:

$$e_{\text{Fl}} = e_{\text{Fl},0} - 0,058 \text{ pH}$$

Potencjał Flade'go w szczelinie jest tak duży, że powierzchnia w szczelinie jest aktywna, podczas gdy powierzchnia zewnętrzna jest spasywowana. Następuje etap propagacji korozji szczelinowej. Karlberg i Wranglen wymieniają 3 warunki konieczne do zapoczątkowania i rozwoju korozji szczelinowej.

1. Obecność utleniacza, zwykle tlenu, powodującego powstanie ogniwa stężeniowego.
2. Obecność jonów aktywujących, zwykle jonów chlorkowych.
3. Dostatecznie mała pojemność buforowa umożliwiająca znaczne obniżenie pH w szczelinie.

Crolet, Defrenoux i inni [37-39] wyliczyli teoretyczny czas indukcji korozji szczelinowej. Autorzy ci podkreślają wielki wpływ depasywacji spowodowanej małą wartością pH. Bombara [40] opracował teoretycznie prawdopodobny mechanizm korozji szczelinowej, jak również korozji naprężeniowej, dla idealnego modelu w warunkach ogniw aktywno-pasywnych.

Rozwiązanie równań różniczkowych:

$$- \frac{d I(x)}{dx} = \frac{E(x)}{R_A}$$

$$- \frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho}{h} I(x)$$

gdzie:

R_A - oporność anodowa /nachylenie krzywej w obszarze aktywnego rozpuszczania/

ρ - oporność właściwa elektrolitu

h - wielkość otworu szczeliny

pozwoлиło na konstrukcję wykresu umożliwiającego określenie zakresu potencjałów, w którym możliwa jest korozja szczelinowa w zależności od wielkości otworu szczeliny h . Zmniejszenie h doprowadza do wzrostu zakresu potencjałów, przy których następuje korozja szczelinowa. W oparciu o model można określić krytyczną geometrię /wielkość otworu i głębokość/ szczeliny, która zapewnia na tyle wysoką oporność polaryzacyjną, że umożliwia równoczesną obecność bardzo małych powierzchni aktywnych i dużych obszarów spasywowanych.

Isaacs [41] badał rozpuszczanie stali odpornych na korozję w sztucznych szczelinach w zależności od potencjału i aktywności jonów chlorkowych. W oparciu o pomiary impedancji wykazał obecność na stali warstwy opornościowej / 10^8 ohm-cm/, która decyduje o szybkości reakcji elektrodowej w miejscu zniszczenia. Szybkość wzrostu warstwy określa jej rozpuszczalność i dyfuzja kationów w fazie wodnej, natomiast o grubości warstwy decyduje potencjał elektrodowy i szybkość dyfuzji jonów.

Ostatnio Oldfield i Sutton [42,43] opublikowali - przedstawiony wcześniej na konferencji Eurocor'77 - szczegółowy matematyczny model, który uwzględnia wiele czynników i wyróżnia cztery etapy korozji szczelinowej, a mianowicie: A/ odtleniania,

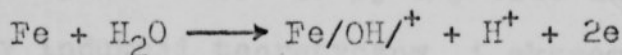
B/ zwiększania stężeń soli i kwasu, C/ depasywacji,
D/ rozprzestrzenienia /propagacji/ korozji szczelinowej.

/A/ Na początku pierwszego etapu skład roztworu wewnątrz i na zewnątrz szczeliny jest taki sam. Powierzchnia stopu jest pokryta warstwą pasywną pozwalającą na przepływ niewielkiego prądu anodowego /prądu pasywacji/, który przenosi jony metalu do roztworu. Równocześnie na całej powierzchni stopu zachodzi redukcja tlenu.

Chociaż gęstości prądów są bardzo małe, to jednak szybkość zużywania się tlenu wewnątrz szczeliny może łatwo przekroczyć szybkość uzupełniania tlenu drogą dyfuzji z obszarów na zewnątrz szczeliny. Decydujące czynniki to: geometria szczeliny, gęstość prądu pasywacji, współczynnik dyfuzji i rozpuszczalność tlenu, temperatura, przepływ elektrolitu. Etap ten kończy się odtlenianiem roztworu i utworzeniem makroogniwa o różnym napowietrzeniu.

/B/ Podczas drugiego etapu zachodzi dalsze różnicowanie składu roztworu wewnątrz i na zewnątrz szczeliny. Warstwa pasywna pozostaje jeszcze nienaruszona. Prąd anodowy przenosi jony metalu do roztworu w ilości odpowiadającej składowi stopu. Równoległa reakcja redukcji katodowej tlenu jest ograniczona do powierzchni metalu na zewnątrz szczeliny. W wyniku przepływu prądu ujemne jony tzn. jony chlorkowe migrują z roztworu do szczeliny, a kationy w przeciwnym kierunku. Liczby przenoszenia różnych jonów są określone przez ich ruchliwość i względne stężenia. Procesy dyfuzyjne mogą przenosić jony w kierunku przeciwnym do migracji.

Ruch konwekcyjny będzie głównie poza szczeliną i być może w czołowej części szczeliny. Przez cały czas jest zachowany bilans ładunków jonowych w roztworze wypełniającym szczelinę. W roztworze tym stężenie jonów zwiększa się w zależności od geometrii szczeliny /rozwartość, objętość/, stosunku powierzchni czoła szczeliny do jej powierzchni /prąd makroogniwa/. Zależnie od składu chemicznego roztworu wewnątrz szczeliny i jego stężenia, od stałej hydrolizy, stałych trwałości kompleksów, rozpuszczalności produktów korozji mogą wystąpić reakcje hydrolizy doprowadzające do obniżenia pH. Protony mogą powstawać nie tylko w następstwie hydrolizy, ale również w wyniku anodowego utlenienia, np. w reakcji:



Połączony wpływ wzrostu stężenia jonów, z których chlorki są szczególnie szkodliwe w roztworze wypełniającym szczelinę i spadek pH sprawiają, że roztwór w szczelinie jest bardzo agresywny w stosunku do spasywowanego metalu.

/C/ W tym etapie procesu warstwa pasywna pokrywająca stop wewnątrz szczeliny ulega zniszczeniu przez agresywny roztwór wewnętrzny. Proces ten można sobie wyobrazić jak powstawanie mikrowżerów, które łączą się dając w efekcie korozję równomierną. Trwałość warstwy pasywnej w obecności agresywnego roztworu zawierającego jony metalu, jony chlorkowe i jony wodorowe o dość dużym stężeniu, określa się czasem potrzebnym do wytworzenia wewnątrz szczeliny takiego agresywnego roztworu, którego działanie sprzyja pojawieniu się korozji równomiernej. Czas ten nazwano

okresem indukcji /inkubacji/ i może być traktowany jako miara podatności na korozję szczelinową w styku z roztworem o określonym składzie.

/D/Po okresie indukcji rozpoczyna się czwarty etap, etap rozprzestrzeniania /propagacji/ zniszczeń. Stop wewnątrz szczeliny gwałtownie rozpuszcza się. Proces anodowy jest równoważony przez redukcję tlenu na zewnątrz szczeliny i prawdopodobnie przez reakcję redukcji jonu wodorowego wewnątrz szczeliny. Z tego względu stosunek powierzchni katodowej do anodowej jest bardzo ważny przy określaniu szybkości propagacji.

Do opisanego mechanizmu dostosowano model matematyczny, za pomocą którego - przy licznych założeniach upraszczających - wyznaczono teoretyczny czas indukcji. Okazało się, że czasy indukcji teoretyczny i eksperymentalny były zadawalająco zgodne. Otrzymano sensowną zgodność.

Model ten przede wszystkim tłumaczy mechanizm korozji szczelinowej stali odpornych na korozję w roztworach chlorkowych. Jednak inne przypadki tego typu korozji mogą być również podobnie rozpatrywane. Na przykład stal węglowa w pierwszych dwu etapach zachowuje się podobnie. Następuje odtlenienie, a pH może osiągnąć tak niskie wartości jak w stalach odpornych na korozję [44]. Stale węglowe mogą pozostawać w stanie aktywnym w zwykłym roztworze soli. Z tego powodu są dużo mniej podatne na korozję szczelinową niż stale, których odporność korozyjna wynika ze stanu pasywnego. Z drugiej strony, stale węglowe użyte w roztworach podtrzymujących stan pasywny, np. w roztworach z inhibitorami, mogą ulegać korozji szczelinowej, kiedy stężenie inhibitora w szczelinie

stanie się niedostateczne, aby podtrzymać stan pasywny. Przy omawianiu korozji szczelinowej nie sposób pominąć zagadnienia potencjału przebicia i potencjału ochrony. Potencjały te określają granice, powyżej której mogą powstawać nowe wżery i poniżej której nie zachodzi korozja wżerowa. Inicjacja korozji wżerowej może zachodzić przy potencjałach powyżej krytycznego potencjału korozji wżerowej /potencjał przebicia/. Tak jak istnieje krytyczny potencjał inicjacji korozji wżerowej, tak też można przyjąć koncepcję krytycznego potencjału inicjacji korozji szczelinowej [32]. Niektórzy autorzy [45] jednak twierdzą, iż potencjał krytyczny inicjacji korozji szczelinowej nie może być eksperymentalnie określony z dostateczną dokładnością na skutek nieokreślonej zależności tego potencjału od geometrii szczeliny. Uhlig [46] uważa, że potencjał niezbędny do zainicjowania korozji szczelinowej jest nieściśle określony i niepowtarzalny. Pewni badacze wyrażają opinię, że jakkolwiek nie istnieje charakterystyczny krytyczny potencjał korozji szczelinowej, to im stal jest bardziej odporna na korozję wżerową /wyższy krytyczny potencjał korozji wżerowej/, to tym większą wykazuje odporność na korozję szczelinową [47]. Nie istnieje prosta korelacja między krytycznym potencjałem przebicia warstwy pasywnej w szczelinie i na odkrytej powierzchni [48].

4.2. Metody badania korozji szczelinowej

Ogólnie metody badania można sklasyfikować, jak poniżej:

1. Laboratoryjne próby, w których próbka ze szczeliną zanurzona jest w roztworze o potencjale redoks przewyższającym potencjał przebiccia
2. Laboratoryjne próby elektrochemiczne
3. Próby polowe, w których próbka ze szczeliną jest ekspozowana w środowisku technologicznym.

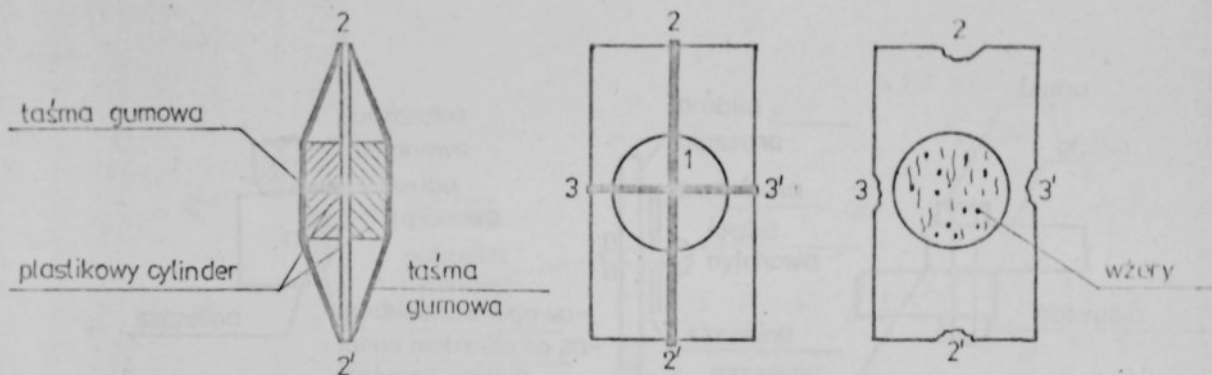
Pierwsze dwie grupy prób należą do badań przyspieszonych i w odróżnieniu od naturalnych badań, nie wymagają zbyt długiego czasu.

Niezwykle istotną rzeczą jest geometryczna konfiguracja próbek tworzących szczelinę. Nie mniej ważne są wymiary szczeliny. Suzuki i Kitamura [49] wymieniają dwa typy szczelin:

- szczeliny pozwalające na konwekcyjny transport masy wewnątrz szczeliny lub części szczeliny /szerokość wyrażona w milimetrach mniejsza o rząd wielkości od długości/
- szczeliny uniemożliwiające transport masy przez konwekcję /szerokość mniejsza o rząd wielkości, a długość większa o rząd wielkości od grubości warstwy dyfuzyjnej/.

Rysunek I.1. przedstawia zestaw zastosowany przez Streichera [50] do badań stopów Cr-Ni-Fe. Dwa plastikowe walce są podtrzymywane po obu stronach płytki za pomocą dwu gumowych taśm.

Dokładne szczeliny można wytworzyć łącząc sworzniem dwa dyski metalu obrobione mechanicznie tak, że są płaskie w centralnej części /w tym miejscu zapewniają styk/, a są stożkowe w kie-



Rys.I.1. Zestaw do badań korozji szczelinowej użyty przez Streichera [50]

runku na zewnątrz próbki. Część spłaszczona środkowa zapewnia bardzo wąską dokładną szczelinę, natomiast część stożkowa szczelinę szeroką [25] .

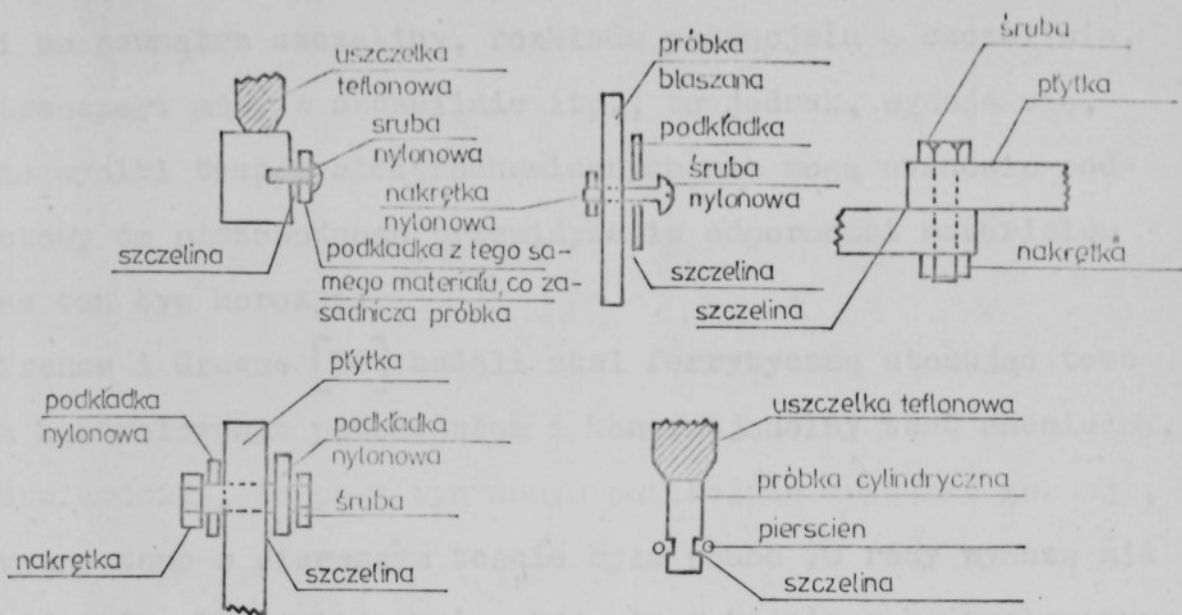
W wielu wypadkach wymiary szczelin mogą być ustalane za pomocą śrub i wykalibrowanych prętów różnej grubości [30] .

France i Greene [45] otrzymali szczelinę przez umieszczenie dopasowanego pręta z badanego materiału w otworze w bloku ze szkła organicznego "pleksi". Szklarska-Śmiałowska i Mańkowski [48] przyciskali do płaskiej próbki trzpień z "pleksi".

Rys.I.2 przedstawia typy szczelin stosowane przez Wilde [51] do badań stopów Cr-Ni-Fe w warunkach laboratoryjnych i eksploatacyjnych.

Znany i szeroko stosowany uchwyt Sterna-Markidesa przystosowano również do badań korozji szczelinowej. Wilde [51] użył elektrody z rowkiem i pierścieniem /rys.I.2/, a Jones i Greene [52] elektrody ze stożkowym brzegiem.

Innym rozwiązaniem są znormalizowane podkładki z 20 promieniowymi nacięciami o szerokości 1 mm i głębokości 1 mm przykręcane do płaskiej próbki [53] .

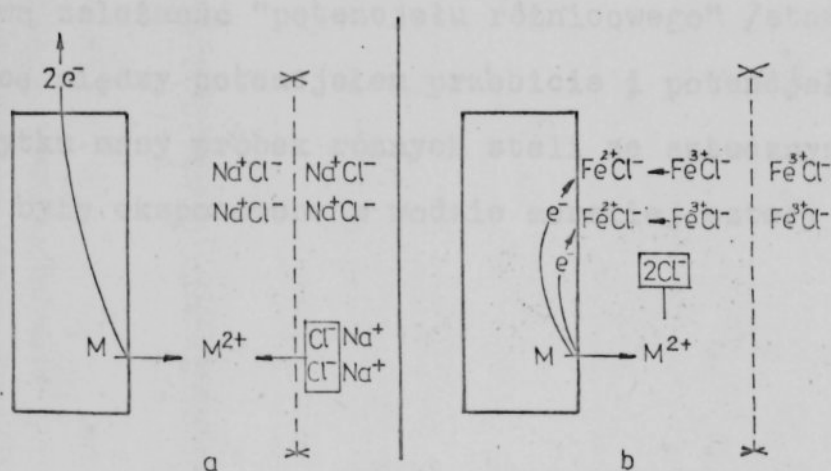


Rys.I.2. Różne typy szczelin stosowanych do badań korozji szczelinowej stopów Cr-Ni-Fe [51]

Ze względu na duży rozrzut wyników, wyniki badań korozji szczelinowej należy ujmować statystycznie posługując się prawdopodobieństwem korozji szczelinowej określonym jako stosunek zaistniałych przypadków korozji szczelinowej do liczby potencjalnie możliwych przypadków korozji szczelinowej [54]. Intensywność korozji szczelinowej zależy od stosunku powierzchni wewnątrz szczeliny i poza szczeliną [54]. Przyspieszeniu inicjacji korozji szczelinowej sprzyja polaryzacja anodowa z zastosowaniem stałego prądu lub stałego potencjału [52,53]. Jakkolwiek ostatnio zwraca się znaczną uwagę na badania elektrochemiczne korozji szczelinowej [55], szczególnie w odniesieniu do takich zagadnień jak: rozkład

prądu anodowego w szczelinie, reakcja katodowa wewnątrz i na zewnątrz szczeliny, rozkładu potencjału w szczelinie, transport masy w szczelinie itp., to jednak, wydaje się, że wyniki testów elektrochemicznych nie mogą stanowić podstawy do niezawodnego przewidywania odporności materiałów na ten typ korozji.

France i Greene [56] badali stal ferrytyczną stosując test z kontrolowanym potencjałem i konwencjonalny test chemiczny. Stwierdzili, że przy tym samym potencjale szybkość korozji, wyznaczona w pierwszym teście była ponad 70 razy wyższa niż w drugim. Wyjaśniają oni o tym, że w teście z kontrolowanym potencjałem reakcja anodowa zachodzi na powierzchni metalu, podczas gdy reakcja katodowa zachodzi na elektrodzie pomocniczej.



Rys. I.3. Schematyczne przedstawienie reakcji podczas testu
 a/ z kontrolowanym potencjałem
 b/ konwencjonalnego chemicznego w roztworze zawierającym jony chlorkowe [56]

Powstałe w reakcji anodowej jony Me^{2+} sprzyjają migracji jonów Cl^- , aby utrzymać elektroobojętność. Doprowadza to do wzrostu stężenia jonów Cl^- na granicy metal - roztwór i w konsekwencji do wzrostu szybkości korozji. Podobna sytuacja nie występuje w próbach chemicznych, gdzie miejsca katodowe i anodowe są w bliskim sąsiedztwie i bilans ładunków jest zachowany bez migracji jonów Cl^- z wnętrza roztworu. Opierając się na tym wywodzie, wydaje się, że w odniesieniu do badań korozji szczelinowej mających na celu uszeregowanie stopów według odporności na ten typ korozji pierwszeństwo trzeba przyznać konwencjonalnym testom chemicznym przed badaniami elektrochemicznymi.

W oparciu o wyniki testów chemicznych można próbować szukać związków z charakterystycznymi wielkościami otrzymanymi w badaniach elektrochemicznych. Wilde [51] otrzymał liniową zależność "potencjału różnicowego" /stanowiącego różnicę między potencjałem przebicia i potencjałem ochrony/ od ubytku masy próbek różnych stali ze sztucznymi szczelinami, które były eksponowane w wodzie morskiej cztery i pół roku.

WSTĘP

Ważnym źródłem informacji w literaturze technicznej jest literatura naukowa. W niniejszym opracowaniu zostały zebrane i omówione najnowsze osiągnięcia w dziedzinie...

