

Elektrochemický podiel na mechanizme vanádovej korózie

R. HERCHL

*Katedra chemických strojov a zariadení Strojníckej fakulty
Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

Stanovili sa korózne úbytky spôsobené parami syntetického vanádového popola, ďalej chemickou a elektrochemickou koróziou železa, niklu, chrómu a zliatiny VZU-60. Elektrická vodivosť roztaveného syntetického vanádového popola pri 700 °C bola 0,5855 ohm⁻¹ cm⁻¹. Z meraní vyplýva, že podiel elektrochemickej korózie pri zliatine typu NIMONIC je asi 14—24 % zo súčtu chemickej a elektrochemickej korózie.

Roztavený popol vznikajúci spaľovaním ťažkých olejov silne koroduje konštrukčné materiály. Koróznymi súčiastkami popola sú predovšetkým síran sodný a kyslíčnik vanadičný. Úlohou bolo zistiť, či v tavenine syntetického popola prebieha prevažne elektrochemická alebo chemická korózia.

Experimentálna časť

Podľa [1] najkoróznejšia zmes v popoloch je zložená z 80 % mol. V₂O₅ a 20 % mol. Na₂SO₄. Túto sme si zvolili za štandardnú; jej bod topenia sa ustálil po 40 hodinovom zahrievaní pri ca 950 °C na 610 °C. Tavenina, v podstate tzv. vanádový bronz, mala značnú elektrickú vodivosť, čo je pomerne vzácné pri zlúčeninách tohto typu. Meraním medzi 650—900 °C sa zistilo, že jej vodivosť s teplotou vzrastá, čo svedčí o iónovej vodivosti. V porovnaní s 30 % H₂SO₄, ktorej vodivosť pri 22 °C je 0,7890 ohm⁻¹ cm⁻¹, vodivosť taveniny pri 700 °C je 0,5855 ohm⁻¹ cm⁻¹, čo je len o 25,8 % menej. Preto elektrochemické deje pri takomto druhu korózie by mohli v zásade ľahko prebiehať.

Štandardná zmes v roztavenom stave rozpúšťa zo vzduchu značné množstvo kyslíka, ktorý sa potom pri tuhnutí uvoľňuje. Tento úkaz sa opakuje pri každom cykle chladnutia a zahrievania. Autori [1] v zhode s [2] vysvetľujú uvoľňovanie kyslíka čiastočnou samovolnou redukciou V(V) na V(IV), pričom vznikajú zložité zlúčeniny kyslíčnikov V(V), V(IV) a alkalického kovu. Keďže sa pri nasledujúcom roztavení štandardnej zmesi regeneruje pentoxid, bolo treba zistiť, kedy je tavenina už nasýtená kyslíkom. Predpokladá sa totiž, že korózna schopnosť závisí od obsahu kyslíka v tavenine.

Korózne skúšky sme robili z hľadiska materiálov používaných na turbínové lopatky. K dispozícii sme mali zliatinu VZU-60 (18,6 % Cr, 61,5 % Ni, 12,45 % Fe, 2,9 % W, 2,31 % Mo, 1,14 % Ti), ktorú podobne ako čistý nikel, železo a chróm sme používali na korózne skúšky v podobe plieškov o rozmeroch 20 × 10 × 0,5 mm. Vzorky zavesené na platinovom drôtku sme do polovice ponorili do syntetického popola, pričom sa korodovali parami taveniny a taveninou. Pri prvých pokusoch sme najprv zistili koróziu parami taveniny. Korózne spodiny sme odstraňovali koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou, pričom sme súčasne robili slepý pokus. Výsledky uvádzame v tab. 1.