Celem pracy było określenie wpływu... W niniejszym opracowaniu zostały zebrane i omówione najnowsze osiągnięcia w dziedzinie... W niniejszym opracowaniu zostały zebrane i omówione najnowsze osiągnięcia w dziedzinie...

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

=====

5. Cel pracy

Niezwykle skąpe są informacje w literaturze technicznej dotyczące odporności korozyjnej wysokostopowych stali austenitycznych w roztworach podchlorynu sodowego. Stale te w przemysłowych roztworach podchlorynu sodowego ulegają zniszczeniom lokalnym, głównie korozji szczelinowej.

Celem pracy było określenie wpływu wodnych roztworów podchlorynu sodowego na zachowanie korozyjne wybranych gatunków stali austenitycznych w oparciu o testy chemiczne i elektrochemiczne. W badaniach tych skoncentrowano się nad wyjaśnieniem niezwykle wysokiej podatności stali chromowo-niklowych i chromowo-niklowych zawierających molibden na korozję szczelinową w roztworach podchlorynu sodowego. Badaniom przyświecał również cel utylitarny, bowiem w szeregu zakładów w kraju produkujących wybielane podchlorynem sodowym włókna chemiczne stosuje się na elementy aparaturowe wspomniane stale.

- o stężeniu 1 kg/m³ chloru aktywnego od 0,70 do 2,10 kg/m³ Cl₂

- o stężeniu 5 kg/m³ chloru aktywnego od 3,89 do 9,84 kg/m³ Cl₂

- o stężeniu 10 kg/m³ chloru aktywnego od 8,50 do 19,20 kg/m³ Cl₂

Wartość pH świeżo przygotowanych roztworów do badań wahała się w granicach od 10,50 do 11,50. Przy swobodnym dostępie

6. Roztwory stosowane do badań

Do badań stosowano świeże roztwory przygotowane ze stężonego roztworu rozcieńczonego wodą destylowaną.

W kraju nie produkuje się czystego podchlorynu sodowego. Z tego powodu do badań stosowano roztwory przygotowane ze stężonego technicznego roztworu podchlorynu sodowego o zawartości chloru aktywnego około 170 kg/m^3 w roztworze świeżym.

Badania wykonywano w trzech podstawowych roztworach podchlorynu sodowego zawierających: 1 kg/m^3 , 5 kg/m^3 i 10 kg/m^3 chloru aktywnego/do wybielanie włókna stosuje się roztwór podchlorynu sodowego zawierający $0,7-1,0 \text{ kg/m}^3$ chloru aktywnego/.

W trakcie przechowywania stężonego roztworu podchlorynu, z którego przez rozcieńczenie otrzymywano roztwory do badań o stężeniu 1 kg/m^3 , 5 kg/m^3 i 10 kg/m^3 chloru aktywnego/ następował spadek zawartości chloru aktywnego i wzrost stężenia jonów chlorkowych. Spowodowało to, że utrzymując ustalone stężenia chloru aktywnego w roztworach badanych, otrzymywano - po rozcieńczeniu roztworu stężonego - roztwory do badań o zmiennej zawartości jonów chlorkowych. I tak zawartość jonów chlorkowych wahała się w roztworach:

- o stężeniu 1 kg/m^3 chloru aktywnego od $0,70$ do $2,12 \text{ kg/m}^3 \text{ Cl}^-$
- o stężeniu 5 kg/m^3 chloru aktywnego od $3,89$ do $9,84 \text{ kg/m}^3 \text{ Cl}^-$
- o stężeniu 10 kg/m^3 chloru aktywnego od $8,60$ do $19,20 \text{ kg/m}^3 \text{ Cl}^-$

Wartość pH świeżo przygotowanych roztworów do badań wahała się w granicach od $10,50$ do $11,50$. Przy swobodnym dostępie

powietrza do roztworu, wartość pH obniżyła się prawdopodobnie na skutek sorpcji dwutlenku węgla z powietrza.

Tablica II.1 przedstawia zmianę wartości pH roztworu w czasie poczynając od momentu przygotowania.

Tablica II.1

Zmiana pH roztworu podchlorynu sodowego o stężeniu 5 kg/m^3 w czasie

czas, ks	0	5.4	10.8	86.4	180	256	335	425
pH	11.45	11.14	11.11	10.37	9.62	9.24	9.38	8.90
	508	614	695	781				
	8.99	8.96	9.06	8.92				

1 doba = 86,4 ks.

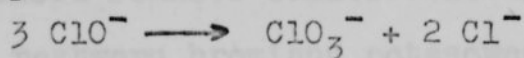
6.1. Analityczne oznaczenia zawartości chloru aktywnego i jonów chlorkowych

Całkowita zawartość chloru aktywnego w roztworze uzależniona jest od jego zawartości w poszczególnych tlenowych związkach chloru, a więc w podchlorynie, chlorynie, chloranie i nadchloranie.

Ze względu na sposób otrzymywania podchlorynu sodowego wykluczający powstawanie nadchloranu /chlor na +7 stopniu utlenienia/ i na ujemny wynik próby Erümetsä na obecność chlorynów [57] /czerwony osad $\text{Hg} / \text{ClO}_2 / 2$ powstający w obecności azotanu rtęci/ analizę zawartości chloru aktywnego w technicznym roztworze podchlorynu sodowego ograniczono do dwu pozostałych tlenowych związków chloru, a mianowicie podchlorynu i chloranu.

Świeżo otrzymany roztwór podchlorynu sodowego zawiera oprócz samego podchlorynu również chlorek sodowy w ilości równomolowej do podchlorynu wynikającej ze stechiometrii reakcji.

W miarę "starzenia się" roztworu zachodzi reakcja dysproporcjonacji [19]

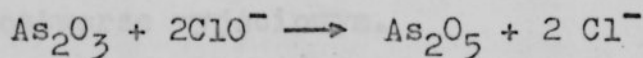


w wyniku której powstaje między innymi chloran.

Całkowitą zawartość chloru aktywnego w podchlorynie i chloranie można oznaczyć jodometrycznie [58]. Metoda ta nie pozwala jednak na określenie oddzielnie zawartości chloru aktywnego w poszczególnych związkach. Umożliwia to sposób [59], który jest jednak czasochłonny i uciążliwy.

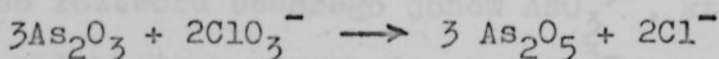
Nieco prostszą i wygodniejszą w wykonaniu metodę oznaczania podchlorynów obok chloranów podał Kolthoff [60] i tę metodę wykorzystano do badań. Polega ona na użyciu tzw. roztworu

Pennota /roztwór As_2O_3 wraz z NaHCO_3 spełniającym rolę bufora/ [61]. Najpierw oznacza się zawartość chloru aktywnego w podchlorynie. Do określonej ściśle ilości mianowanego roztworu Pennota zakwaszonego kwasem octowym dodaje się z biurety roztwór miareczkowany. Miareczkowanie prowadzi się do odbarwienia czerwieni metylowej, w ten sposób zostaje oznaczona zawartość chloru aktywnego w podchlorynie w oparciu o reakcję:



$25 \text{cm}^3 / 25 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 / 0,1 \text{nAs}_2\text{O}_3$ odpowiada $0,0888 \text{g} / 0,0888 \cdot 10^{-3} \text{kg}$ chloru aktywnego.

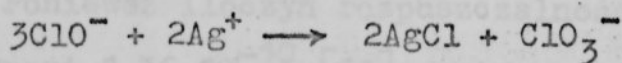
Do odbarwionego roztworu, w którym już nie ma podchlorynu, dodaje się nadmiar ściśle odmierzonego mianowanego roztworu Pennota, zakwasza stężonym kwasem solnym i gotuje 300 s /5min/ W takich warunkach następuje redukcja chloranów według reakcji:



Nadmiar roztworu Pennota odmiareczkowuje się przy użyciu mianowanego roztworu bromianu potasowego. Bromian w roztworze silnie kwaśnym działa silnie utleniająco. Podczas reakcji z As_2O_3 powstaje bromek, pierwsza kropla nadmiaru BrO_3^- w reakcji z Br^- daje wolny Br_2 . Wolny brom reaguje ze wskaźnikiem indygokarminem, który się odbarwia.

$1\text{cm}^3/1 \cdot 10^{-6}\text{m}^3/0,1\text{nAs}_2\text{O}_3$ odpowiada $0,0014\text{g}/0,0014 \cdot 10^{-3}\text{kg}/\text{ClO}_3^-$
lub $0,0035\text{ g}/0,0035 \cdot 10^{-3}\text{kg/}$ aktywnego chloru.

Oznaczenia zawartości jonów chlorkowych w roztworze podchlorynu sodowego bezpośrednio metodą argentometryczną nie można stosować, gdyż zachodzi obok reakcji: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}$ reakcja dysproporcjonowania [62]



Aby można było oznaczyć zawartość jonów chlorkowych w podchlorynie najpierw trzeba zredukować podchloryn do chlorku, dalej określić całkowitą zawartość jonów chlorkowych w roztworze po redukcji i z różnicy wyznaczyć stężenie jonów chlorkowych w roztworze wyjściowym.

Do redukcji podchlorynu stosowano roztwór Pennota. Stosowanie tego roztworu miało tę zaletę, że obniżało wartość pH roztworu podchlorynu, dzięki buforującemu działaniu NaHCO_3 zawartemu w roztworze Pennota./Jak wiadomo, miareczkować

argentometrycznie można tylko w środowisku obojętnym lub najwyżej słabo alkalicznym o $\text{pH} = 6,3-10,5$. Przy wyższych wartościach pH zachodzi reakcja jonów Ag^+ z jonami hydroksylowymi/. Użycie roztworu Pennota wiąże się jednak z wprowadzeniem do roztworu badanego jonów AsO_3^{3-} , które po reakcji redukcji podchlorynu przechodzą w AsO_4^{3-} . Jony te tworzą z jonami Ag^+ trudno rozpuszczalne osady. Iloczyn rozpuszczalności wynoszą odpowiednio dla Ag_3AsO_3 i Ag_3AsO_4 w temperaturze $298 \text{ K}/25^\circ\text{C}/$ $4,5 \cdot 10^{-19}$ i $1,0 \cdot 10^{-19}$ [63] .

Aby stosować bez jakichkolwiek obaw do redukcji podchlorynu roztwór Pennota, należy upewnić się, czy przy ustalonym /zadany z góry/ stężeniu jonów chlorkowych i wprowadzenia do roztworu jonów Ag^+ będzie następowało wcześniej wytrącanie osadu AgCl , czy też Ag_3AsO_4 . Gdyby wcześniej następowało wytrącanie osadu Ag_3AsO_4 , to taka metoda analityczna oznaczania jonów chlorkowych byłaby błędna.

Załóżmy, że mamy roztwór podchlorynu sodowego, w którym zawartość jonów chlorkowych wynosi $1 \text{ kg}/\text{m}^3$, co odpowiada $0,028 \text{ kmol}/\text{m}^3$. Ponieważ iloczyn rozpuszczalności AgCl w temp. $298 \text{ K}/25^\circ \text{ C}/$ wynosi $1,56 \cdot 10^{-10}$ [63] , więc, aby wytrącał się osad AgCl stężenie jonów Ag^+ musi być równe lub większe niż:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{L_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{0,028} = 0,56 \cdot 10^{-8} \text{ kmol}/\text{m}^3$$

W podobny sposób wyznaczone minimalne stężenie jonów Ag^+ do wytrącenia osadu Ag_3AsO_4 /przy założeniu $0,1 \text{ nAs}_2\text{O}_3$, co odpowiada $8,1 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ AsO}_4^{3-}$ / wynosi:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{L_{\text{Ag}_3\text{AsO}_4}}{\text{AsO}_4^{3-}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-19}}{8,1} = 0,23 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}/\text{m}^3$$

Z porównania tych dwu minimalnych stężeń jonów Ag^+ potrzebnych do wytrącenia AgCl $/0,56 \cdot 10^{-8} \text{ kmol/m}^3/$ i Ag_3AsO_4 $/0,23 \cdot 10^{-6} \text{ kmol/m}^3/$, widać, że różnica sięga dwu rzędów wielkości, więc można mieć pewność, że nie będzie zachodziło współwytrącanie obu osadów. Należy zauważyć, że przy wyższych stężeniach jonów chlorkowych w roztworze podchlorynu sodowego niż założone 1 kg/m^3 , a z takimi miano do czynienia w pracy, pewność wyników jest większa. Przy niższych stężeniach jonów chlorkowych /np. $0,1 \text{ kg/m}^3/$ stosowanie metody jest niedopuszczalne. Przy stężeniu jonów chlorkowych $0,01 \text{ kg/m}^3$ zanim wytrąciłyby się pierwsze kryształki osadu AgCl , już byłby w roztworze osad Ag_3AsO_4 .

7. Stale zastosowane do badań elektrochemicznych

Do badań elektrochemicznych stosowano krajowe stale odporne na korozję, których skład chemiczny podano w tabelicy II.2. Wykonano również ograniczone /ze względu na skromne ilości tego materiału/ badania stopu Hastelloy C-276. Materiały do badań były w postaci blach o grubości 2 lub 3 mm za wyjątkiem stali OH22N24N4TCu i OH23N283TCu, które były w postaci prętów o średnicy 12 mm. Grubość blaszek stopu Hastelloy C-276 wynosiła 1,5 mm. Wycięte próbki do badań elektrochemicznych przesycano. Temperatury obróbki cieplnej badanych materiałów podano w tabelicy II.3.

Próbki przesycano 600 s ze schłodzeniem w wodzie.

Po obróbce cieplnej usuwano z próbki zgorzelinę. Operację tę wykonywano dwustopniowo [64] .

Tablica II.3. Temperatury obróbki cieplnej
badanych materiałów [65,66, 93]

Lp.	Gatunek stali	Temperatura K/°C/
1	1H18N9T	1353 /1080/
2	H18N10MT	1323 /1050/
3	H17N13M2T	1353 /1080/
4	OOH17N14M2	1343 /1070/
5	/OH22N24M4TCu/	1398 /1125/
6	OH22N24M4TCu	1398 /1125/
7	OH22N28M3TCu	1398 /1125/
8	Hastelloy C-276	1398 /1125/

Tablica II.2. Skład chemiczny stali użytych do badań elektrochemicznych

p.	Gatunek stali	Zawartość pierwiastków, %% wag.									
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1H18N9T	0.09	1.90	0.73	0.010	0.017	18.04	8.76	0.12	0.54	0.07
2	H18N10MT	0.08	1.54	0.47	0.019	0.019	18.75	8.72	1.95	0.73	0.09
3	H17N13M2T	0.055	1.54	0.31	0.030	0.010	17.10	12.45	2.20	0.56	-
4	00H17N14M2	0.035	1.71	0.47	0.013	0.012	16.94	11.75	2.46	0.00	-
5	/OH2 2N24M4TCu/ 1/	0.06	1.60	0.65	0.012	0.007	23.29	21.52	2.51	0.29	0.13
6	OH22N24M4TCu	0.032	1.40	0.62	0.012	0.012	20.52	25.75	4.55	0.16	1.65
7	OH23N28M3TCu	0.049	1.72	0.74	0.019	0.012	23.32	27.19	2.70	0.72	2.91
8	Hastelloy C-276 2/	0.02 ^x	1.00 ^x	0.08 ^x	0.04 ^x	0.03 ^x	14.50- 16.50	osno- wa	15.00- 17.00		

1/ Skład chemiczny tej stali nie odpowiada krajowej normie stali OH22N24M4TCu [65]

i w związku z tym stal tę ujęto w nawias

2/ Skład chemiczny podany przez producenta [66]. Stop ten zawiera ponadto:

Co - 2,50^x, W - 3,00-4,50, V - 0,35^x, Fe - 4,00-7,00

^x Wartości maksymalne

Tablica II.2. Warunki pierwszego stopnia usuwania zgorzeliny z próbek do badań elektrochemicznych w 10% H_2SO_4

Lp.	Gatunek stali	Temperatura, K/°C/	Czas, s /min/
1	1H18N9T	313-323/60-70/	1200/20/
2	H18N10MT	313-333/60-80/	1200/20/
3	H17N13M2T	313-333/60-80/	1200/20/
4	00H17N14M2	313-333/60-80/	1200/20/
5	/OH22N24M4TCu/	323-333/70-80/	2400/40/
6	OH22N24M4TCu	323-333/70-80/	2400/40/
7	OH23N28M3TCu	323-333/70-80/	2400/40/
8	Hastelloy C-276	323-333/70-80/	2400/40/

Po wyjęciu próbek z roztworu kwasu siarkowego intensywnie je opłukiwano bieżącą wodą i umieszczano w roztworze /18% HNO_3 + 10% HF/. Przetrzymano je w tym roztworze w temperaturze otoczenia aż do całkowitego usunięcia zgorzeliny.

8. Stale zastosowane do badań metodami chemicznymi

Do badań tych użyto stali oznaczonych liczbami porządkowymi od 1 do 5 w tablicy II.2, a ponadto stali Phoenix-Macu6 oraz niskowęglowej stali 00H23N28M3Cu. Skład chemiczny tych dwu ostatnich stali, które były w postaci blach o grubości 3 mm podano w tablicy II.5. Stali OH22N24M4TCu i OH23N28M3TCu nie stosowano w tych badaniach, ponieważ nie dysponowano blachami, a tylko prętami, z których nie można było wykonać odpowiednich próbek.

Tablica II.5.

Skład chemiczny stali Phoenix-Macu 6
i 00H23N28M3Cu /w %masy/

Gatunek stali	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu
Phoenix-Macu 6	0.030	0.73	0.62	0.021	0.020	18.63	24.15	4.14	0.03	1.65
00H23N28M3Cu	0.032	1.53	0.36	0.004	0.013	22.70	28.25	2.75	0.02	3.10

Warunki obróbki cieplnej i usuwania zgorzeli z blaszek przeznaczonych do testów chemicznych zastosowano takie, jak dla próbek do badań elektrochemicznych. Obróbkę cieplną i usuwanie zgorzeli ze stali Phoenix-Macu 6 i 00H23N28M3Cu wykonano w tych samych warunkach co dla stali 0H23N28M3TCu /liczba porządkowa 7 w tablicach II.3 i II.4/.

Struktury stali po przesyleniu były drobnoziarniste, austenityczne. Wyjątek stanowiła stal H18N10MT, która wykazywała strukturę austenityczną, ale ze znaczną zawartością ferrytu.

9. Potencjokinetyczne pomiary polaryzacji anodowej stali w roztworach podchlorynu sodowego

Celem potencjokinetycznych pomiarów polaryzacji anodowej stali było:

- wyznaczenie krzywych polaryzacji anodowej oraz w oparciu o te krzywe:
- określenie potencjału zarodkowania /nukleacji/ wżerów E_{np} i krytycznego potencjału korozji wżerowej E_{cp}

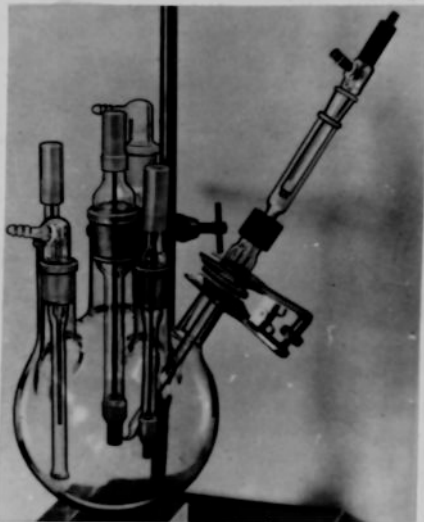
- zbadanie wpływu temperatury i stężenia podchlorynu sodowego na elektrochemiczne zachowanie stali.

Dla układu stal odporna na korozję - podchloryn sodowy najbardziej sensownym byłoby określenie potencjału nukleacji korozji szczelinowej E_{nc} . Jednak potencjały inicjacji korozji szczelinowej są niepowtarzalne i trudno je eksperymentalnie wyznaczyć z dostateczną dokładnością [45,46]. Badania własne [15] wykazały, że inicjacja korozji szczelinowej stali odpornej na korozję w roztworze podchlorynu sodowego może występować w całym zakresie pasywnym, poczynając od potencjału korozji, a kończąc na potencjale wydzielania tlenu lub potencjale nukleacji wżerów. Z tego też powodu w pracy ograniczono się do wyznaczenia bardziej powtarzalnych wielkości charakterystycznych dla korozji wżerowej. Jakkolwiek potencjału przebicia E_{np} nie wiąże się z podatnością na korozję szczelinową, to jednak znajomość E_{np} pozwala na wykluczenie potencjałów, które na pewno nie mogą być potencjałami inicjacji korozji szczelinowej. Naruszenie stanu pasywnego w wyniku efektu szczelinowego zachodzi zawsze przy niższych potencjałach /bardziej ujemnych/ niż potencjał przebicia E_{np} [48,72], gdyż korozja szczelinowa charakteryzuje się szybszą inicjacją niż korozja wżerowa [67,68].

9.1. Metodyka badań

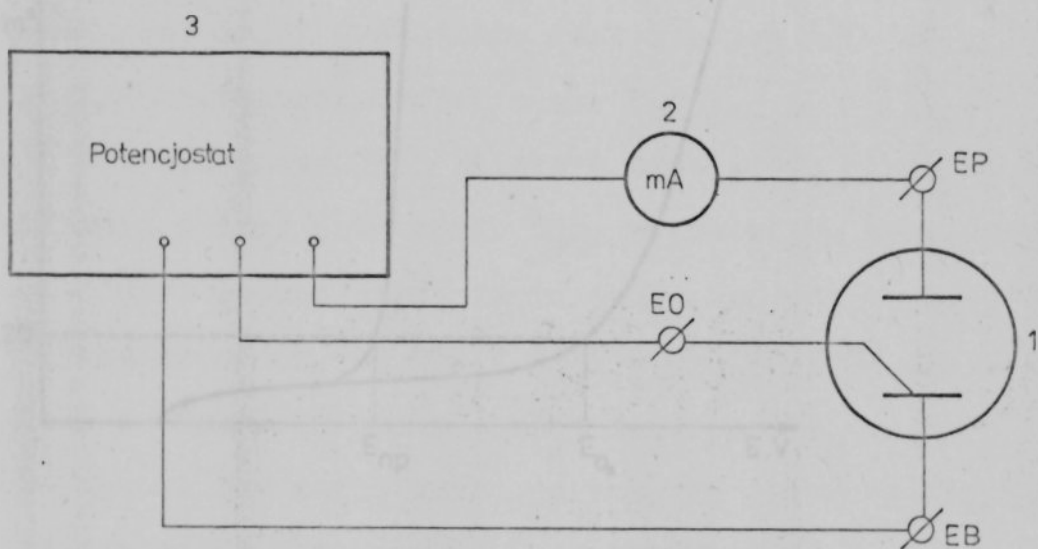
Elektrody do badań wycinano z blach w postaci krążków o powierzchni $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 / 1 \text{ cm}^2$. Po wycięciu elektrody poddawano obróbce cieplnej i po usunięciu zgorzeliny próbki pasywowano w roztworze 15% HNO_3 i 2% HF w celu ograniczenia możliwości wystąpienia korozji szczelinowej [69]. Po przylutowaniu przewodów do krążków umocowywano elektrody w żywicy epoksydowej pozostawiając odsłoniętą powierzchnię $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 / 1 \text{ cm}^2$. Przed pomiarem odsłoniętą powierzchnię elektrody szlifowano mechanicznie używając papierów 280, 320, 400, 600, odtłuszczano w mieszaninie 1:1/ acetonu i alkoholu etylowego i płukano w wodzie destylowanej. Tak przygotowaną elektrodę umieszczano w termostatowanym naczynku pomiarowym /Rys.II.1/.

Do badań stosowano świeżo przygotowane roztwory podchlorynu sodowego o zawartościach chloru aktywnego: 1 kg/m^3 , 5 kg/m^3 i 10 kg/m^3 , pomiary wykonywano w temperaturach: 293K, 313K, 333K /20,40,60°C/ oraz kiedy to było uzasadnione, w temperaturach pośrednich 303K, 323K /30,50°C/ i 343 K/70°C/.



Rys.II.1. Naczynko szklane do badań polaryzacji elektrod metalowych [70]

Pomiary prowadzono przy swobodnym dostępie powietrza do elektrolitu. Roztwór mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego. Przed każdym pomiarem, po zanurzeniu elektrody w roztworze, polaryzowano ją przy potencjale $\pm 0,000$ V /względem nasyconej elektrody kalomelowej, NEK/ przez 1,8 ks /30 min/. Po tym czasie gęstość prądu ustalała się przy wartościach w rzadkich wypadkach przekraczających $1 \cdot 10^{-2}$ A/m² /1 μ A/m²/. Krzywe polaryzacji anodowej otrzymywano zmieniając potencjał skokowo co 0,020 V w odstępach 60 s /minutowych/. Tę dość znaczną szybkość polaryzacji zastosowano ze względu na to, iż metody powolnej polaryzacji są bardziej czułe na inicjację korozji szczelinowej [71]. Powierzchnia elektrody podczas pomiarów była zwrócona ku dołowi. Do badań wykorzystano układ pomiarowy, którego schemat blokowy podano na rysunku II.2.

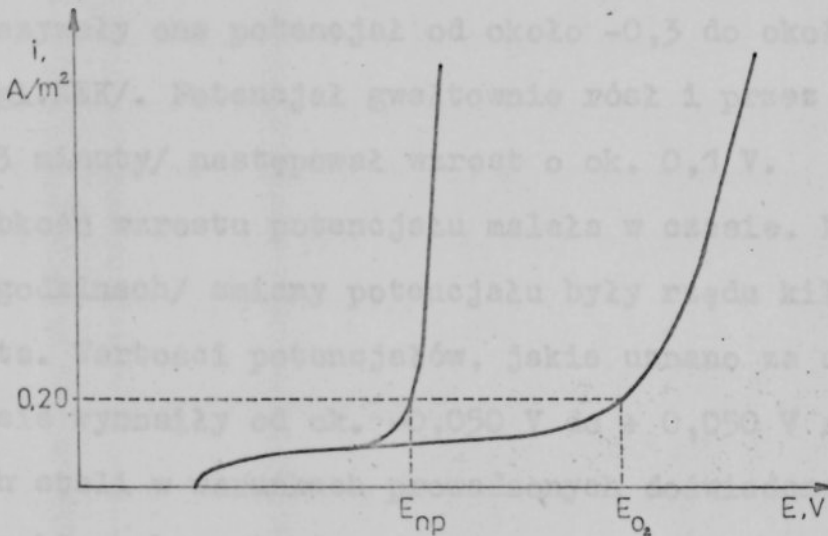


Rys.II.2. Schemat blokowy układu pomiarowego
1.Naczyńko pomiarowe, 2.Miernik prądu
/Multimetr V-640/, 3. Potencjostat /PS-80/

Na podstawie conajmniej trzech pomiarów wykreślano krzywe zależności prądu od potencjału, w oparciu o które wyznaczano potencjał E_{np} jako średnią arytmetyczną. Jeżeli po zakończeniu pomiaru stwierdzono na powierzchni elektrody produkty korozji na granicy żywica epoksydowa - metal, to taki pomiar odrzucano i nie brano go pod uwagę. Zdarzało się, że czasami trzeba było wykonać pięć, a nawet sześć pomiarów, aby otrzymać jedną krzywą polaryzacji anodowej.

9.2. Wyniki i omówienie

Krzywe polaryzacji anodowej badanych stali są bardzo zbliżone. Ogólny kształt krzywych przedstawiono na rys.II.3.



Rys.II.3. Ogólny kształt krzywych polaryzacji anodowej stali w roztworze podchlorynu sodowego

Różnice ilościowe dotyczą potencjałów korozji, gęstości prądów w stanie pasywnym, szerokości obszaru pasywnego.

W obszarze gwałtownego wzrostu gęstości prądu związane są z różnicami ilościowymi istotne różnice jakościowe. Dotyczy to zagadnień:

- potencjału odpowiadającego gwałtownemu wzrostowi gęstości prądu
- nachylenia krzywych w tym obszarze.

Potencjał korozji

Wszystkie badane stale wykazywały zbliżony przebieg zależności potencjału od czasu w warunkach bezprądowych. Ani stężenie podchlorynu sodowego, ani temperatura nie wywierały większego wpływu na kształt tej zależności.

Po zanurzeniu świeżo przygotowanych elektrod do roztworu wykazywały one potencjał od około $-0,3$ do około $-0,2$ V /wzgl. NEK/. Potencjał gwałtownie rósł i przez 120-180 s /2-3 minuty/ następował wzrost o ok. $0,1$ V.

Szybkość wzrostu potencjału malała w czasie. Po około 14,4 ks /4 godzinach/ zmiany potencjału były rzędu kilku tysięcznych wolta. Wartości potencjałów, jakie uznano za ustalone, po tym czasie wynosiły od ok. $-0,050$ V do $+0,050$ V /NEK/ dla wszystkich stali w warunkach prowadzonych doświadczeń.

Jednokierunkowa tendencja zmian potencjału w stronę wartości dodatnich świadczy o sukcesywnym narastaniu warstwy pasywnej. Fakt, że badane stale pasywują się spontanicznie w roztworach podchlorynu sodowego, znajduje ponadto potwierdzenie w przebiegu krzywych polaryzacji anodowej, które nie wykazuje obszaru aktywnego rozpuszczania. Zgodne to jest z informacjami Mattssona [73], że w roztworach obojętnych i alkalicznych stale nie

wykazują maksimum gęstości prądu odpowiadającego stanowi aktywnemu.

Gęstość prądu pasywacji

Gęstości prądów pasywacji badanych stali nie wykazują znacznych różnic. Mieszczą się w granicach $0,02-0,08 \text{ A/m}^2$ / $2-8 \mu\text{A/cm}^2$ /. Dla ustalonych warunków pomiaru /temperatura, stężenie/ nie stwierdza się różnic w wartościach gęstości prądu pasywacji poszczególnych stali. Różnice widać tylko w obrębie gatunku. Im wyższe są temperatura i stężenie roztworu podchlorynu sodowego, tym większe gęstości prądów pasywacji. Wartości górne $0,08 \text{ A/m}^2$ / $8 \mu\text{A/cm}^2$ / odnotowano w roztworach podchlorynu sodowego o stężeniu 10 kg/m^3 i temperaturze $333 \text{ K}/60^\circ\text{C}$ /. Samopasywacja i małe wartości gęstości prądu pasywacji pozwalają sądzić, że wszystkie badane stale powinny być odporne na działanie podchlorynu sodowego. Dla stali gęstość prądu $0,08 \text{ A/m}^2$ / $8 \mu\text{A/cm}^2$ / odpowiada szybkości korozji mniejsza niż $0,1 \text{ mm/rok}$.

Szerokość obszaru pasywnego

Ponieważ potencjały korozyjne stali w warunkach prowadzonych doświadczeń są zbliżone, więc o szerokości obszaru pasywnego decyduje potencjał odpowiadający gwałtownemu wzrostowi gęstości prądu. Potencjał ten jest ilościową miarą szerokości obszaru pasywnego.

Potencjał odpowiadający gwałtownemu wzrostowi gęstości prądu

Na krzywej polaryzacji anodowej punkt gwałtownego wzrostu gęstości prądu nie zawsze jest wyraźny i łatwy do jednoznacznego określenia. Aby uniknąć dowolności w szacowaniu tej wartości przyjęto potencjał odpowiadający gęstości prądu $0,20 \text{ A/m}^2 / 20 \mu\text{A/cm}^2$ [74], jako potencjał ostrego wzrostu gęstości prądu. Wartości potencjałów względem nasyconej elektrody kalomelowej, przy których gęstość prądu osiąga wartość $0,20 \text{ A/m}^2 / 20 \mu\text{A/cm}^2$ przedstawiają tablice II.6-II.13

Tablica II.6. Stal 1418N9T. Potencjały odpowiadające gęstości prądu anodowego $0,20 \text{ A/m}^2 / 20 \mu\text{A/cm}^2$

E, V		Temperatura, K				
		293 /20°C/	303 /30°C/	313 /40°C/	323 /50°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktyw- nego, kg/m ³	1	0,788	0,500 ^x	0,297 ^x	0,283 ^x	0,317 ^x
	5	0,430 ^x	0,402 ^x	0,305 ^x	0,305 ^x	0,279 ^x
	10	0,493 ^x 0,675	0,400 ^x	0,350 ^x 0,633	0,240 ^x	0,160 ^x

Tablica II.7. Stal H18N10MT. Potencjały odpowiadające gęstości prądu anodowego $0,20\text{A/m}^2$ / $20\mu\text{A/cm}^2$ /

E, V		Temperatura, K				
		293 /20°C/	303 /30°C/	313 /40°C/	323 /50°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego kg/m^3	1	0,774	0,650 ^x 0,760	0,412 ^x	0,393 ^x	0,410 ^x
	5	0,708 ^x	0,479 ^x	0,396 ^x	0,280 ^x	0,340 ^x
	10	0,530 ^x 0,690	0,330 ^x	0,283 ^x	0,260 ^x	0,250 ^x

Tablica II.8. Stal H17N13M2T. Potencjały odpowiadające gęstości prądu anodowego $0,20\text{A/m}^2$ / $20\mu\text{A/cm}^2$ /

E, V		Temperatura, K				
		293 /20°C/	303 /30°C/	313 /40°C/	323 /50°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego kg/m^3	1	0,772	0,610 ^x	0,466 ^x	0,500 ^x	0,435 ^x
	5	0,730	0,513 ^x	0,408 ^x	0,342 ^x	0,290 ^x
	10	0,660	0,456 ^x	0,370 ^x	0,306 ^x	0,180 ^x 0,600

Tablica II.9. Stal 00H17N14M2. Potencjały odpowiadające gęstości prądu anodowego $0,20\text{A/m}^2$ / $20\mu\text{A/cm}^2$ /

E, V		Temperatura, K					
		293 /20°C/	303 /30°C/	313 /40°C/	323 /50°C/	333 /60°C/	343 /70°C/
Stężenie chloru aktywnego kg/m^3	1	0,755	0,695 ^x	0,535 ^x	0,325 ^x	0,335 ^x	0,350 ^x
	5	0,725	0,660 ^x	0,530 ^x	0,360 ^x	0,345 ^x	0,270 ^x
	10	0,646	0,627	0,493 ^x	0,335 ^x	0,253 ^x	-

Tablica II.10. Stal /0H22N24M4TCu/. Potencjały odpowiadające gęstości prądu anodowego $0,20\text{A/m}^2$ / $20\mu\text{A/cm}^2$ /

E, V		Temperatura, K				
		293 /20°C/	303 /30°C/	313 /40°C/	323 /50°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego kg/m^3	1	0,727	-	0,705	-	0,687
	5	0,682	-	0,648	-	0,620
	10	0,606	-	0,593	-	0,560

Tablica II.11. Stal OH22N24M4TCu/pręt/. Potencjały odpowiadające gęstości prądu anodowego $0,20 \text{ A/m}^2$ / $20 \mu\text{A/cm}^2$ /

E, V		Temperatura, K				
		293 /20°C/	303 /30°C/	313 /40°C/	323 /50°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego kg/m^3	1	0,710	-	0,670	-	0,665
	5	0,710	-	0,670	-	0,650
	10	0,609	-	0,600	0,580	0,658 ^x 0,680

Tablica II.12. Stal OH23N28M3TCu/pręt/. Potencjały odpowiadające gęstości prądu anodowego, $0,20 \text{ A/m}^2$ / $20 \mu\text{A/cm}^2$ /

E, V		Temperatura, K				
		293 /20°C/	303 /30°C/	313 /40°C/	323 /50°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	0,705	-	0,680	-	0,660
	5	0,690	-	0,700	-	0,640
	10	0,613	-	0,600	0,580	0,560 ^x 0,692

Tablica II.13. Stop Hastelloy C-276. Potencjały odpowiadające gęstości prądu anodowego $0,20 \text{ A/m}^2$ / $20 \mu\text{A/cm}^2$ /

E, V		Temperatura, K				
		293 /20°C/	303 /30°C/	313 /40°C/	323 /50°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	0,620	-	0,605	-	0,600
	5	0,620	-	0,605	-	0,600

W tablicach II.6-II.13 własności potencjałów z gwiazdką /x/ są wartościami potencjałów nukleacji wżerów E_{np} , natomiast wartości potencjałów bez gwiazdki są potencjałami wydzielania tlenu. Potencjały rozróżniano na podstawie obserwacji powierzchni elektrod po zakończeniu pomiaru polaryzacji anodowej oraz dodatkowo w oparciu o identyfikację gazu wydzielającego się na elektrodzie. Do doświadczenia użyto blaszki o powierzchni $316,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ / $316,2 \text{ cm}^2$ / ze stali H17N13M2T. Blaszkę tę przygotowano do pomiaru w taki sam sposób /szlifowanie, odtłuszczenie, jak próbki do badań polaryzacji anodowej. Aby ustrzec się efektów szczelinowych, wzorem Herbsleba, Hildebranda i Schwenka [75], próbkę podwieszano na druciku platynowym. Taką elektrodę polaryzowano w roztworze podchlorynu sodowego o stężeniu 1 kg/m^3 chloru aktywnego i temperaturze $293 \text{ K}/20^\circ\text{C}/$ przy potencjale $+0,880 \text{ V}$ /wzgl.NEK/. Potencjał $+0,880 \text{ V}$ znacznie przewyższa potencjał odpowiadający gwałtownemu wzrostowi gęstości prądu na krzywej polaryzacji anodowej. Elektroda przykryta była lejkiem

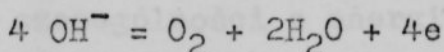
odwróconym dnem do dołu, a na szyjce lejka umieszczona była próbówka. Zarówno próbówka jak i lejek w chwili rozpoczęcia pomiaru wypełnione były roztworem podchlorynu sodowego. Drucik platynowy służy do podwieszania próbki, a także służył jako przewód elektryczny. W pobliżu powierzchni elektrody usytuowana była końcówka kapilary Luggina. Polaryzację prowadzono przez 3600 s /1 godzina/. Gęstość prądu w czasie wykonywania pomiaru malała. Podczas polaryzacji stali przepłynął ładunek 1517 C, co odpowiada teoretycznie przejściu do roztworu $0,29 \cdot 10^{-3} \text{ kg Fe}^{3+}$ lub $0,27 \cdot 10^{-3} \text{ kg Cr}^{3+}$, lub $0,46 \cdot 10^{-3} \text{ kg Ni}^{2+}$.

Analiza roztworu po zakończeniu pomiaru wykazała zupełny brak obecności jonów żelaza, chromu i niklu. Analiza kolorymetryczna pozwalała na wykrycie jonów przy ich zawartości w roztworze $0,0001 \text{ kg/m}^3$ / $0,0001 \text{ g/dcm}^3$ /. Nie stwierdzono też na powierzchni stali produktów korozji. Wykonano również krzywą polaryzacji anodowej, platyny w roztworze podchlorynu sodowego. Platyna jest odporna korozyjnie w roztworze podchlorynu sodowego o dowolnym stężeniu do temperatury 373 K/100°C/ [21].

Krzywa polaryzacji anodowej platyny nie wykazuje charakterystycznej dla stali poziomej gałęzi związanej z pasywacją, lecz przedstawia zależność typową dla przypadku czystej polaryzacji aktywacyjnej [79]. Krzywa ta była symetryczna, liniowa w pobliżu potencjału odwracalnego ok. 0,600 V /NEK/ znacznie przewyższającego potencjały korozyjne stali. Na krzywej występuje podobnie jak na krzywych polaryzacyjnych stali, ostry wzrost gęstości prądu anodowego przy potencjale ok. 0,700 V.

Z powyższych informacji wysnuto wniosek, że na powierzchni elektrody zachodzą procesy, w których bezpośrednio sama stal

nie bierze udziału. Przypuszczenia te potwierdziła analiza gazu wydzielającego się na powierzchni elektrody podczas polaryzowania. Wydzielany gaz gromadził się w probówce, z której wypierał roztwór podchlorynu sodowego. Analiza wykazała, że gazem tym jest tlen a oznaczenia ilościowego dokonano metodą Winklera [76]. Tak więc w tym wypadku potencjał, przy którym następuje gwałtowny wzrost gęstości prądu, nie może być traktowany jako potencjał nukleacji wżerów E_{np} . Wzrost gęstości prądu spowodowany jest reakcją:



Potencjał elektrodowy tej reakcji zależy od pH roztworu [77].

$$E = + 1,228 - 0,0591 \text{ pH}$$

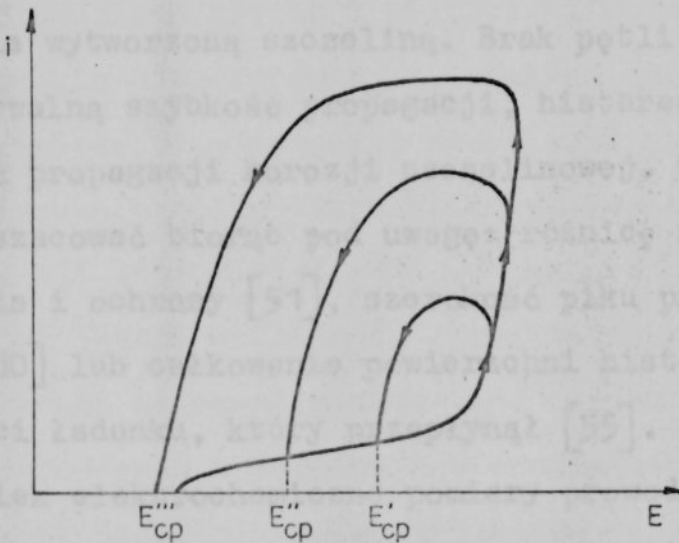
i dla roztworu o pH ok. 10 wynosi ok. 0,64 V/ względem normalnej elektrody wodorowej/, tj. ok. 0,40 V względem nasyconej elektrody kalomelowej. Ponieważ zauważalne anodowe wydzielanie tlenu, jak podaje Vetter [78], zachodzi tylko przy bardzo wysokich nadnapięciach, rzędu 0,3-0,4 V, więc stwierdżane eksperymentalnie nagłe wzrosty gęstości prądu anodowego przy wartościach potencjałów ok. 0,7 V /względem nasyconej elektrody kalomelowej/ zgadzają się całkowicie z oczekiwanymi wartościami potencjałów wydzielania tlenu.