Stupeň nasýtenia taveniny kyslíkom sme zisťovali z veľkosti korózie niklových plieškov. Pokusy sme robili v platinovom tegliku, ktorý bol súčasne jednou elektródou; druhou elektródou bol niklový pliešok. Najprv sme v platinovom tegliku v piecke za-

Tabuľka 1

Korózia vzoriek v $\text{g/cm}^2 \text{ h}$ v galvanickom článku so štandardnou taveninou pri 700°C

Článok	Celkove skorodované	Parami taveniny	Taveninou v galvanickom článku			Taveninou bez elektrického spojenia	Elektrochemická korózia %	Hustota prúdu na katóde mA/cm^2
			elektrochemicky a chemicky	elektrochemicky	chemicky			
Ni/Pt	0,03465	0,00773	0,02692	0,00494 ^a	0,02198	0,01781	18,34	4,52
	0,03465	0,00773	0,02692	0,00329 ^b	0,02363	0,01781	12,22	4,52
Cr/Pt	0,00849	0,00080	0,00769	0,00277 ^a	0,00492	0,00522	36,02	2,86
	0,00849	0,00080	0,00769	0,00185 ^b	0,00584	0,00522	24,05	2,86
Fe/Pt*	0,10957	0,00637	0,10320	0,04155 ^a	0,06165	0,06382	40,27	95,49
	0,10957	0,00637	0,10320	0,02770 ^b	0,07550	0,06382	26,84	95,49
Fe/Pt**	0,26296	0,01528	0,24768	0,09972 ^a	0,14796	0,15316	40,27	95,49
	0,26296	0,01528	0,24768	0,06648 ^b	0,18120	0,15316	26,84	95,49
VZU-60/Pt	0,03800	0,00523	0,03277	—	—	—	—	24,36

* g/cm^2 za 25 minút,

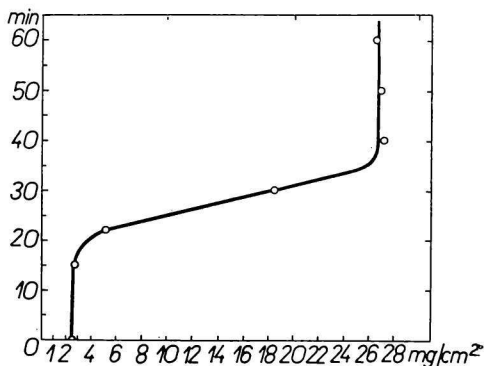
a) počítané pre dvojmocné ióny,

** g/cm^2 za jednu hodinu (prepočítané z Fe/Pt*).

b) počítané pre trojmocné ióny.

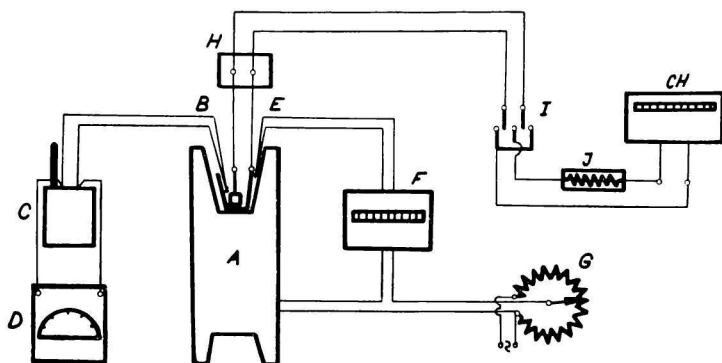
hriali vždy rovnaké množstvo taveniny na 700°C (rovnaká rýchlosť zahrievania) a potom sme do taveniny ponorili s platínovým téglíkom nakrátko spojenú niklovú elektródu. Jej váhový úbytok zistený po jednej hodine bol súčtom pôsobenia chemickej a elektrochemickej korózie (obr. 1). Podľa veľkosti korózných úbytkov niklovej elektródy sa zistilo, že nasýtenie taveniny kyslíkom sa dosiahlo asi za 35 minút. Pred začatím korózie sa pozorovala inkubačná doba, keď sa tavenina nasycuje kyslíkom, a až po nasýtení nastane „katastrofálna korózia“.