Charakterystycznie przedstawiają się zależności potencjału odpowiadającego gęstości prądu $0,2 \text{ A/m}^2$ / $20 \mu\text{A/cm}^2$ / od temperatury. Dla stali odpornych na działanie korozji wżerowej w warunkach prowadzonych doświadczeń potencjał odpowiadający gęstości prądu $0,2 \text{ A/m}^2$ / $20 \mu\text{A/cm}^2$ / jest po prostu potencjałem wydzielania tlenu. Zależność potencjału wydzielania tlenu dla

stali /OH22N24M4TCu/, OH22N24M4TCu, OH23N28M3TCu i stopu Hastelloy C-276 jest funkcją liniową malejącą ze wzrostem temperatury. Jest to oczywiste, gdy przyjmie się, że ze wzrostem temperatury następuje przyspieszenie procesu wydzielania tlenu [78]. Zmniejszenie nadnapięcia wydzielania tlenu obserwuje się również ze wzrostem zawartości składników stopowych w stali oraz ze wzrostem stężenia chloru aktywnego przy ustalonej temperaturze roztworu. Zmiany te prawdopodobnie trzeba wiązać z różnicami tkwiącymi w warstewkach pasywnych, a w szczególności z energią wiązania Me-OH [82]. Charakterystycznie wyglądały elektrody, które ulegały korozji wżerowej w trakcie polaryzacji anodowej. Na powierzchni elektrody znajdowały się 2-3, a najczęściej tylko jedna "pokrywka" produktów korozji, pod którą znajdował się sferyczny wżer.

Stwierdzono, że liczba wżerów na powierzchni była zdecydowanie większa, kiedy zastosowano większe szybkości zmiany potencjału. Po przetrzymaniu elektrody przez 1,8 ks /pół godziny/ przy potencjale $\pm 0,000$ V i gwałtownym narzuceniu potencjału przekraczającego E_{np} , na powierzchni pojawiało się ok. kilkudziesięciu mikrowżerów przykrytych produktami korozji. Prowadząc cykliczną polaryzację anodową można określić krytyczny potencjał korozji wżerowej E_{cp} . Metoda ta polega na polaryzowaniu elektrody do potencjału nukleacji wżeru, a dalej po osiągnięciu określonej gęstości prądu, np. $100 \cdot 10^{-2}$ A/m² / 100μ A/cm² / - zmianie kierunku polaryzacji i polaryzowaniu w kierunku wartości ujemnych. Za potencjał krytyczny

korozji wżerowej /potencjał ochrony/ przyjmuje się potencjał, przy którym zostaje zamknięta pętla histerezy. W oparciu o badania ustalono, że potencjały E_{cp} stali 1H18N9T, H18N10MT, H17N13M2T i 00H17N14M2 leżą w bezpośrednim sąsiedztwie potencjałów korozyjnych. Oznacza to, że niezwykle trudno zachodzi repasywacja wżerów. Wartość krytycznego potencjału korozji wżerowej stali w roztworze podchlorynu sodowego zależy od gęstości prądu, przy której następuje zmiana kierunku polaryzacji. Im większa wartość gęstości prądu, przy której następuje zmiana kierunku polaryzacji, tym mniejsza wyznaczona wartość E_{cp} . Nagły wzrost gęstości prądu w obszarze E_{np} świadczący o dużej szybkości procesu inicjacji praktycznie uniemożliwił zmianę kierunku polaryzacji przy mniejszych wartościach gęstości prądu. Zmiana kierunku polaryzacji przy większych gęstościach prądu dawała w efekcie potencjały E_{cp} w pobliżu potencjału korozyjnego.



Rys.II.4. Zmiana potencjału E_{cp} w zależności od gęstości prądu przy której następuje zmiana kierunku polaryzacji podczas cyklicznej polaryzacji stali 1H18N9T, H18N10MT, H17N13M2T i 00H17N14M2

Inaczej wyglądała cykliczna polaryzacja stali OH22N24M4TCu i OH23N28M3TCu. W roztworze podchlorynu sodowego o zawartości chloru aktywnego 10 kg/m^3 / 10 g/dcm^3 / i temperaturze 333 K / 60°C / na stalach tych stwierdzano inicjację korozji wżerowej i określono potencjały E_{np} . Inicjacja nie następowała jednak podczas wykonywania każdego pomiaru. Gdy nie stwierdzano okiem nieuzbrojonym jakichkolwiek mikrowżerów po pomiarze, wtedy potencjał odpowiadający gęstości prądu $0,20 \text{ A/m}^2$ / $20 \mu\text{A/cm}^2$ / był wyższy niż wyznaczony potencjał E_{np} . Stąd 2 wartości potencjałów w tablicach II.11 i II.12 w rubrykach: 10 kg/m^3 / 10 g/dcm^3 /, 333 K / 60°C /. Wyznaczone w wyniku cyklicznej polaryzacji potencjały pokrywają się z potencjałami E_{np} /brak pętli histerezy/.

Wilde [51] podaje, że skłonność do depasywacji wynikłą z inicjacji korozji szczelinowej można przewidywać w oparciu o pętlę histerezy podczas cyklicznej polaryzacji próbki ze sztucznie wytworzoną szczeliną. Brak pętli histerezy oznacza zaniedbywalną szybkość propagacji, histereza oznacza mierzalną szybkość propagacji korozji szczelinowej. Wielkość histerezy można oszacować biorąc pod uwagę: różnicę między potencjałami przebicia i ochrony [51], szerokość pików przy danej gęstości prądu [80] lub całkowanie powierzchni histerezy lub całkowanie wielkości ładunku, który przepłynął [55].

Jakkolwiek elektrochemiczne pomiary prowadzono w podchlorynie sodowym z zastosowaniem próbek bez szczelin, to wydaje się że zachowanie się stali po fazie inicjacji, można traktować jak zachowanie stali ze szczeliną. Gruba warstwa produktów korozji przekraczająca $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ / 1 mm / nakrywająca wżer

utrudnia migrację i dyfuzję jonów, i sprzyja powstaniu warunków, które symulują warunki w szczelinie. Obserwowane po fazie inicjacji zniszczenia są bardzo zbliżone do zniszczeń jednego z trzech typów korozji lokalnej określonej jako "deposit attack" czyli korozję miejscową pod niemetalicznym osadem na powierzchni metalu zawierającym wodę [73].

W oparciu o przeprowadzone badania można stwierdzić, że stale H18N9T, H18N10MT, H17N13M2T i OOH17N14M2 wykazują w roztworach podchlorynu sodowego mieralne szybkości propagacji zniszczeń podczas pomiaru pod osadem produktów korozji. Szybkość propagacji zniszczeń stali OH22N24M4TCu i OH23N28M3TCu są zanedbywalnie małe.

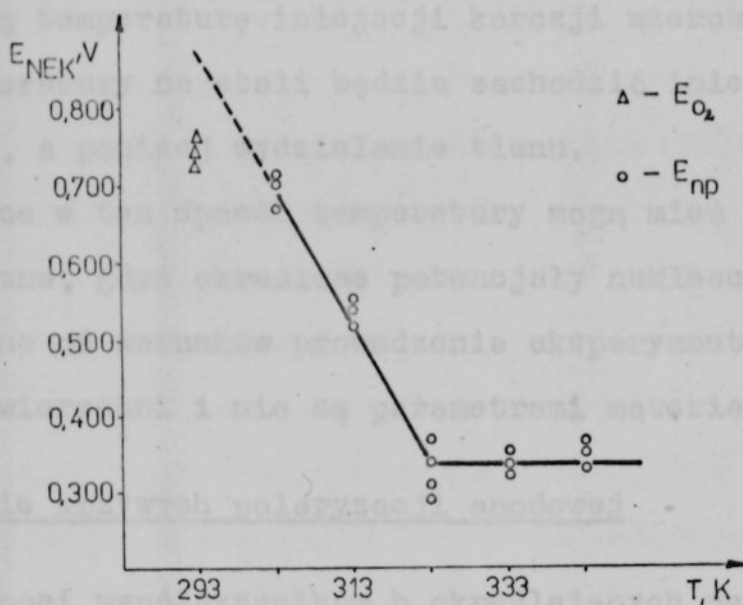
Uwagę zwraca fakt, że stal /OH22N24M4TCu/ w warunkach prowadzonych pomiarów nie ulega korozji wżerowej, mimo że skład chemiczny ma zbliżony do stali OH22N24M4TCu, a w stosunku do stali OH23N28M3TCu zawiera mniejsze ilości niklu przy zbliżonych zawartościach chromu i molibdenu. Można próbować wyjaśnić to w oparciu o stwierdzenie, że większą skłonność do korozji wżerowej wykazują powierzchni przecięcia prostopadłe do kierunku walcowania niż powierzchnie walcowania. Różnica potencjałów nukleacji wżerów dla tych dwu powierzchni wynosi nawet 0,3 V. W miejscach przecięcia /przekrojach/ prostopadłych do powierzchni walcowania zawartość chromu i niklu jest zmniejszona w porównaniu z warstwą powierzchniową [75]. Tymi segregacjami prawdopodobnie można tłumaczyć anomalne zachowanie się stali OH22N24M4TCu i OH23N28M3TCu /elektrody wycięte były z prętów i badano przekrój poprzeczny pręta/ w porównaniu ze stalą /OH22N24M4TCu//elektrody wycięte z blach, badano powierzchnię walcowaną/.

Starr, Verink i Pourbaix [81] zastosowali metodę anodowej polaryzacji cyklicznej, aby uzyskać informacje dotyczące mechanizmu hamowania korozji w roztworach Cl^- . Mechanizm *d e z a k t y w a c y j n y* występuje wtedy, gdy w wyniku dostatecznego obniżenia potencjału próbka staje się termodynamicznie odporna na korozję. Eksperymentalnie dezaktywację stwierdza się wtedy, gdy przy małej zmianie potencjału elektrodowego następuje gwałtowny wzrost gęstości prądu podczas ponownej polaryzacji bezpośrednio po pomiarze, na podstawie którego wyznaczono z pętli histerezy potencjał ochrony. Mechanizm *r e p a s y w a c y j n y* występuje wtedy, gdy obniżając potencjał elektrodowy kinetyka termodynamicznie uprzewilejowanej reakcji korozji zachodzącej na powierzchni elektrody staje się bardzo wolna w wyniku powstania warstwy produktów korozji.

Repasywację eksperymentalnie stwierdza się wtedy, gdy przy znacznym wzroście potencjału elektrodowego następuje niewielki wzrost prądu podczas powtórnej polaryzacji próbki bezpośrednio po osiągnięciu potencjału ochrony. Stale 1H18N9T, H18N10MT, H17N13M2T, 00H17N14M2 charakteryzuje repasywacyjny mechanizm hamowania korozji wżerowej przy potencjale ochrony, natomiast stale 0H22N24M4TCu i 0H23N28M3TCu mechanizm dezaktywacyjny, gdyż potencjał E_{np} jest równy potencjałowi E_{cp} .

Zależność potencjału odpowiadającego gęstości prądu $0,2 \text{ A/m}^2$ / $20 \mu\text{A/cm}^2$ / od temperatury dla stali skłonnych do korozji wżerowej w warunkach prowadzonych pomiarów jest nieliniowa.

Rysunek II.5 przedstawia taką przykładową zależność dla stali 00H17N14M2 w roztworze podchlorynu sodowego o stężeniu chloru aktywnego 1 kg/m^3 / 1 g/dcm^3 /.



Rys. II.5. Zmienność potencjału odpowiadającego gęstości prądu $0,20 \text{ A/m}^2$ / $20 \mu\text{A/cm}^2$ / w zależności od temperatury /stal 00H17N14M2 w roztworze podchlorynu sodowego o zawartości 1 kg/m^3 / 1 g/dcm^3 / chloru aktywnego/

Krzywą z podobnym przebiegiem otrzymała Szklarska-Śmiałowska dla stali 17 Cr-13/Ni-2Mo w 3% NaCl [83].

Ekstrapolacja zależności do temperatury 293 K / 20°C / daje wartość potencjału równą 0,870 V. Tej wartości jednak stal w tej temperaturze nie osiąga, gdyż przy niższych wartościach potencjału zachodzi proces wydzielania tlenu.

Prowadząc linię równoległą do osi odciętych przechodzącą przez punkt odpowiadający potencjałowi wydzielania tlenu /popelnia się tu niewielki błąd, gdyż potencjał wydzielania tlenu maleje

nieznacznie ze wzrostem temperatury /otrzymuje się z przecięcia tej prostej z krzywą wyrażoną wzorem $E=f/T/$ punkt odpowiadający temperaturze 300 K. Temperaturę tę można traktować jako krytyczną temperaturę inicjacji korozji wżerowej. Powyżej tej temperatury na stali będzie zachodzić inicjacja korozji wżerowej, a poniżej wydzielanie tlenu.

Wyznaczane w ten sposób temperatury mogą mieć tylko znacznie teoretyczne, gdyż określone potencjały nukleacji wżerów E_{np} są zależne od warunków prowadzenia eksperymentu i od przygotowania powierzchni i nie są parametrami materiałowymi [90].

Nachylenie krzywych polaryzacji anodowej

Wartości współczynników b określających nachylenie krzywych polaryzacji pozwalają określić rodzaj procesów zachodzących na badanych stalach. Kiedy zachodziło wydzielanie tlenu, to współczynnik b wynosił ok. 0,030-0,040 V/dekadę prądową. Współczynnik b wyznaczony z krzywej polaryzacji anodowej stali ulegającej korozji wżerowej nie przekraczał 0,020 V/dekadę prądową.

Nachylenie krzywej polaryzacji anodowej platyny w roztworze podchlorynu sodowego wynosiło 0,120 V/dekadę prądową.

Jest to potwierdzenie tafelowskiego nachylenia odpowiadającego procesowi anodowego wydzielania tlenu [78].

10. Badania metodami chemicznymi

Badania te wykonano pod kątem określenia odporności stali na korozję szczelinową i ogólną. Nie prowadzono badań korozji naprężeniowej z powodu trudności związanych z prawidłowym wykonaniem eksperymentu. Wstępne próby wykonane z zastosowaniem próbek w kształcie litery U wykazały bardzo intensywne zniszczenia w miejscu styku metal-metal. Eksponowanie w roztworze podchlorynu sodowego tylko części naprężonej /śruba ściągająca końce próbki ponad poziomem roztworu / doprowadziło do bardzo intensywnej korozji na linii wodnej, którą Rozenfeld i Marszakow [84] zaliczają również do korozji szczelinowej.

10.1. Korozja szczelinowa

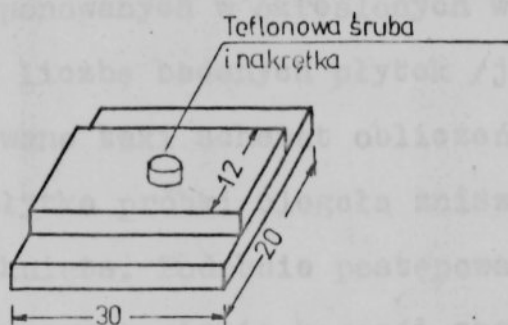
10.1.1. Metoda badania

Badania wykonywano z zastosowaniem układu przylegających do siebie dwu blaszek wykonanych z tego samego materiału, a połączonych za pomocą teflonowej śruby i dwu nakrętek - również teflonowych. Ten typ próbek do badań korozji szczelinowej zastosowany przez badaczy japońskich [85] przedstawiono na rys.II.6.

Otrzymano dwa typy szczelin: jedne wynikłe ze styku metal-metal, drugie ze styku metal-teflon.

Wycięte z blach próbki po obróbce cieplnej i usunięciu zgorzeli-
liny odtłuszczano w mieszaninie alkohol etylowy-aceton /1:1/
i po osuszeniu ważono na wadze analitycznej z dokładnością

$1 \cdot 10^{-8}$ kg. Oddzielnie wyznaczano masy próbek małych i dużych. Przygotowane próbki skręcano za pomocą śruby i nakrętek i umieszczano je w zlewce o pojemności $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / 800 \text{ ml}$ zawierającej roztwór podchlorynu sodowego. Zlewki umieszczano w łaźniach wodnych utrzymujących żadaną temperaturę z dokładnością do $\pm 2 \text{ K}$. Czas ekspozycji próbek wynosił $432 \text{ ks} / 120 \text{ h}$. Liczba próbek /jedna próbka traktowana jako układ dwu blaszek/ jednego gatunku stali eksponowanych w roztworze wynosiła 8, z których cztery znajdowały się na dnie jednej zlewki, a pozostałe cztery na dnie drugiej zlewki. Zlewki przykryte były szkiełkami zegarowymi. Podczas pomiarów prowadzonych w temperaturze $333 \text{ K} / 60^\circ \text{C}$ następowały znaczne ubytki roztworu w zlewkach. Uzupełniano je wodą destylowaną.



Rys.II.6. Sposób mocowania próbek do badań korozji szczelinowej

Analitycznych oznaczeń zawartości chloru aktywnego dokonywano codziennie. Do analizy brano roztwór za pomocą strzykawki z wężykiem polietylenowym i przenoszono do biurety. Analizowany roztwór był mieszaniną dwu takich samych ilości roztworów pobranych z dwu zlewek, w których były próbki jednego gatunku stali.

Badania prowadzono w roztworach podchlorynu sodowego o stężeniach wyjściowych: 1 kg/m^3 , 5 kg/m^3 , 10 kg/m^3 / 1 g/dcm^3 , 5 g/dcm^3 , 10 g/dcm^3 / w temperaturach: 293, 313 i 333 K / 20, 40 i 60°C/. Produkty korozji usuwano za pomocą stężonego roztworu kwasu azotowego o gęstości 1410 kg/m^3 w temperaturze otoczenia [86]. W obliczeniach uwzględniono wyniki ślepych prób trawienia w stężonym HNO_3 .

10.1.2. Wyniki i omówienie

Do oszacowania zniszczeń spowodowanych przez korozję szczelinową posłużono się średnim ubytkiem masy. Średni ubytek masy wyznaczono w oparciu o sumę ubytków korozyjnych próbek stali eksponowanych w określonych warunkach korozyjnych podzieloną przez liczbę badanych płytek /jedna próbka = dwie płytki/. Zastosowano taki schemat obliczeń, gdyż zdarzało się, że tylko jedna płytka próbki ulegała zniszczeniom, a druga pozostawała nietknięta. Podobnie postępowano wyznaczając prawdopodobieństwo wystąpienia korozji szczelinowej dzieląc liczbę płytek zaatakowanych korozyjnie przez liczbę badanych płytek. Całkowita liczba płytek jednego gatunku stali eksponowanych w wybranych warunkach korozyjnych /ustalona temperatura i ustalone stężenie chloru aktywnego/ wynosiła 16. W obliczeniach uwzględniono 14 płytek, gdyż 1 próbkę /2płytki/ wybraną losowo przeznaczono do wykonania zglądu metalograficznego i obserwacji mikroskopowych.

Tablica II.14. Stal 1H18N9T. Średni ubytek masy i prawdopodobieństwo wystąpienia korozji szczelinowej

		$\Sigma \Delta m / n x 10^7, \text{kg}$			Prawdopodobieństwo, %		
		293K	313K	333K	293K	313K	333K
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	2	2	5	7	0	7
	5	1	58	91	0	36	79
	10	19	3	240	21	0	100

Tablica II.15. Stal H18N10MT. Średni ubytek masy i prawdopodobieństwo wystąpienia korozji szczelinowej

		$\Sigma \Delta m / n x 10^7, \text{kg}$			Prawdopodobieństwo, %		
		293K	313K	333K	293K	313K	333K
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	4	3	3	0	0	0
	5	4	40	80	0	21	79
	10	79	28	161	21	21	100

Tablica II.16. Stal H17N13M2T. Średni ubytek masy i prawdopodobieństwo wystąpienia korozji szczelinowej

		$\Sigma \Delta m / n x 10^7, \text{kg}$			Prawdopodobieństwo, %		
		293K	313K	333K	293K	313K	333K
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	2	3	14	0	0	7
	5	2	6	71	0	0	43
	10	6	49	94	7	35	79

Tablica II.17. Stal 00H17N14M2, Średni ubytek masy i prawdopodobieństwo wystąpienia korozji szczelinowej

		$\Sigma \Delta m/n \cdot 10^7, \text{kg}$			Prawdopodobieństwo, %		
		293K	313K	333K	293K	313K	333K
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	2	30	47	0	21	71
	5	3	65	136	0	50	86
	10	4	75	111	0	28	86

Tablica II.18. Stal /0H22N24M4TCu/. Średni ubytek masy i prawdopodobieństwo wystąpienia korozji szczelinowej

		$\Sigma \Delta m/n \cdot 10^7, \text{kg}$			Prawdopodobieństwo, %		
		293K	313K	333K	293K	313K	333K
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	6	9	7	0	28	0
	5	8	21	9	0	0	0
	10	7	12	53	0	7	14

Tablica II.19. Stal Phoenix-Macu6. Średni ubytek masy i prawdopodobieństwo wystąpienia korozji szczelinowej

		$\Sigma \Delta m/n \cdot 10^7, \text{kg}$			Prawdopodobieństwo, %		
		293K	313K	333K	293K	313K	333K
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	4	10	37	0	7	36
	5	6	12	94	0	14	79
	10	4	13	140	0	0	93

Tablica II.20. Stal 00H23N24M3Cu. Średni ubytek masy i prawdopodobieństwo wystąpienia korozji szczelinowej

		$\Sigma \Delta m/nx10^7, \text{kg}$			Prawdopodobieństwo, %		
		293K	313K	333K	293K	313K	333K
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	3	25	27	0	63	50
	5	5	44	112	0	57	71
	10	5	72	150	0	35	100

Analizując tablice II.14-II.20 można stwierdzić istnienie związku między średnim ubytkiem masy i prawdopodobieństwem wystąpienia korozji szczelinowej. Ze wzrostem średniego ubytku masy rośnie prawdopodobieństwo. Oznacza to, że liczące się ubytki masy związane są ze zniszczeniami spowodowanymi przez korozję szczelinową a nie np. korozję ogólną. Wyraźnie widać tendencje wzrostu średniego ubytku masy i prawdopodobieństwa wystąpienia korozji szczelinowej ze wzrostem temperatury jak i stężenia chloru aktywnego w roztworze. Istnienie pewnych odchyłeń od tej tendencji /np. zachowanie się stali 1H18N9T w roztworach o stężeniu 5 kg/m^3 i 10 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturze 313K /można tłumaczyć przypadkowymi różnicami geometrii szczelin.

Błędem byłoby np. twierdzić w oparciu o tablicę II.14, że stal 1H19N9T w roztworze podchlorynu sodowego o zawartości 10 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturze 313K/40°C/ nie ulega korozji szczelinowej /współczynnik prawdopodobieństwa równy zero, $\Sigma \Delta m/nx10^7 = 3/$, podczas gdy w roztworze o mniejszym stężeniu

/5 kg/m³/ w tej samej temperaturze stwierdzono znaczny średni ubytek $\Sigma \Delta m / n \times 10^7 = 58$ / przy prawdopodobieństwie równym 36%. Z porównania tablic II.14-II.20 wynika, że stale 00H17N14M2, /OH22N24M4TCu/, Phoenix-Macu 6 i 00H23N28M3Cu w temperaturze 293 K/20°C/ w całym badanym zakresie stężeń podchlorynu sodowego nie uległy zniszczeniom korozyjnym spowodowanym przez korozję szczelinową w ciągu 432 ks. Zerowe prawdopodobieństwa oznaczają, że na żadnej ze 168 płytek tych stali eksponowanych w temperaturze 293 K/20°C/ w roztworach o stężeniu 1 kg/m³, 5 kg/m³ i 10 kg/m³ chloru aktywnego nie nastąpiła inicjacja korozji szczelinowej. Podane wyniki prób laboratoryjnych znajdują potwierdzenie w rezultatach badań eksploatacyjnych [12]. W technologicznym roztworze podchlorynu sodowego /temperatura otoczenia, stężenie 0,7-1,1 kg/m³ chloru aktywnego/ stale 1H18N9T, H18N10MT i H17N13M2T eksponowane 22,032 Ms /255 dni/ uległy korozji szczelinowej, natomiast stal /OH22N24M4TCu/ okazała się odporna. W temperaturze wyższych /313K, 333K/ żadna z badanych stali nie gwarantuje wystarczającej odporności na korozję szczelinową w roztworach podchlorynu sodowego o stężeniu od 1 kg/m³ do 10 kg/m³ chloru aktywnego.

W oparciu o przeprowadzone próby wydaje się, że największą odporność na korozję szczelinową w badanych warunkach wykazuje stal /OH22N24M4TCu/. Interesująco przedstawia się zmiana zawartości chloru aktywnego w roztworze podchlorynu sodowego podczas prowadzenia testów w powiązaniu z korozją szczelinową. Roztwór, w którym przeprowadzono próby analizowano, aby określić zawartość chloru aktywnego w podchlorynie i

chloranie oraz zawartość jonów chlorkowych. Taką pełną analizę roztworu wykonywano na początku i po zakończeniu badań.

W trakcie badań określano tylko zawartość chloru aktywnego w podchlorynie sodowym.

Kiedy w trakcie badań nie następuje inicjacja korozji szczelinowej /przejawiająca się pojawieniem produktów korozji widocznych gołym okiem/, to obserwuje się tylko nieznaczny spadek zawartości chloru aktywnego w podchlorynie sodowym /tablica II.21/.

Tablica II.21. Zmiana zawartości chloru aktywnego w podchlorynie sodowym podczas badania odporności na korozję szczelinową stali w roztworze o stężeniu 5 kg/m^3 / 5 g/l / chloru aktywnego i temperaturze $293 \text{ K}/20^\circ\text{C}/$

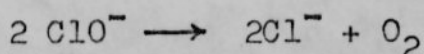
Stal	Czas, ks /h/					
	0	86,4 /24/	172,8 /48/	259,2 /72/	345,6 /96/	432,0 /120/
1H18N9T	4,70	4,70	4,65	4,63	4,56	4,50
H18N10MT	4,70	4,70	4,61	4,59	4,53	4,46
H17N13M2T	4,70	4,70	4,69	4,67	4,61	4,48
00H17N14M2	4,70	4,70	4,66	4,65	4,61	4,49
/OH22N24M4TCu/	4,70	4,70	4,69	4,67	4,60	4,47
Phoenix-Macu 6	4,70	4,70	4,64	4,64	4,60	4,48
00H23N28M3Cu	4,70	4,70	4,67	4,66	4,60	4,52

Pojawieniu się produktów korozji towarzyszy gwałtowny spadek zawartości chloru aktywnego w podchlorynie sodowym. W tablicy II.22 stwierdzenie wizualne nieuzbrojonym okiem produktów korozji na powierzchni stali oznaczono gwiazdką /x/.

Tablica II.22. Zmiana zawartości chloru aktywnego w podchlorynie sodowym podczas badania odporności na korozję szczelinową stali w roztworze o stężeniu 10 kg/m^3 /10g/l/ chloru aktywnego i temperaturze $313 \text{ K}/40^\circ\text{C}/$

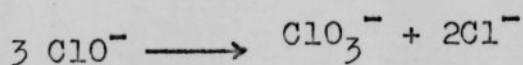
Stal	Czas, ks /h/					
	0	86,4 /24/	172,8 /48/	259,2 /72/	345,6 /96/	432,0 /120/
1H18N9T	9,9	9,2	8,9	8,8	8,7	8,6
H18N10MT	9,9	9,2	8,6 ^x	7,8	6,5	5,9
H17N13M2T	9,9	9,2	8,8 ^x	7,7	5,8	4,5
00H17N14M2	9,9	9,2	8,8 ^x	6,9	4,4	3,1
/OH22N24M4TCu/	9,9	9,2	8,8	8,8	8,7	8,6
Phoenix-Macu 6	9,9	9,2	9,8	8,7	8,6	8,5
00H23N28M3Cu	9,9	9,2 ^x	3,8	2,5	1,9	1,4

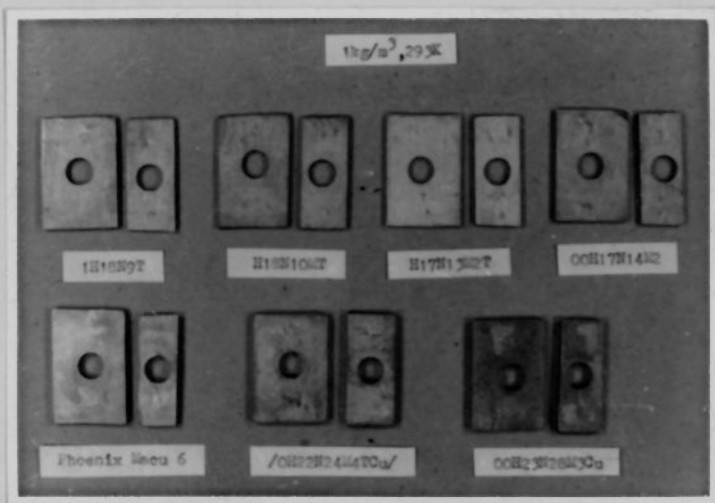
Nagły spadek zawartości chloru aktywnego w podchlorynie sodowym związany jest z jego reakcją rozpadu katalizowaną przez sole niklu i żelaza, w wyniku której powstaje tlen.



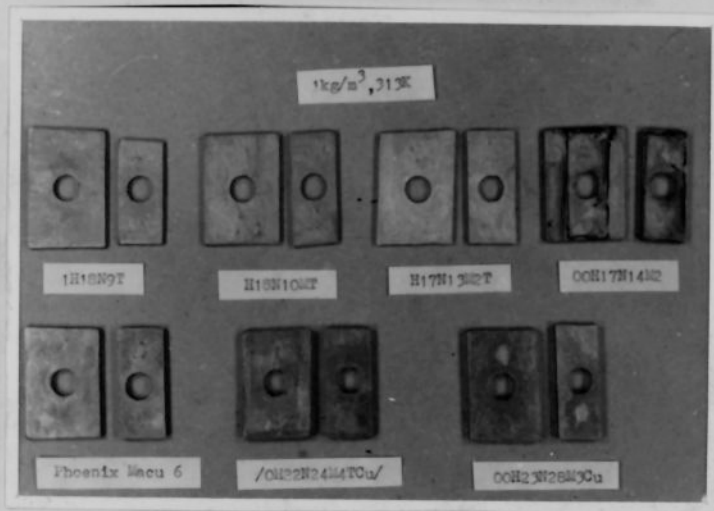
Nie jest to jedyna reakcja rozpadu podchlorynu sodowego.

Analizy roztworów przed i po zakończeniu pomiarów wykazały niezbitcie, że w roztworach po zakończeniu pomiarów większe było stężenie jonów chlorkowych i chloranowych. Z tego można wysunąć wniosek, że rozpad podchlorynu zachodził również według schematu:

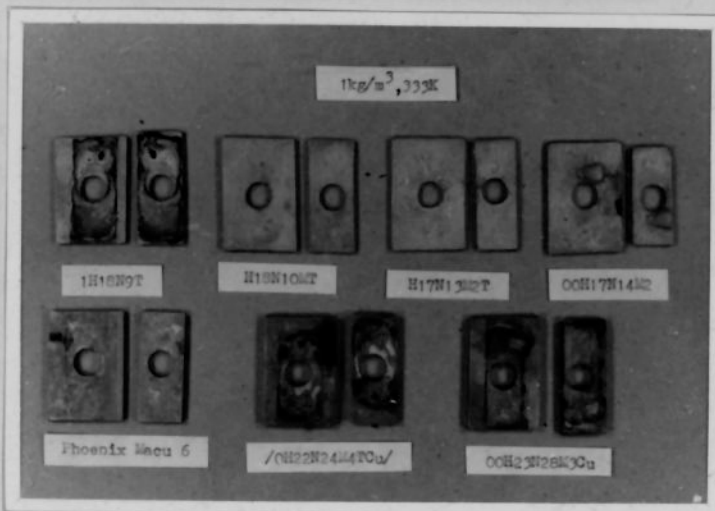




Rys.II.7

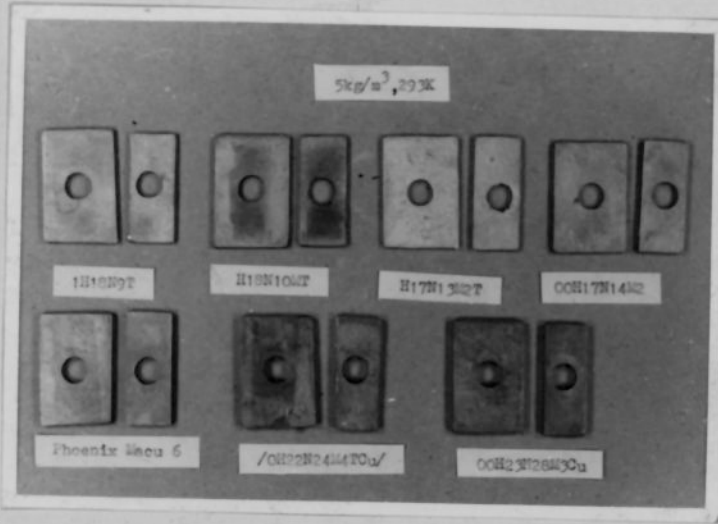


Rys.II.8

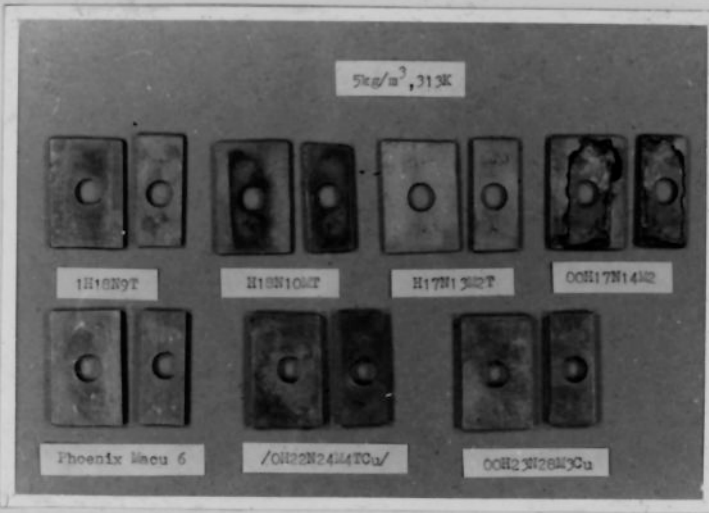


Rys.II.9

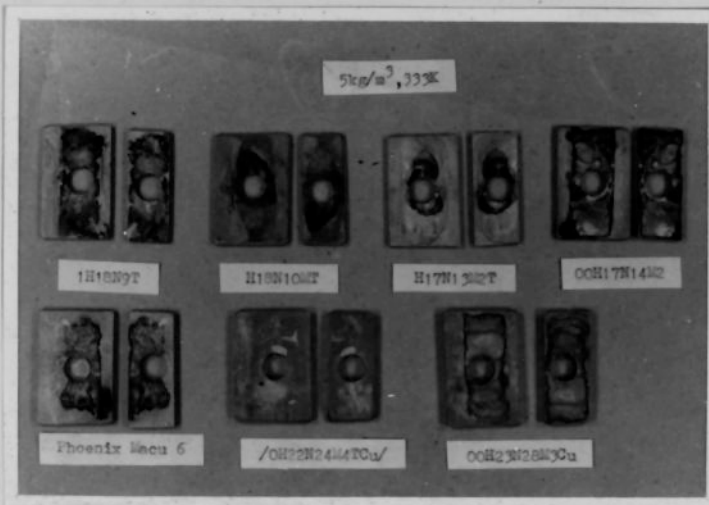
Rysunki II.7 - II.9 przedstawiają wybrane losowo próbki stali eksponowane 432 ks /120h/ w roztworze podchlorynu sodowego o zawartości 1 kg/m³ chloru aktywnego w temperaturach: 293K, 313K i 333K /20, 40 i 60°C/



Rys.II.10

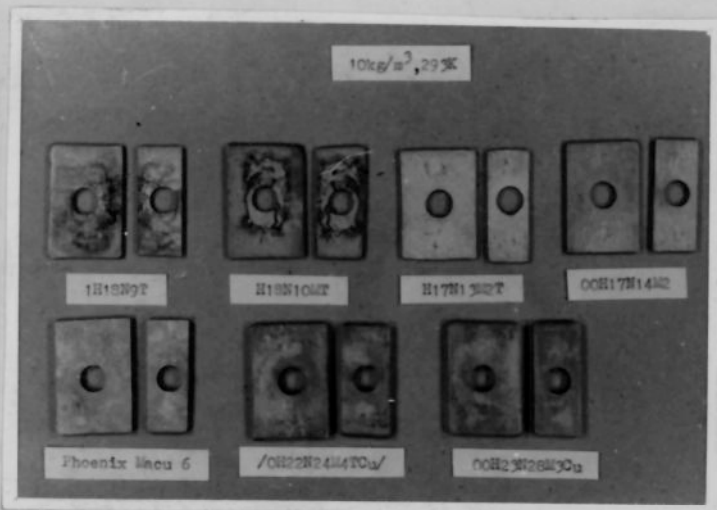


Rys.II.11

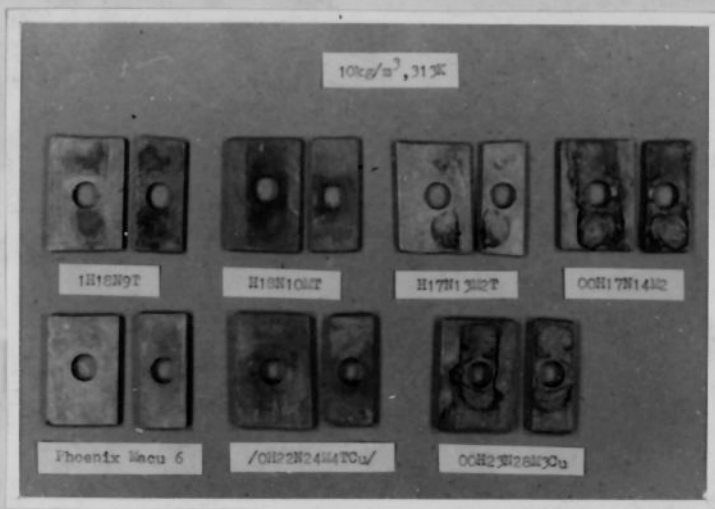


Rys.II.12

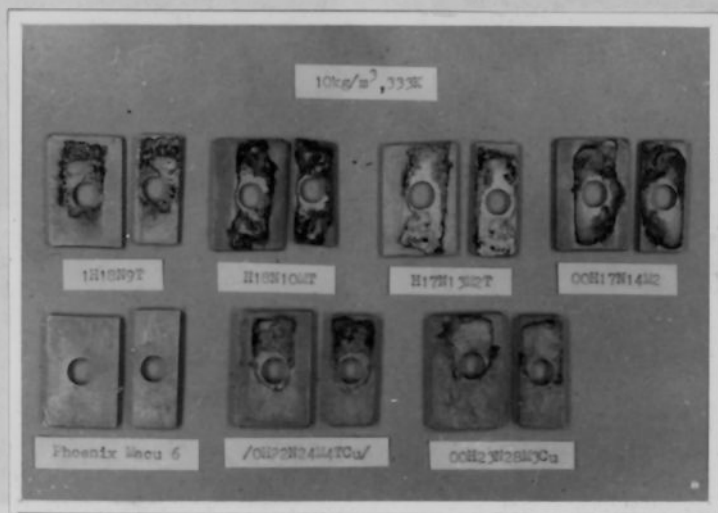
Rysunki II.10-II.12 przedstawiają wybrane losowo próbki stali eksponowane 432 ks/120h/ w roztworze podchlorynu sodowego o zawartości 5 kg/m³ chloru aktywnego w temperaturach: 293, 313 i 333 K /20, 40 i 60°C/.



Rys.II.13'

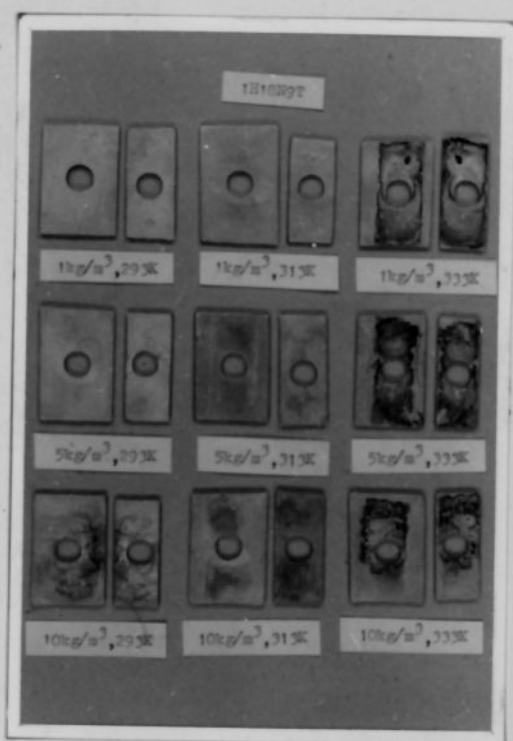


Rys.II.14

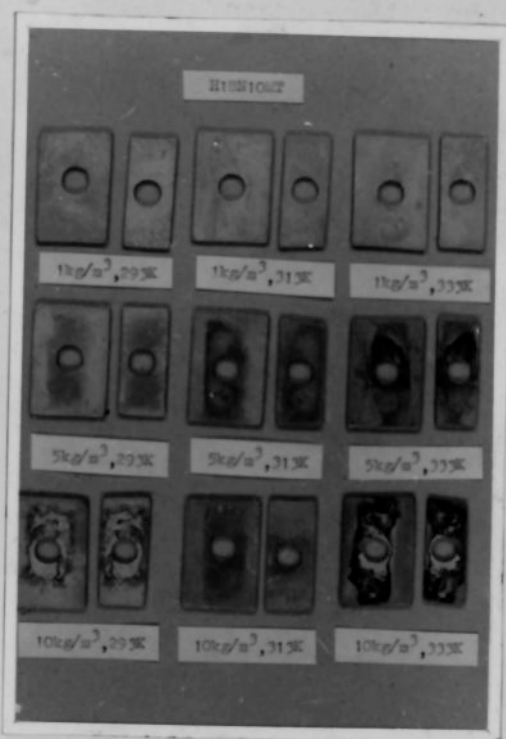


Rys.II.15'

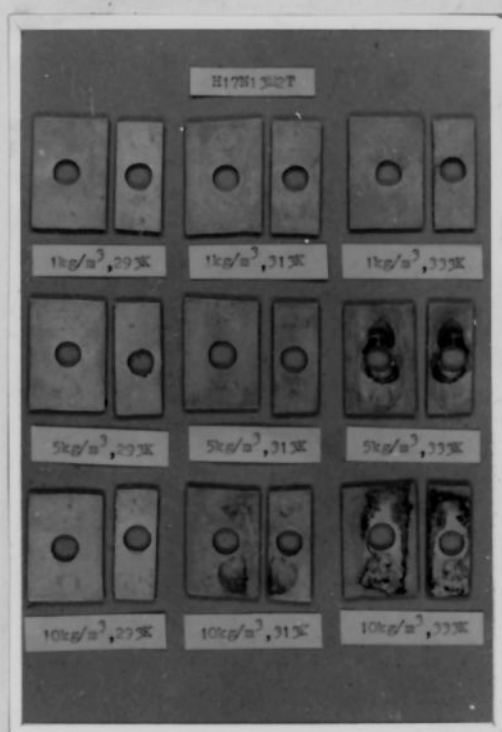
Rysunki II.13-II.15 przedstawiają wybrane losowo próbki stali eksponowane 432 ks/120h/ w roztworze podchlorynu sodowego o zawartości 10 kg/m³ chloru aktywnego w temperaturach: 293, 313 i 333 K /20,40 i 60°C/.