Pre pokusy v elektrických makročlánkoch sme na zisťovanie priebehu potenciálov používali elektródy z Ni, Fe, Cr a VZU-60 oproti platínovej elektróde, zapojené podľa schémy na obr. 2.



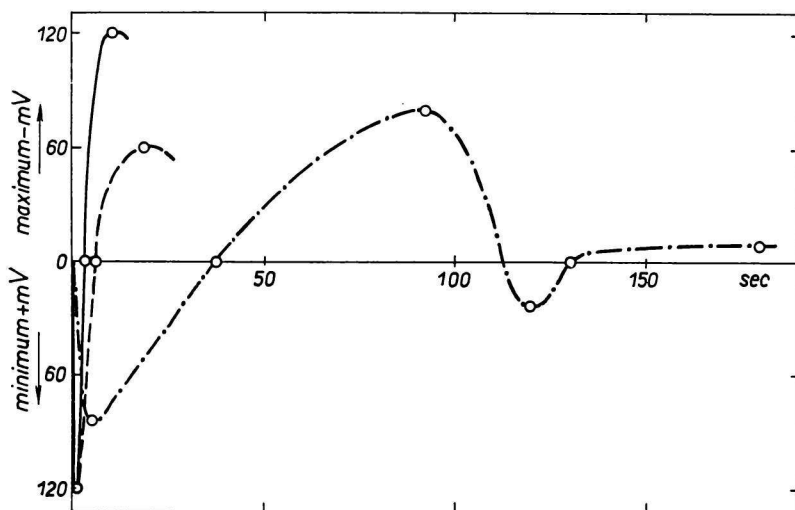
Obr. 1. Priebeh korózie v závislosti od času absorbovania kyslíka v tavenine.

Na elektródach, pred pokusom vyčistených smirkovým papierom, v prvých sekundách ponorenia do taveniny sa vylučujú bublinky kyslíka a potenciál elektród oproti platine je kladný (obr. 3). Veľkosť tohto kladného potenciálu najprv prudko stúpa, ale hneď nato silne klesá, prechádza cez nulu a skúšaná elektróda nadobudne záporné hodnoty potenciálu. Po niekoľkých ďalších sekundách dosahuje záporná hodnota maximum.



Obr. 2. Schéma aparatury na zisťovanie priebehu potenciálov v elektrických makročlánkoch.

A. platínová odporová piecka; B, E. termočlánky Pt—PtRh; C. studený spoj; D. ukazovateľ teploty; F. padáčikový regulátor teploty; G. autotransformátor; H. rozvodný panel; CH. galvanometer Multiflex; I. prepínač prepólovania; J. predradený odpor.



Obr. 3. Priebeh prepólovania vzoriek pri začatí elektrochemického sledovania vzhľadom na platinu.

———— Fe - - - - - Ni . - . - . - Cr

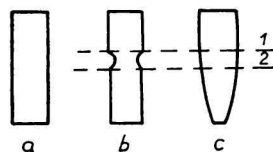
Potom sa o niečo zväčší a „kmitá“, ale jeho polarita sa už nemení. Chróm je výnimkou; ak sa skúšaná elektróda neočistila alebo sa po očistení zahriala v oxidačnom plameni, po ponorení do štandardnej taveniny sa nenabila kladne, ale vznikol na nej ihneď záporný potenciál s nevýrazným maximom. Ďalší priebeh potenciálu bol obdobný ako pri predtým očistených elektródach.

Pozorovaný počiatočný vývoj kyslíka pri ponorení elektródy do taveniny je pravdepodobne zapríčinený katalytickým rozkladom V_2O_5 ; elektróda sa na niekoľko sekúnd stáva kyslíkovou, pričom sa oxiduje. Potom vývoj kyslíka prestáva, nastáva rozpúšťanie kyslíčnika, elektróda sa začne nabíjať záporne a nakoniec sa dosiahne oblasť dynamickej rovnováhy.