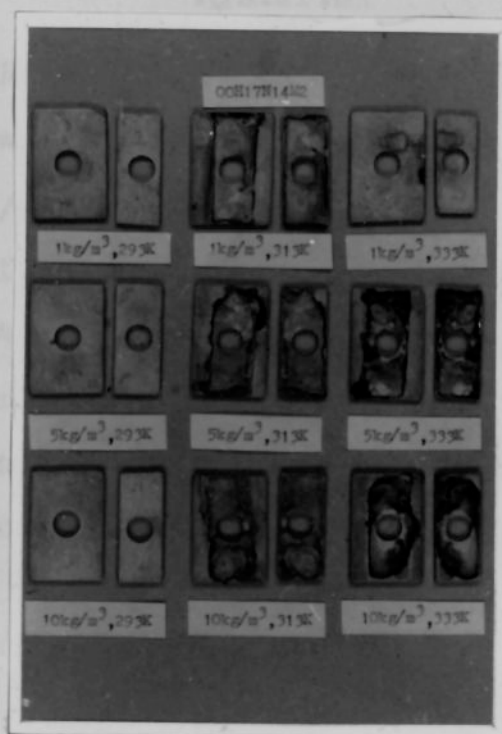
Rys.II.16



Rys.II.17



Rys.II.18

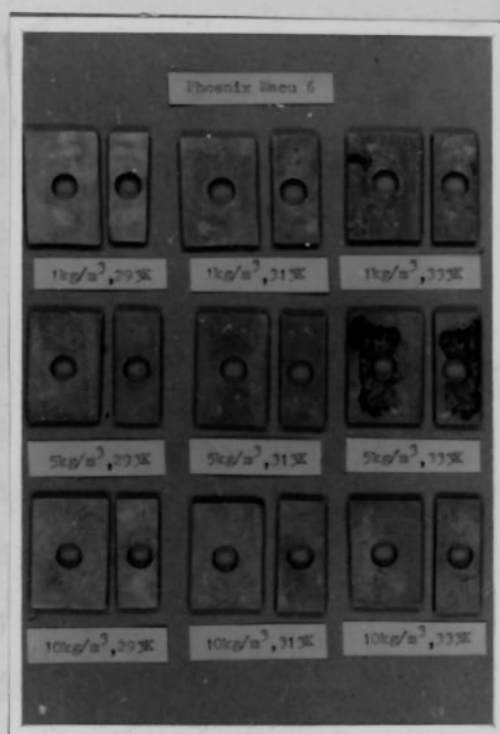


Rys.II.19

Rysunki II.16-II.19 przedstawiają losowo wybrane próbki stali 1H18N9T, H18N10MT, H17N13M2T i 00H17N14M2 eksponowane 432 ks /120 h/ w roztworze podchlorynu sodowego /warunki ekspozycji poszczególnych próbek podane są na fotografiach/



Rys.II.20



Rys.II.21



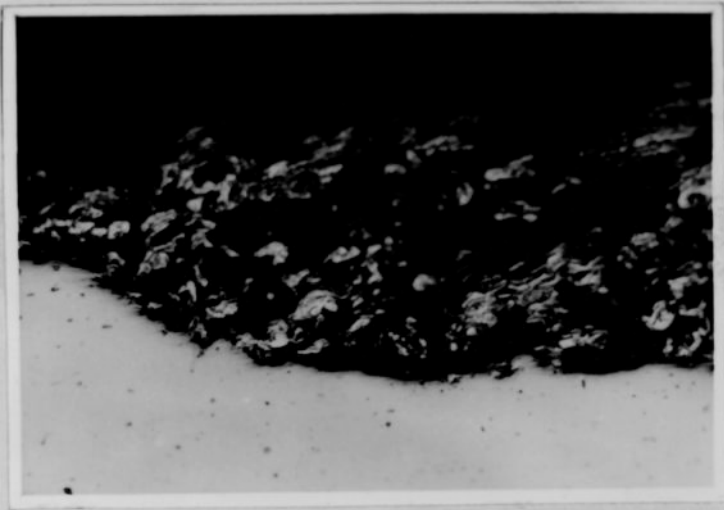
Rys.II.22

Rysunki II.20 - II.22 przedstawiają losowo wybrane próbki stali /OH22N24M4TCu/, Phoenix-Macu 6 i 00H23N28M3Cu eksponowane 432 ks/120h/ w roztworze podchlorynu sodowego /warunki ekspozycji poszczególnych próbek podane są na fotografiach/.

Podobnie jak średnie ubytki mas i prawdopodobieństwa wystąpienia korozji szczelinowej, tak rysunki przedstawiające wybrane losowo próbki po badaniach pozwalają uchwycić kierunki wzrostu agresywności roztworu podchlorynu sodowego /biorąc pod uwagę temperaturę i stężenie/ w stosunku do badanych stali.

Dobłą ilustrację zniszczeń spowodowanych przez korozję szczelinową badanych stali są zdjęcia mikroskopowe zglądów metalograficznych. Szczególną uwagę tu zwraca stal H18N10MT. Stal ta - jako jedyna spośród badanych - wykazuje strukturę austenityczno-ferrytyczną. Wynika to ze zbyt wysokiej zawartości pierwiastków stabilizujących ferryt /Cr, Mo, Si, Ti/ w porównaniu z zawartością pierwiastków stabilizujących austenit /C, N, Ni, Mn/. Wyznaczona w oparciu o znany wzór Schöfflera [92] zawartość ferrytu w stali H18N10MT wynosi około 15% /ekwiwalent chromu 23,35 i ekwiwalent niklu 11,89/. Z tą strukturą stali H18N10MT prawdopodobnie należy wiązać selektywną korozję tej stali w roztworze podchlorynu sodowego. Na podstawie wytrawionego zglądu metalograficznego tej stali stwierdzono, że korozja selektywna wystąpiła w osnowie austenitycznej /rys.II.24/. Ten sam typ zniszczeń obserwowano również dla tej stali w warunkach technologicznych [12].

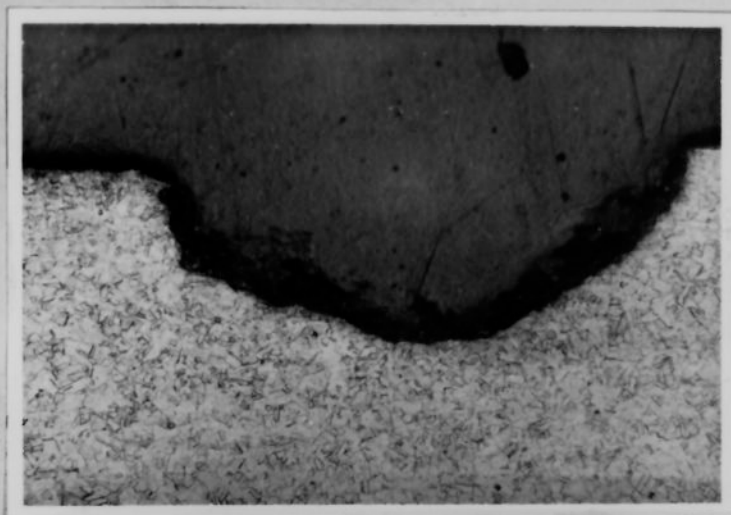
O ujemnym wpływie fazy ferrytycznej w stalach chromowo-niklowych z molibdenem zasygnalizowali - nie podając bliższego wyjaśnienia - Babakow i Pridancew [87]. Autorzy ci podają, że w pewnych warunkach produkcji mocznika i celulozy faza ta obniża odporność korozyjną metalu.



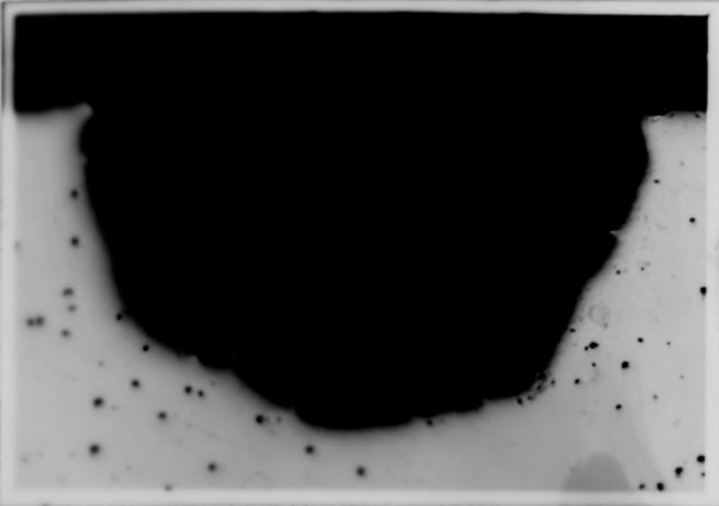
Rys.II.23. Korozja selektywna stali H18N10MT w szczelinie w roztworze podchlorynu sodowego o stężeniu 10 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturze $333\text{K}/60^\circ\text{C}$ / po ekspozycji 432 ks/120h/.
Powiększenie 100 razy.



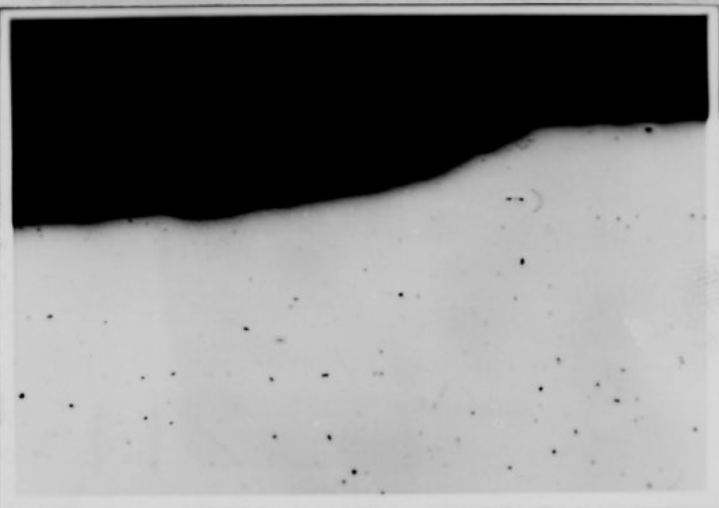
Rys.II.24. Zniszczenie korozyjne stali H18N10MT przebiegające w osnowie austenitycznej /białe pasma w obrębie zniszczenia to ferryt δ / po 432 ks/120h/ ekspozycji w roztworze podchlorynu sodowego o stężeniu 10 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturze $293\text{K}/20^\circ\text{C}$ / Powiększenie 100 razy, próbka trawiona w mieszaninie HF, HNO_3 , gliceryna /stosunek objętościowy 2:1:3)



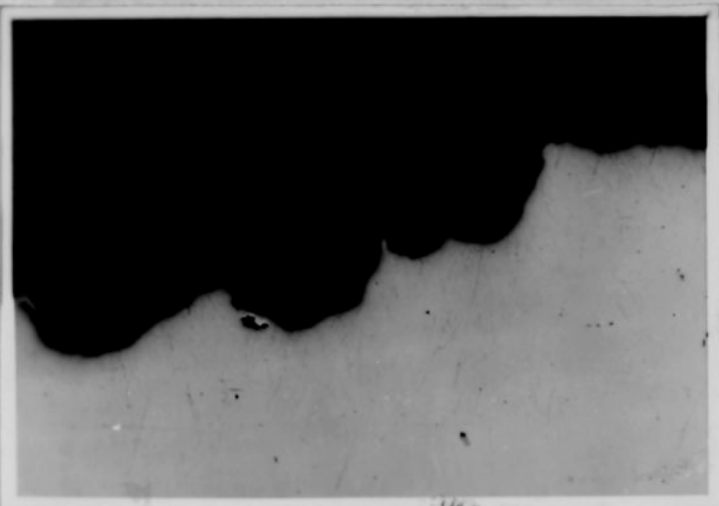
Rys.II.25. Wzór na stali 1H18N9T eksponowanej
-432 ks/120h/ w roztworze podchlorynu
sodowego o stężeniu 1 kg/m^3 chloru
aktywnego w temperaturze 333K (60°C).
Powiększenie 100 razy, próbka tra-
wiona w mieszaninie HF , HNO_3 , glicer-
yna /stosunek objętościowy 2:1:3/



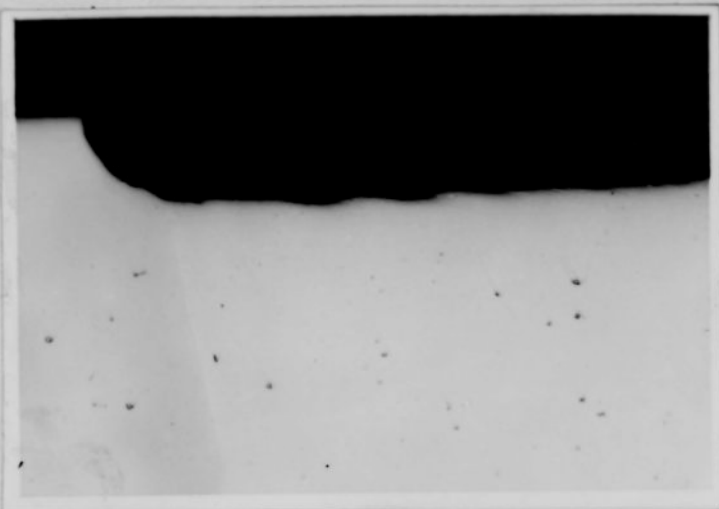
Rys.II.26. Głęboki wżer na stali H18N10MT ekspozowanej w roztworze podchlorynu sodowego /10 kg/m³, 333K/ Powiększenie 63 razy.



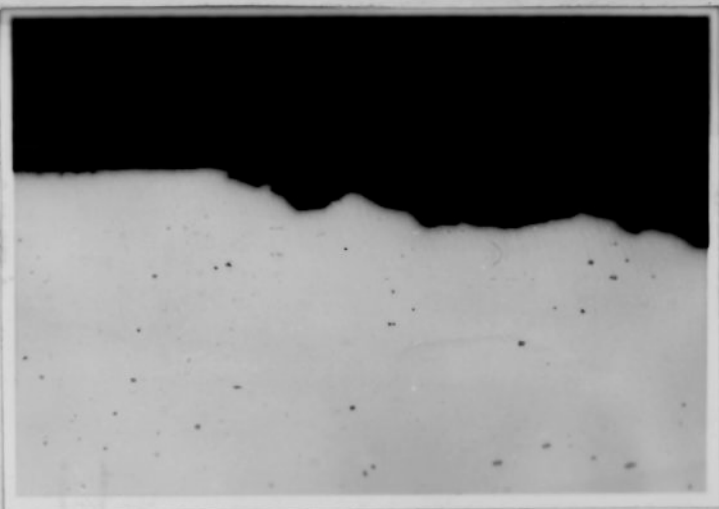
Rys.II.27. Zniszczenie korozyjne stali 00H17N14M2 ekspozowanej w roztworze podchlorynu sodowego /10 kg/m³, 333K/. Powiększenie 50 razy.



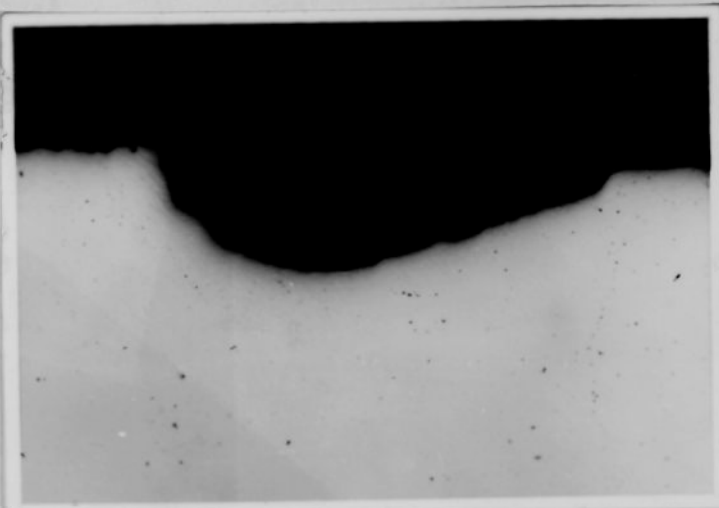
Rys.II.28. Zniszczenie korozyjne stali Phoenix-Macu 6 ekspozowanej w roztworze podchlorynu sodowego /5 kg/m³, 333K /. Powiększenie 100 razy.



Rys.II.29. Zniszczenie korozyjne stali /0H22N24M4TCu/ eksponowanej w roztworze podchlorynu sodowego /1kg/m³, 333K/. Powiększenie 100 razy.



Rys.II.30. Zniszczenie korozyjne stali/0H22N24M4TCu/ eksponowanej w roztworze podchlorynu sodowego /10kg/m³, 333K/. Powiększenie 100 razy.



Rys.II.31. Zniszczenie korozyjne stali 00H23N28M3Cu eksponowanej w roztworze podchlorynu sodowego /1kg/m³, 313K/. Powiększenie 100 razy.

Kształty przekrojów poprzecznych zniszczeń korozyjnych były od eliptycznych dla stali 1H18N9T i H18N10MT do szerokich powierzchniowych [88] dla stali pozostałych. Głębokości zniszczeń korozyjnych wyznaczone w oparciu o obserwacje mikroskopowe wahały się od ok. $0,1 \cdot 10^{-3}$ m do ok. $0,6 \cdot 10^{-3}$ m /100-600 μ m/.

Tablica II.23. Głębokości zniszczeń korozyjnych wyznaczone w oparciu o obserwacje mikroskopowe próbek stali eksponowanych 432 ks w podchlorynie sodowym

S t a l	Warunki ekspozycji		Głębokość $\times 10^3$, m
	tempera- tura, K	stężenie kg/m ³	
1H18N9T	333	1	0,25
H18N10MT	333	10	0,68
H18N10MT	293	10	0,24
OOH17N14M2	333	10	0,25
OH22N24M4TCu	333	1	0,11
Phoenix-Macu 6	333	5	0,28
OOH23N28M3Cu	333	10	0,15
OOH23N28M3Cu	333	1	0,16

Zniszczenia korozyjne występowały w obrębie sztucznie wytworzonych szczelin /niekiedy występowały na krawędziach, prawdopodobnie z kontaktu próbki z dnem zlewki/. W szczelinie metal-teflon zniszczenia zainicjowane w postaci licznych drobnych wżerów przechodziły w czasie ekspozycji próbek w korozję równomierną /rys.II.28/.

10.2. Badania korozji ogólnej

10.2.1. Metoda badania

Próbki do badań w postaci płytek o długości $30 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ i szerokości $20 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ z otworem w środku o średnicy $8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ przygotowano tak, jak próbki użyte do badań odporności na korozję szczelinową. Na dnie zlewki wypełnionej roztworem umieszczono na specjalnie przygotowanych szklanych podstawkach próbki stali. Okazało się, że już po kilkunastu godzinach ekspozycji następowała intensywna korozja szczelinowa zainicjowana w miejscach punktowego styku metalu ze szklaną podstawką. W związku z tym próbki podwieszano na bardzo cienkich żyłkach. Tak więc próbka tylko w jednym punkcie /żyłkę poprowadzono przez otwór w próbce/ stykała się z innym materiałem.