Ak to bol teda kyslík, ktorý spôsoboval prepólovanie elektród, pri zavedení protinapätia na elektródu (zvolili sme si niklovú) musí sa prejavíť v podobe vyvíjajúcich sa bublín. Zároveň by sa mala zastaviť aj jeho korózna činnosť na elektróde. V prvej sérii pokusov sa niklová elektróda zapojila ako anóda, v druhej sérii ako katóda. Protinapätie sa postupne zvyšovalo a znižovalo. Elektrolýza vždy trvala 1 hodinu. Pri kladnej polarizácii niklovej elektródy sa ióny kyslíka, zrejme prítomného v koróznej vrstvičke, vybijali za tvorby elementárneho kyslíka:



Tento po vybití nekorodoval elektródu na rozhraní plynná—tekutá—tuhá fáza do hĺbky 2–3 mm, avšak potom hlbšie korózia rapidne pribúdala (obr. 4). Zrejme hlbšie v tavenine sa na depolarizáciu nedostávalo toľko kyslíka, najmä keď sa elektródou na povrchu vybijal, takže elektróda sa tam rozpúšťala ako anóda. Na platinovej elektróde prebiehala redukcia či už elementárneho kyslíka alebo päťmocného vanádu na štvormocný:



Obr. 4. Korózia polarizovanej vzorky (schematicky).

- a) vzorka niklu pred koróziou; b) vzorka ako katóda;
c) vzorka ako anóda.

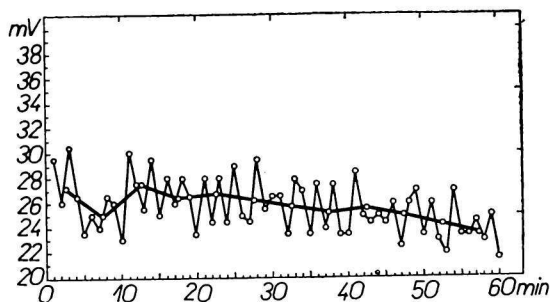
V druhom prípade bola niklová elektróda katódou. Elektrolýza na rozdiel od predchádzajúcej prebieha veľmi pokojne, bez vývoja bublín kyslíka. Korózia niklovej katódy je taká ako obvykle, vrstvička spodín korózie je veľmi pórovitá. Na katóde prebieha už uvedená reakcia (B) a na platinovej anóde, ktorá je bez koróznych spodín, pravdepodobne prebieha dej



Tavenina sa navonok nemení.

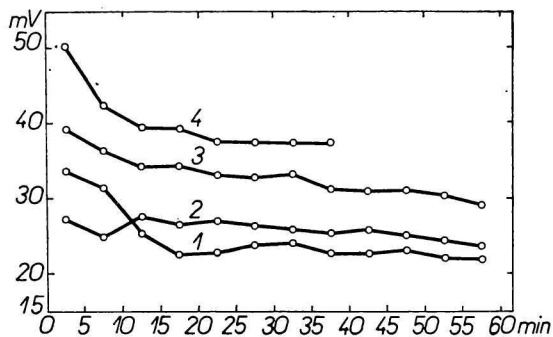
Pokusy s makročládkami

Pri ďalších meraniach závislosti *potenciál—čas*, resp. *prúd—čas* sme pre prehľadnosť vždy z piatich po sebe idúcich nameraných hodnôt vypočítali priemer a vyniesli ho do grafu na obr. 5. Vidieť na ňom priebeh skutočne nameraných a priemerných hodnôt. Na ďalších obrázkoch sú znázornené len priemerné hodnoty.



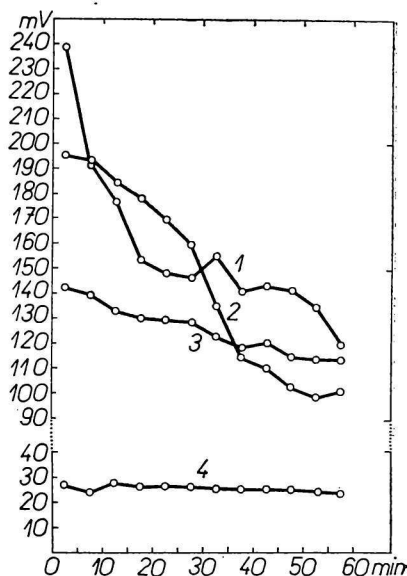
Obr. 6. Potenciál Ni-Pt v závislosti od zloženia taveniny.

1. 20 % V_2O_5 ; 2. 40 % V_2O_5 ; 3. 60 % V_2O_5 ; 4. 80 % V_2O_5 .



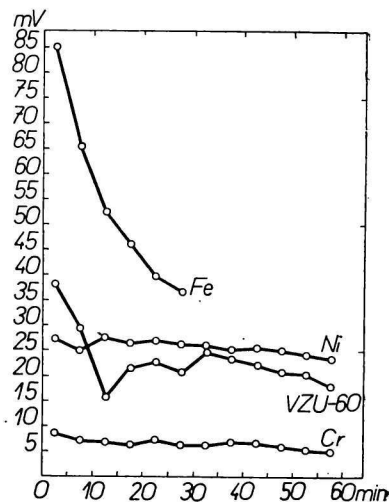
Obr. 8. Potenciály Fe, Ni, Cr, VZU-60 vzhľadom na platínu v štandardnej zmesi pri 700 °C.

Obr. 5. Spôsob priemerovania nameraných hodnôt.



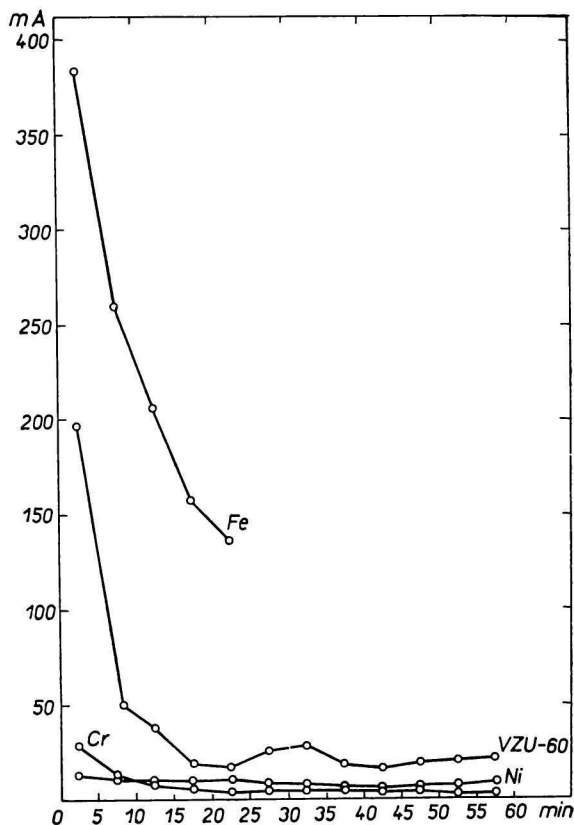
Obr. 7. Potenciál Ni-Pt v štandardnej zmesi v závislosti od teploty.