Sposób ten okazał się zadawalający. W zlewce o pojemności $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / 800 \text{ ml}$ wypełnionej roztworem podchlorynu sodowego podwieszano 3 próbki tego samego gatunku stali. Łaźnie wodne zapewniały utrzymanie zadanej temperatury z dokładnością $\pm 2 \text{ K}$. Czas ekspozycji próbek wynosił $1,8 \text{ Ms} / 500 \text{ h}$. Zlewki przykryte były szkiełkami zegarkowymi. Ubytki roztworu uzupełniano wodą destylowaną. W trakcie ekspozycji próbek w roztworze, przez który nie przepuszczano żadnego gazu i którego nie mieszano, kilkakrotnie analizowano zawartości chloru aktywnego. Pełnych analiz roztworów /zawartość jonów chlorkowych i chloru aktywnego w podchlorynie i chloranie/ dokonywano przed i po zakończeniu badań. Próby przeprowadzono w roztworach podchlorynu sodowego o stężeniach wyjściowych: 1 kg/m^3 , 5 kg/m^3 , 10 kg/m^3 w temperaturach $293,313$ i $333 \text{ K} / 20,40$ i 60°C /.

Produkty korozji usuwano za pomocą stężonego roztworu kwasu azotowego o gęstości 1410 kg/m^3 w temperaturze otoczenia.

10.2.2. Wyniki i omówienie

W tablicach II.24-II.30 podane są szybkości korozji badanych stali w roztworach podchlorynu sodowego. Liczby w nawiasach stojące za wartościami liczbowymi szybkości korozji mówią o liczbie próbek, w oparciu o które określano szybkości korozji.

Do obliczeń średnich szybkości korozji nie brano pod uwagę próbek, które skorodowały miejscowo. Tak więc liczba w nawiasie podana obok wartości liczbowej szybkości korozji mówi również o liczbie próbek, które skorodowały miejscowo, np.: /3/ oznacza, że żadna z trzech próbek nie uległa korozji miejscowej, a /0/ oznacza, że wszystkie trzy próbki uległy korozji wżerowej i dlatego nie wyznaczono szybkości korozji.

Tablica II.24. Szybkość korozji stali 1 H18N9T w roztworze podchlorynu sodowego

$V_p, \text{mm/rok}$		Temperatura, K		
		293/20°C/	313/40°C/	333/60°C/
Stężenie chloru aktywnego, kg/m^3	1	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/
	5	mniej niż 0,001 /3/	0,003 /3/	/0/
	10	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /1/

Tablica II.25. Szybkość korozji stali H18N10MT
w roztworze podchlorynu sodowego

V_p , mm/rok		Temperatura, K		
		293 /20°C/	313 /40°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego, kg/m ³	1	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	0,006 /3/
	5	mniej niż 0,001 /3/	0,011 /3/	0,018 /3/
	10	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	0,015 /3/

Tablica II.26. Szybkość korozji stali H17M13M2T
w roztworze podchlorynu sodowego

V_p , mm/rok		Temperatura, K		
		293 /20°C/	313 /40°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego, kg/m ³	1	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/
	5	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	0,001 /2/
	10	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	0,006 /2/

Tablica II.27. Szybkość korozji stali 00H17N14M2
w roztworze podchlorynu sodowego

V_p , mm/rok		Temperatura, K		
		293/20°C/	313 /40°C/	333/60°C/
Stężenie chloru aktywnego, kg/m ³	1	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	0,013 /2/
	5	mniej niż 0,001 /3/	0,014 /2/	0,022 /1 /
	10	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	/0/

Tablica II.28. Szybkość korozji stali /OH22N24M4TCu/
w roztworze podchlorynu sodowego

V _p , mm/rok		Temperatura, K		
		293 /20°C/	313 /40°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego, kg/m ³	1	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /2/
	5	mniej niż 0,001 /3/	0,002 /3/	mniej niż 0,001 /2/
	10	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /1/

Tablica II.29. Szybkość korozji stali Phoenix-Macu 6
w roztworze podchlorynu sodowego

V _p , mm/rok		Temperatura, K		
		293 /20°C/	313 /40°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego, kg/m ³	1	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	0,005 /2/
	5	mniej niż 0,001 /3/	0,002 /3/	/0/
	10	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	/0/

Tablica II.30. Szybkość korozji stali OOH23N28M3Cu
w roztworze podchlorynu sodowego

V _p , mm/rok		Temperatura, K		
		293 /20°C/	313 /40°C/	333 /60°C/
Stężenie chloru aktywnego, kg/m ³	1	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /3/	0,005 /2/
	5	mniej niż 0,001 /3/	0,002 /3/	0,024 /2/
	10	mniej niż 0,001 /3/	mniej niż 0,001 /2/	/0/

Wszystkie stale w całym zakresie badanych stężeń podchlorynu sodowego w temperaturze 293 K/20°C/ wykazują szybkości korozji poniżej 0,001 mm/rok. /Żadna z próbek badanych stali w tych warunkach nie uległa korozji miejscowej/.

Ze wzrostem temperatury roztworu podchlorynu sodowego zwiększa się podatność wszystkich badanych stali na korozję lokalną.

W temperaturze 333 K/60°C/ szybkość korozji obliczano w oparciu o ubytek masy dwu lub jednej próbki. W kilku przypadkach nie wyznaczano szybkości korozji, bo wszystkie trzy próbki uległy korozji wżerowej w tej temperaturze.

Szybkości korozji badanych stali w roztworze podchlorynu sodowego o wartości chloru aktywnego od 1 kg/m³ do 10 kg/m³ chloru aktywnego i w temperaturach od 293 K /20°C/ do 333 K /60°C/ są znacznie niższe od granicznej szybkości 0,1 mm/rok /materiał całkowicie odporny/. Oznacza to, że wszystkie badane stale przy zachowaniu stanu pasywnego korodują z bardzo małą szybkością.

W warunkach prowadzonych doświadczeń jedynie próbki stali H18N10MT nie uległy zniszczeniom lokalnym. Prawdopodobnie może to wynikać z faktu, że stal ta - posiadająca strukturę austenityczno-ferrytyczną i wykazującą skłonność do korozji selektywnej - charakteryzuje się warstwą pasywną o gorszych własnościach ochronnych /względnie większe szybkości korozji w podchlorynie sodowym w temperaturze 333 K /60°C/ niż szybkości korozji pozostałych stali w tych warunkach/ i stal korodując równomiernie utrudnia inicjację korozji wżerowej. Porównywalne, a sporadycznie nawet większe szybkości korozji innych stali w roztworze podchlorynu sodowego w temperaturze

333 K/60°C/ wyznaczono w oparciu o ubytki masy jednej lub dwu próbek np. stal 00H17N14M2 w roztworach o stężeniu 1 kg/m³ i 5 kg/m³, stal 00H23N28M3Cu w roztworze o stężeniu 5 kg/m³ chloru aktywnego. Można sądzić, że próbka /lub próbki/, których ubytki posłużyły do wyznaczenia szybkości korozji, mogły nosić ślady niewidocznych gołym okiem zniszczeń miejscowych wnoszących znaczny udział w ubytek masy próbki /próbki/. Stwierdzenia, czy próbka uległa korozji miejscowej, czy też nie, dokonywano oceniając wzrokowo powierzchnię próbki uprzednio pozbawionej produktów korozji.

Szybkości korozji badanych stali w roztworze podchlorynu sodowego o temperaturze 313 K/40°C/ - generalnie ujmując - są większe dla stężenia 5 kg/m³ niż 10 kg/m³ chloru aktywnego. Jest to sprzeczne z ogólną tendencją wzrostu szybkości korozji stali ze wzrostem stężenia i temperatury roztworu. Próbę wyjaśnienia tej niezgodności można oprzeć na porównaniu wyników pełnej analizy roztworów użytych do badań. Roztwór o stężeniu 5 kg/m³ chloru aktywnego przygotowano ze świeżego stężonego roztworu podchlorynu sodowego.

Przygotowany przez rozcieńczenie wodą destylowaną roztwór zawierał: 4,90 kg/m³ chloru aktywnego zawartego w podchlorynie, 1,92 kg/m³ chloru aktywnego w chloranie i 5,43 kg/m³ jonów chlorkowych.

Roztwór o stężeniu 10 kg/m³ chloru aktywnego przygotowano - podobnie jak wszystkie pozostałe - ze starego składowanego kilka miesięcy stężonego roztworu podchlorynu sodowego.

Przygotowany przez rozcieńczenie wodą destylowaną roztwór

zawierał: $9,9 \text{ kg/m}^3$ chloru aktywnego zawartego w podchlorynie, $9,6 \text{ kg/m}^3$ chloru aktywnego w chloranie i $15,3 \text{ kg/m}^3$ jonów chlorkowych. Stosunki stężeń chloru aktywnego w podchlorynie, w chloranie i zawartości jonów chlorkowych wynoszą odpowiednio: $1:0,4:1$ /roztwór 5 kg/m^3 / i $1:1:1,5$ /roztwór 10 kg/m^3 /.

Wyraźnie widać relatywnie wyższe stężenia chloru aktywnego zawartego w chloranie i jonów chlorkowych w roztworze 10 kg/m^3 , który został przygotowany ze starego stężonego roztworu podchlorynu sodowego.

Wydaje się, że wpływ na anomalne szybkości korozji stali w roztworze podchlorynu w stężeniu 5 kg/m^3 w temperaturze $313 \text{ K}/40^\circ\text{C}$ / może mieć względnie niska zawartość jonów ClO_3^- w stosunku do ClO^- .

/Porównanie zachowania korozyjnego stali w roztworach podchlorynu sodowego i chloranu sodowego przedstawiono w punkcie 11 str.82/.

Analizy roztworów w trakcie i po zakończeniu badań grawimetrycznych potwierdziły spostrzeżenie poczynione przy badaniach korozji szczelinowej. Produkty korozji w zdecydowany sposób przyspieszają reakcję rozkładu podchlorynu sodowego. Produktami tej reakcji są jony chlorkowe, chloranowe oraz tlen.

Po zakończeniu badań grawimetrycznych stali w roztworze podchlorynu sodowego o zawartości 5 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturze $333 \text{ K}/60^\circ\text{C}$ / przeprowadzono metodą adsorpcji atomowej analizą zawartości żelaza, chromu i niklu w roztworze. W roztworze nie stwierdzono obecności jonów żelaza. Zawartości chromu i niklu w roztworach, w których eksponowano

poszczególne gatunki stali, przedstawiono w tablicy II.31. Z wyników zestawionych w tablicy II.31 wynika, że nie ma prostego związku między zawartością podstawowych pierwiastków w stali, a ich zawartością w roztworze po badaniach. Żelazo, które w stali stanowi osnowę jest nieobecne w roztworze. Jest to spowodowane tym, że w warunkach prowadzonych doświadczeń trwała termodynamicznie postacią żelaza - jak to wynika z wykresu E-pH opracowanego przez Pourbaix [89] - jest $Fe/OH/3$. Jest to sól trudnorozpuszczalna i stężenie jonów Fe^{3+} będących w równowadze z osadem jest zbyt niskie $/6,60 \cdot 10^{-20} \text{ kg/m}^3$ przy pH 8,5/, aby można je było określić prostą metodą analityczną.

Tablica II.31. Zawartości chromu i niklu w roztworach podchlorynu sodowego po 1,8 Ms/500 h/ ekspozycji stali

S t a l	Zawartość , kg/m^3	
	Cr	Ni
1H18N9T	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$0,19 \cdot 10^{-3}$
H18N10MT	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$0,21 \cdot 10^{-3}$
H17N13M2T	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \cdot 10^{-3}$
OOH17N14M2	$7,25 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$
Phoenix-Macu 6	$6,75 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{-3}$
/OH22N24M4TCu/	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$0,15 \cdot 10^{-3}$
OOH23N28M3Cu	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$0,11 \cdot 10^{-3}$

Wyznaczone stężenia chromu i niklu w roztworze mieszczą się w granicach stężeń równowagowych wyliczonych dla trwałych w warunkach doświadczeń form $Cr/OH/3$ i $Ni/OH/2$ [89] .

Stężenia jonów Cr^{3+} będących w równowadze z osadem $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ waha się od $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ kg/m}^3$ /przy pH 10,5/

do $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ / przy pH 8,5/

natomiast stężenie jonów Ni^{2+} będących w równowadze z osadem $\text{Ni}/\text{OH}/_2$ waha się od $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ /przy pH 10,5/

do $9,5 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ /przy pH 8,5/

Tak więc podane w tablicy II.31 wartości nie stanowią dodatkowej charakterystyki procesu korozji stali w roztworze podchlorynu sodowego.

Metodą analizy rentgenowskiej próbowano zidentyfikować osady będące produktami korozji powstałymi na badanych stalach eksponowanych w roztworze podchlorynu sodowego o stężeniu 5 kg/m^3 chloru aktywnego i w temperaturze $333 \text{ K}/60^\circ\text{C}/$.

Badania wykonano na aparacie rentgenowskim TUR 62 z dyfrakto-
metrem HZG-3. Stosowano promieniowania $\text{Co K}\alpha$, $\text{CuK}\alpha$ i $\text{CrK}\alpha$.
Na dyfraktogramach nie otrzymano żadnych pików, co oznacza, że produkty korozji są osadami bezpostaciowymi.

11. Zachowanie korozyjne stali w roztworach podchlorynu sodowego i chloranu sodowego

Roztwór do badań zawierający 5 kg/m^3 chloru aktywnego zawartego w chloranie otrzymano przez rozpuszczenie NaClO_3 w wodzie destylowanej. W roztworze tym rozpuszczono NaCl , aby otrzymać stężenie jonów chlorkowych zbliżone do stężenia tych jonów w roztworach podchlorynu sodowego zawierającego 5 kg/m^3 chloru aktywnego. Analiza roztworu przed ekspozycją próbek stali wykazała:

- stężenie chloru aktywnego zawartego w chloranie 5,80 kg/m³
- stężenie jonów chlorkowych 9,98 kg/m³.

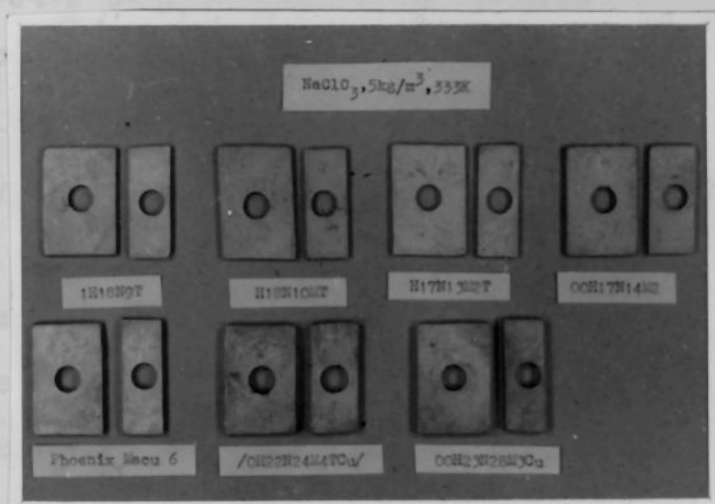
W roztworze nie stwierdzono obecności podchlorynu. Tak przygotowany roztwór chloranu sodowego wykazywał pH 5,93. i dlatego zalkalizowano go za pomocą NaOH do pH 10,40 /wartość zbliżona do pH roztworów podchlorynu sodowego/. Sposób przygotowania próbek /układ dwu przylegających blaszek/ do badań, a więc obróbka cieplna, przygotowanie powierzchni, ważenie itd., jak i warunki eksperymentu /czas ekspozycji, ilość próbek itd./ zastosowano takie, jak przy badaniach w roztworze podchlorynu sodowego.

Tablica II.32. Porównanie średnich ubytków masy / $\frac{\sum \Delta m}{n}$ / i prawdopodobieństwa korozji szczelinowej stali eksponowanych w roztworach podchlorynu sodowego i chloranu sodowego w temperaturze 333 K/60°C/

Stal	NaOCl, 5kg/m ³ chloru aktywnego		NaClO ₃ , 5 kg/m ³ chloru aktywnego	
	$\frac{\sum \Delta m}{n} \cdot 10^7, \text{kg}$	Prawdopodobieństwo %	$\frac{\sum \Delta m}{n} \cdot 10^7, \text{kg}$	Prawdopodobieństwo %
1H18N9T	91	79	2	0
H18N10MT	80	79	5	0
H17N13M2T	71	43	1	0
OOH17N14M2	136	86	3	0
/OH22N24M4TCu/	9	0	8	0
Phoenix-Macu 6	94	79	5	0
OOH23N28M3Cu	112	71	4	0

Średnie ubytki masy próbek stali w roztworze podchlorynu sodowego są zdecydowanie większe niż średnie ubytki masy próbek stali w roztworze chloranu sodowego o tym samym pH. Prawdopodobieństwo korozji szczelinowej badanych stali w roztworze chloranu sodowego o zawartości 5 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturze $333 \text{ K}/60^\circ\text{C}$ jest zerowe. W roztworze podchlorynu sodowego o zawartości 5 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturze $333 \text{ K}/60^\circ\text{C}$ możliwość wystąpienia korozji szczelinowej jest bardzo duża /prawdopodobieństwa przekraczają naogół 50%/.

Różnice w zachowaniu korozyjnym stali w roztworach podchlorynu sodowego i chloranu sodowego przedstawione są na rysunkach II.12 i II.32.



Rys.II.32. Wybrane losowo próbki stali eksponowane 432 ks/120h/ w roztworze chloranu sodowego o zawartości 5 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturze $333 \text{ K}/60^\circ\text{C}$

W roztworze chloranu sodowego po zakończeniu badań stwierdzono nieznaczny spadek zawartości chloru aktywnego /największy ubytek $0,11 \text{ kg/m}^3$ chloru aktywnego w roztworze, w którym eksponowano stal H17N13M2T i minimalny wzrost stężenia jonów chlorkowych /około $0,1 \text{ kg/m}^3 \text{Cl}^-$ /. Wyraźnie zmniejszyła się wartość pH roztworu /od 10,40 w roztworze wyjściowym do 8,03-8,17 w roztworach po zakończeniu ekspozycji próbek/.

Porównanie wyników eksperymentów w podchlorynie sodowym i chloranie sodowym świadczy, że zasadniczym czynnikiem wywołującym korozję szczelinową stali chromowo-niklowych i chromowo-niklowych z molibdenem jest podchloryn sodowy zawierający jony chlorkowe. Roztwór chloranu sodowego zawierający jony chlorkowe nie wykazał - w warunkach prowadzonego eksperymentu - zdolności do zainicjowania korozji szczelinowej badanych stali. Agresywność jonów ClO^- wynika z silnych zdolności utleniających podchlorynu sodowego. Zależą one od stopnia utlenienia chloru, ale także od trwałości związku. W chloranach chlor jest na wyższym stopniu utlenienia niż w podchlorynach, ale trwałość chloranów jest dużo większa.

12. Podsumowanie wyników i wnioski końcowe

Zachowanie się wysokostopowych stali austenitycznych w roztworach podchlorynu sodowego nie jest prawie zupełnie opisane w literaturze. Obserwacje zachowania tych stali w przemysłowych roztworach podchlorynu sodowego wykazują bardzo częste występowanie zniszczeń lokalnych, a w tym głównie korozji szczelinowej. Podjęta praca miała zatem przede wszystkim na celu ustalenie wpływu podchlorynu sodowego na korozję szczelinową tych stali i podjęcie próby ustalenia podstaw teoretycznych tego procesu.

W roztworach podchlorynu sodowego o zawartości 1 kg/m^3 , 5 kg/m^3 i 10 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturach $293 \text{ K}/20^\circ\text{C}/$, $313 \text{ K}/40^\circ\text{C}/$ i $333 \text{ K}/60^\circ\text{C}/$, stale 1H18N9T, H18N10MT, H17N13M2T, 00H17N14M2, /OH22N24M4TCu/, OH22N24M4TCu i OH23N28M3Cu ulegają spontanicznej pasywacji /bark obszaru aktywnego rozpuszczania na krzywych polaryzacji anodowej/. Wykazują one zbliżone wartości potencjałów korozji od ok. $-0,050 \text{ V}$ do $+0,050 \text{ V}$ /względem nasyconej elektrody kalomelowej/ i nie przekraczające $0,08 \text{ A/m}^2$ / $8 \mu\text{A/cm}^2$ / gęstości prądów pasywacji. W oparciu o krzywe polaryzacji anodowej wyznaczono tylko potencjały nukleacji wżerów E_{np} , natomiast potencjałów inicjacji korozji szczelinowej nie wyznaczono ze względu na ich bardzo słabą powtarzalność. W roztworze podchlorynu sodowego o zawartości 1 kg/m^3 w temperaturze $293 \text{ K}/20^\circ\text{C}/$ wszystkie badane stale wykazują wzrost gęstości prądu anodowego, który nie jest spowodowany inicjacją korozji wżerowej,

ale procesem wydzielania tlenu. Potwierdzają to dodatkowe badania gazu wydzielającego się i nachylenie krzywych polaryzacji anodowej badanych stali i platyny, obojętnej w podchlorynie sodowym.

W warunkach prowadzonych pomiarów elektrochemicznych stal /OH22N24M4TCu/ jest odporna na korozję wżerową, natomiast stale OH22N24M4TCu i OH23N28M3Cu ulegają zniszczeniom miejscowym jedynie w roztworze podchlorynu sodowego o stężeniu 10 kg/m^3 chloru aktywnego w temperaturze $333 \text{ K}/60^\circ\text{C}/$. Potencjały nukleacji wżerów E_{np} stali zależą od stężenia podchlorynu sodowego i temperatury. Zarówno ze zwiększeniem zawartości chloru aktywnego w podchlorynie jak i ze wzrostem temperatury roztworu potencjały E_{np} maleją, oznacza to wzrost podatności na korozję wżerową. Charakterystyczny jest gwałtowny spadek wartości potencjału E_{np} przy wzroście temperatury od $293 \text{ K}/20^\circ\text{C}/$ do $313 \text{ K}/40^\circ\text{C}/$. Powyżej $333 \text{ K}/40^\circ\text{C}/$ zmiany E_{np} są nieznaczne. Wyraźnie większy wpływ na zmianę E_{np} wywiera wzrost temperatury /od 293 K do $333 \text{ K}/$ niż wzrost stężenia chloru aktywnego w podchlorynie sodowym /od 1 kg/m^3 do 10 kg/m^3 /. Potencjał wydzielania tlenu /dotyczy to stali, które nie ulegają korozji wżerowej, a więc /OH22N24M4TCu/, OH22N24M4TCu i OH23N28M3TCu/ nieznacznie maleje ze wzrostem temperatury i stężenia podchlorynu sodowego. W cyklicznej polaryzacji anodowej stwierdzono, że krytyczny potencjał korozji wżerowej E_{cp} zależy od gęstości prądu, przy której następuje zmiana kierunku polaryzacji. Potencjały E_{cp} wyznaczone przy zmianie kierunku polaryzacji po osiągnięciu gęstości prądu anodowego 1 A/m^2 , stali 1H18N9T

H18N10MT, H17N13M2T i OOH17N14M2 leżą w bezpośrednim sąsiedztwie potencjałów korozyjnych. Potencjały E_{cp} stali OH22N24M4TCu i OH23N28M3TCu pokrywają się potencjałami E_{np} /brak pętli histerezy/.

Anomalne zachowanie się próbek stali /OH22N24M4TCu/ wyciętych z blachy w stosunku do próbek stali OH22N24M4TCu i OH23N28M3TCu przygotowanych z prętów wytłumaczono w oparciu o segregacje chromu i niklu na powierzchniach prostopadłych do kierunku walcowania.

W oparciu o metodę badań elektrochemicznych [81] ustalono, że hamowanie korozji wżerowej stali 1H18N9T, H18N10MT, H17N13M2T i OOH17N14M2 zachodzi na drodze mechanizmu repasywacyjnego, natomiast stali OH22N24M4TCu i OH23N28M3TCu na drodze mechanizmu dezaktywacyjnego.

Na przykładzie zależności potencjału odpowiadającego gęstości prądu $0,20 \text{ A/m}^2$ od temperatury dla stali OOH17N14M2 podano oryginalny sposób wyznaczenia teoretycznej krytycznej temperatury inicjacji korozji wżerowej, polegający na wyznaczeniu punktu przecięcia funkcji $E=f/T$ z prostą równoległą do osi temperatur przechodzącą przez potencjał wydzielania tlenu. Do oszacowania zniszczeń spowodowanych przez korozję szczelinową próbek /wykonanych w postaci przylegających do siebie blaszek/ eksponowanych w podchlorynie sodowym użyto dwu parametrów: średniego ubytku masy i prawdopodobieństwa wystąpienia korozji szczelinowej.

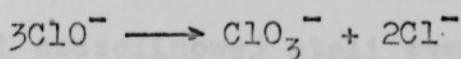
Stwierdza się wyraźny wzrost tych dwu wartości ze wzrostem stężenia i temperatury roztworu. Stale OOH17N14M2, /OH22N24M4TCu/, Phoenix-Macu 6 i OH23N28M3Cu w temperaturze 293 K

/20°C/ w całym zakresie badanych stężeń podchlorynu sodowego nie ulegają korozji szczelinowej wykazując zerowy współczynnik prawdopodobieństwa korozji szczelinowej. Jest to zgodne z wynikami wcześniej przeprowadzonych prób eksploatacyjnych. W wyższych temperaturach /313K, 333K/ żadna z badanych stali nie zapewnia odporności na korozję szczelinową w roztworach podchlorynu sodowego o zawartości chloru aktywnego od 1 kg/m³ do 10 kg/m³.

W sposób szczególny w roztworze podchlorynu sodowego zachowuje się jedyna badana austenityczno-ferrytyczna stal H18N10MT, w której austenit koroduje selektywnie. W trakcie prowadzenia prób chemicznych następował - z chwilą pojawienia się na próbkach produktów korozji - nagły spadek zawartości chloru aktywnego. Na podstawie analiz roztworów ustalono, że rozpad podchlorynu następował według reakcji:



oraz



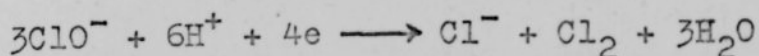
Wszystkie badane stale w całym badanym zakresie stężeń i temperatur podchlorynu sodowego wykazują szybkość korozji znacznie mniejszą niż 0,1 mm/rok, oznaczającej materiał całkowicie odporny. Stwierdzono, że w wyższych temperaturach /313K, a szczególnie 333 K/ wiele próbek ulegało korozji miejscowej i tym samym ich ubytki masy nie mogły służyć do obliczenia szybkości korozji. Takie zachowanie stali znajduje potwierdzenie w pomiarach polaryzacji anodowej. Dzięki samopasywacji stale w roztworach podchlorynu sodowego są

w stanie pasywnym, który - o ile nie zostaje naruszony - zapewnia minimalną szybkość korozji odpowiadającą niewielkiej gęstości prądu pasywacji na krzywej polaryzacji anodowej. Zawartości jonów żelaza, chromu i niklu w roztworze podchlorynu sodowego, w którym eksponowano próbki, nie wnoszą żadnych dodatkowych informacji dotyczących korozji badanych stali, gdyż stężenia ich w roztworze alkalicznym są ściśle określone przez iloczyny rozpuszczalności trwałych w tych warunkach wodorotlenków: $Fe/OH/3$, $Cr/OH/3$ i $Ni/OH/2$.

Produkty korozji stali w tych roztworach jak to potwierdzono rentgenograficznie są osadami amorficznymi.

Porównanie zachowania korozyjnego stali w roztworach podchlorynu sodowego i chloranu sodowego o zawartościach chloru aktywnego, jonów chlorkowych i wartości pH zbliżonych do siebie wykazało, że zasadniczy wpływ na inicjację korozji szczelinowej wywierają jony ClO^- /lub też suma jonów ClO^- i Cl^- /.

W świetle przedstawionych badań widać, że istotny wpływ na przebieg korozji szczelinowej stali wywierają produkty korozji, które przyspieszają proces rozkładu podchlorynu sodowego, w wyniku którego powstają jony chlorkowe podnoszące agresywność środowiska. Produkty korozji w szczelinie, jeżeli nie zostają usunięte np. przez przepływający roztwór, ulegają hydrolizie i obniżające wartości pH. Podchloryn sodowy ma znacznie silniejsze własności utleniające /wyższe potencjały normalne redoks/ w środowisku kwaśnym niż alkalicznym [91]. W środowisku kwaśnym ulega rozkładowi wg reakcji:



Tu również produktem reakcji jest silnie agresywny jon chlorkowy. Wzajemne powiązanie agresywności środowiska z produktami korozji i na odwrót produktów korozji z agresywnością środowiska sprawia, że proces korozji szczelinowej stali chromowo-niklowych jest procesem samokatalizującym i wzmagającym się w czasie. Przerwać ten proces można usuwając produkty korozji. Tak przedstawione następstwo procesów wyjaśnia czysto praktyczne zalecenie starannego mycia co 7,2 ks - 14,4 ks/2-4 godziny/ stali stykających się z roztworami podchlorynu sodowego [64]. Potwierdzeniem słuszności takiego rozumowania są wyniki badań eksploatacyjnych wykonanych w dwu różnych zakładach produkujących włókna chemiczne. W jednym zakładzie elementy aparaturowe tzw. wózki desulfuracyjne są zraszane na przemian roztworem podchlorynu sodowego o zawartości $1,4 \text{ kg/m}^3$ chloru aktywnego /temperatura otoczenia/, kwasu siarkowego o stężeniu 5 kg/m^3 /temperatura otoczenia/ i siarczynu sodowego o stężeniu 8 kg/m^3 /temperatura 350 K/. W takich warunkach pełną odporność korozyjną V_p poniżej $0,001 \text{ mm/rok/}$ wykazują stale 1H18N9T, H18N10MT / [2,10]. Natomiast w drugim zakładzie elementy maszyny rusztowej, tzw. listwy są zraszane w sposób ciągły podchlorynem sodowym o zawartości $0,70 \text{ kg/m}^3 - 0,90 \text{ kg/m}^3$ chloru aktywnego /temperatura otoczenia/. W tych warunkach ulegają korozji szczelinowej stale 00H17N14M2, 0H22N24M4TCu, 00H23N28M3Cu oraz Phoenix-Macu 6 [8,10]. Jakkolwiek jest to nieznaczna korozja szczelinowa, to zakład stosuje na te elementy aparaturowe stop Hastelloy C-276.

Niezależnie od uzyskanych wyników badań podatności wybranych austenitycznych stali chromowo-niklowych i chromowo-niklowo-molibdenowych na korozję szczelinową w podchlorynie sodowym interesującym wydaje się spostrzeżenie, że ten sam podchloryn sodowy może służyć jako bardzo dobry roztwór testowy do badania korozji szczelinowej.

3. Boroń K., Kubicki J., Masalski J., Uzupelnienie sprawozdania /raport nr 6/74/ z realizacji I etapu tematu "Zbadanie przydatności krajowych SGNK w wybranych instalacjach przekazywaniu włókien sztucznych, Raport nr 6/74, Wrocław, 1974
4. Boroń K., Dąbrowski K., Masalski J., Badania laboratoryjne i terenowe oraz obserwacja aparatury chemicznej wykonanej ze SGNK - badania na terenie przekazywania włókien sztucznych, Raport nr 73/75, Wrocław, 1975
5. Boroń K., Dąbrowski K., Masalski J., Dobór SGNK dla instalacji preparatyki włókien sztucznych w Zakładach "Anilena" w Łodzi, Raport nr 127/76, Wrocław, 1976
6. Kubicki J., Boroń K., Dąbrowski K., Masalski J., Dobór SGNK na elementy instalacji i urządzeń przeznaczonych na korozję w środowiskach kwasu siarkowego i podchlorynu sodowego w ZSOH "CHEMITEK-CHEMISZONA" w Jeleniej Górze, Raport nr 143/77, Wrocław 1977

SPIS LITERATURY

1. Boroń K., Kubicki J., Strzyżewska M., Zbadanie przydatności krajowych SONK w wybranych instalacjach przemysłu włókien sztucznych. Raport nr 26/73, Wrocław 1973
2. Boroń K., Kubicki J., Masalski J., Badania laboratoryjne i terenowe oraz obserwacja aparatury chemicznej wykonanej ze SONK - badania na terenie przemysłu włókien sztucznych, Raport nr 6/74, Wrocław, 1974
3. Boroń K., Kubicki J., Masalski J., Uzupełnienie sprawozdania /raport nr 6/74/ z realizacji I etapu tematu "Zbadanie przydatności krajowych SONK w wybranych instalacjach przemysłu włókien sztucznych, Raport nr 37/74, Wrocław, 1974
4. Boroń K., Dąbrowiecki K., Masalski J., Badania laboratoryjne i terenowe oraz obserwacja aparatury chemicznej wykonanej ze SONK - badania na terenie przemysłu włókien sztucznych, Raport nr 73/75, Wrocław, 1975
5. Boroń K., Dąbrowiecki K., Masalski J., Dobór SONK dla instalacji preparatyki włókien sztucznych w Zakładach "Anilana" w Łodzi, Raport nr 127/76, Wrocław, 1976
6. Kubicki J., Boroń K., Dąbrowiecki K., Masalski J., Dobór SONK na elementy instalacji i urządzeń narażonych na korozję w środowiskach kwasu siarkowego i podchlorynu sodowego w ZWCh "CHEMITEX-CELWISKOWA" w Jeleniej Górze, Raport nr 143/77, Wrocław 1977

7. Kubicki J., Boroń K., Dąbrowiecki K., Masalski J.,
Obserwacje aparatury wykonanej ze SONK w ZWCH "Celwiskoza"
w Jeleniej Górze i "Anilana" w Łodzi, Raport nr 191/78,
Wrocław, 1978
8. Kubicki J., Boroń K., Dąbrowiecki K., Masalski J. "Zbadanie
odporności korozyjnej SONK w środowiskach występujących
na wybranych polach płuczki rusztowej w ZWCh "Chemitex-
Wistom" w Tomaszowie Mazowieckim, Raport nr 204/78,
Wrocław, 1978
9. Kubicki J., Boroń K., Dąbrowiecki K., Masalski J., Opraco-
wanie wytycznych stosowania SONK w zakładach przemysłu
włókien sztucznych, Raport nr 6/80 , Wrocław, 1980
10. Kubicki J., Dąbrowiecki K., Masalski J., Wykaz stali
odpornych na korozję w środowiskach przemysłu włókien
sztucznych, Raport Nr 7/80, Wrocław 1980
11. Boroń K., Falewicz P., Masalski J., Ochrona przed Korozją,
1977, 4, 99-102
12. Kubicki J., Boroń K., Dąbrowiecki K., Masalski J., Ochrona
przed Korozją, 1978, 7, 181-185
13. Boroń K., Dąbrowiecki K., Falewicz P., II Międzynarodnaja
Nauczno-Techniczeskaja Konferencja po Problemie SEV,
Praga, 1975, Sbornik Dokładow, S.1, 94-98
14. Boroń K., Dąbrowiecki K., Masalski J., Prace Naukowe
Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych
Politechniki Wrocławskiej, Konferencje nr 7, 1979, 16, 117-121
15. Kubicki J., Masalski J., Prace Naukowe Instytutu Technologii
Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocław-
skiej, Konferencje nr 7, 1979, 16, 99-108

16. Kubiicki J., Dąbrowiecki K., Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Konferencje nr 7, 1979, 16, 109-116
17. Dąbrowiecki K., Praca doktorska, Korozja stali 1H18N9T w wodnych roztworach rodanku sodowego, Wrocław 1979
18. Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk, R.E., Othmer, D.F. Vol.3, 681, INC New York 1949
19. Suchotin A.M., Labutin A.L., Korozija i zaszcizta chemiczeskoj apparatury, VI, Chimija, 1972
20. Dechema-Werkstoffe-Tabelle, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt/M, Lief.11, 1962
21. Rabald E., Corrosion Guide, Amsterdam, 1968
22. Corrosion Tables, Stainless Steels, Avesta, Stockholm 1971
23. Polar J.P., A Guide to Corrosion Resistance, Climax Molibdenium Company, New York, 1961
24. Shreir L.L., Corrosion, I, 1976, 1:143, Newnes-Butterworths, London, 1976
25. Fontana M.G., Greene N.D., Corrosion Engineering, 39, McGraw-Hill, New York, 1967
26. Evans U.R., Inst.Metals., 1923, 30, 239
27. Mears R.B., Evans U.R., Trans.Faraday Soc., 1934, 30, 17
28. McKay R.J., Trans.Electrochem.Soc., 1922, 41, 201
29. Ulanowski I.B., Korovin J.M., J.appl.Chem., 1958, 31, 1352
30. Rozenfeld I.L., Marshakov I.K., Corrosion, 1968, 24, 247
31. Uhlig H.H., Trans.AIME, 1940, 140, 411
32. Ulanowski I.B., Zhurnal Prikl.Chimii, 1966, 39, 814
33. Szklarska-Śmiałowska Z., Mańkowski J., Corros.Sci, 1975-15, 493

34. Evans U.R., Bannister L.C., Britton S.C., Proc.R.Soc.A. 1931, A131, 355
35. Vermilyea D.A., Tedmon C.S., J.electrochem.Soc., 1970, 117, 437
36. Karlberg G., Wranglen G., Corros.Sci., 1971, 11, 499
37. Crolet J.L., Defranoux J.M., Corros.Sci., 1973, 13, 575
38. Defranoux J.M., Tricot R., Mem.scient.Revue Metall., 1972, 69, 317
39. Crolet J.L., Seraphin L., Tricot R., ibid, 1976, 31, 1
40. Bombara G., Corros.Sci., 1969, 9, 519
41. Isaacs H.S., J.electrochem.Soc., 1973, 120, 1456
42. Oldfield J.W., Sutton W.H., Br.Corros.J., 1978, 13, 13
43. Oldfield J.W., Sutton W.H., Br.Corros.J., 1978, 13, 104
44. Łukomski N., Bohnenkamp K., Werkst.und Corros., 1979, 30, 482
45. France W.D., Greene N.D., Corrosion, 1968, 24, 247
46. Uhlig H.H., Mat.Protec., 12, 1973
47. Szklarska-Śmiałowska Z., Br.Corros.J., 1975, 10, 11
48. Szklarska-Śmiałowska Z., Mańkowski J., Corros.Sci. 1978, 18, 953
49. Suzuki T., Kitamura Y., Mater.Perf. 1977 /Oct./, 16
50. Streicher M.A., Corrosion, 1974, 30, 77
51. Wilde B.E., Corrosion, 1972, 28, 283
52. Jones D.A., Greene N.D., Corrosion 1969, 25, 367
53. Anderson D.B., ASTM Spec.Techn.Publ. 576, 1974, 231
54. La Que F.L., Marine Corrosion, John Willey and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1975, 167-173
55. Bsseling F.Pm, Brit.Corr.J., 1980, 15, 2
56. France W.D., Greene N.D., Corrosion, 1970, 26, 1

57. Erämetsä O., Suomen Kemistilehti, 13B, 11, 1942,
Chem.Abstr. 38, 5742, 1944
58. Gałęcki J., Preparatyka nieorganiczna, WNT Warszawa, 1964, 743
59. Kopylew B., Traber D., Syczew M., Grigor A., Ćwiczenia
laboratoryjne z technologii chemicznej, Warszawa, PWN, 1956
60. Kolthoff I.M., Chem. Zentralblatt, 224, 1920 II
61. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden
Berlin, 1932
62. Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczne.
Analiza jakościowa, PWN 1971
63. Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa 1962
64. Colombier L., Hochman J., Stale odporne na korozję
i stale żaroodporne, Śląsk, Katowice, 1964
65. PN-71/H-86020 Stal odporna na korozję /nierdzewna
i kwasoodporna/. Gatunki
66. High Performance Alloy Specialists, Stellite Division,
Cabot Corporation U.S.A., 1977
67. Wilde B.E., Williams E., Electrochim.Acta, 1971, 16, 1971
68. Wilde B.E., Williams E., J.electrochem.Soc., 1970, 117, 775
69. Osozawa K., Okato Fukase Y., Yokato K., Boshoku Gijutsu,
Corros.Eng., 24, 1975, 3-7
70. ASTM Standard G5:1972/31/ Standard reference method for
making potentiostatic and potentiodynamic - anodic
polarisation measurements.
71. Lizlovs, E.A., Bond A.P., Corrosion /USA/, 1975, 31, 6, 219-222
72. Shiobara Kunio J. Jap. Ins. Metals 1973, 6, 37
73. Localised Corrosion 6-th European Congress on Metallic
Corrosion, London September, 1977, 221

74. Method of pitting potential determination by potentiodynamic polarization for stainless steels in neutral chloride solution, Boshoku Gijutsu, Corros.Eng., 1977, 26, 9, 539-543
75. Herbsleb G., Hildebrand H., Schwenk W., Werkst. und Korros., 1976, 27, 9, 618-625
76. Sierakowski E., Mrozek J., Kontrola chemiczna obiegów wodnych i wodno-parowych w elektrociepłowniach, WNT, Warszawa, 1974
77. Dobos D., Electrochemical Data, Akadémiai Kiado, Budapest 1975
78. Vetter K.J., Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961
79. Kortüm G., Elektrochemia, PWN Warszawa, 1970
80. Rowlands J.C., Br. Corros. J., 1976, 11, 195
81. Starr K.K., Verink E.D., Pourbaix M., Corrosion 1976, 32, 47
82. Rüttschi P., Delahay P.J., J. Chem. Phys., 1950, 23, 556
83. Szklarska-Śmiałowska Z. Corrosion, 1971, 27, 223
84. Rozenfeld I.L., Marszakow I.K., Uspiechy Chimii, XXXIII, 1964, 500-515
85. Masamichi K., Hiroo N., Taiki K., Makoto H., Sumitomo Search 1977, 16, 64-67
86. PN-70/H-04600 Badanie odporności korozyjnej metali i stopów. Ogólne wytyczne.
87. Babakow A.A., Pridancew M.B., Korrozjonnostojkije stali i spławy, Metallurgija, Moskwa, 1971
88. ASTM Standard G46:1976 Examination and evaluation of pitting corrosion



89. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria
in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966
90. Defrancq J.N., Br.Corros.J., 1974, 1, 29
91. Pajdowski L., Chemia ogólna, Warszawa, 1977, PWN
92. Extrait de la Collection Techniques de L'Ingénieur,
Paris
93. Tymczasowe Karty Informacyjne, IMŻ, Gliwice, 1973

665