1. 650 °C; 2. 700 °C; 3. 800 °C; 4. 900 °C;



Nikel, najpodstatnejšiu zložku materiálov pre lopatky turbín, použili sme ako elektródu na zistenie priebehu potenciálov v nezaťažených makročlánkoch oproti platine v závislosti od tavenín s rôznym pomerom $V_2O_5 : Na_2SO_4$ (obr. 6). Taveniny používané pri týchto, ako aj ďalších meraniach sme pripravili 40 hodinovým zahrievaním pri ca 950 °C, aby sa fyzikálne i chemicky „ustálili“. Pred vlastným meraním sa pri príslušnej teplote ponechali jednu hodinu, aby sa tavenina nasýtila kyslíkom zo vzduchu. Priebeh potenciálov niklovej elektródy v porovnaní s platinovou elektródou v štandardnej zmesi v závislosti od teploty je na obr. 7. Korózia za vyšších teplôt je v tejto tavenine taká intenzívna, že sa dá porovnávať len s rozpúšťaním kovov v silných kyselinách (0,5 mm niklový plech sa úplne skorodoval pri 900 °C asi za 40 minút).

Bežná teplota v plynových turbínach je asi 700 °C. Pri tejto teplote sme stanovili potenciály Fe, Ni, Cr a VZU-60 oproti platine v štandardnej zmesi v nezaťažených makročlánkoch. Ich priebeh znázorňuje obr. 8. Priemerné potenciály kovov oproti platine v nezaťažených článkoch 15–25 minút po ponorení elektród do taveniny sú: Ni 26,60 mV, Cr 6,73 mV, Fe 40,60 mV, VZU-60 22,10 mV. Na priebehu potenciálov týchto nezaťažených článkov vidieť tendenciu kovov rozpúšťať sa. Negatívnejší potenciál kovu ešte nemusí byť ukazovateľom rýchlejšej korózie. Činitele, ktoré ovládajú kinetiku korózných reakcií, nemajú totiž priamu súvislosť s potenciálom. Môžu to byť reakčné splodiny, zloženie korózneho prostredia, účinok rozpustených plynov v koróznom pro-



Obr. 9. Priebeh prúdu v nákrátko spojených makročlánkoch Fe, Ni, Cr, VZU-60 vzhľadom na platinu v štandardnej zmesi pri 700 °C.

стředí а і. Прето је дôležitё sledovat v makročlánkách ај pribeh průdu pri nakrátko spojených skúšaných elektródach. Aparatúra použitá na tieto merania bola tá istá ako pri predchádzajúcich pokusoch (obr. 2), len mala ešte pripojený Avomet ako miliampér-meter а coulometer na striebro.

Po ponorení nakrátko spojených elektród do taveniny v makročlánkách sa sledoval časový priebeh potenciálov а прúдов (obr. 9).

Priemerné potenciály kovov oproti platine v zaťažených článkoch 15—25 minút po ponorení elektród do taveniny sú: Ni 18,55 mV, Cr 2,04 mV, Fe 24,30 mV, VZU-60 14,25 mV.

Okrem celkovej korózie príslušnej elektródy zisťovali sme pomocou coulometra ај elektrochemickú koróziu. S ohľadom na mocenstvo vznikajúcich iónov sa ukázalo, že podiel elektrochemickej korózie je asi 20 % z celkovej korózie. Napríklad pri zliatine o zložení 70 % Ni, 20 % Cr а 10 % Fe by na elektrochemickú koróziu v prípade vzniku iónov s najnižším mocenstvom pripadlo na Ni 12,84 %, Cr 7,20 % а Fe 4,03 %. Celkove за týchto podmienok by elektrochemicky korodovalo 24,07 % z korózneho úbytku (pozri údaje v tab. 1). Ak uvažujeme v uvedenom prípade pri elektrochemickej korózii tvorbu iónov s najvyšším mocenstvom (prostredie je silne oxidačné), je úbytok pre Ni 8,55 %, Cr 2,40 %, Fe 2,70 %; spolu 13,65 %. Teda podiel elektrochemickej korózie z celkove skorodovaného množstva sa teoreticky môže v danom prípade pohybovať v rozmedzí 13,65—24,07 %.

Pri všetkých predchádzajúcich pokusoch bola najväčšia korózia v hĺbke 2—3 mm pod hladinou taveniny. Porovnaním korózie (chemickej ај elektrochemickej) v povrchovej vrstvičke vzhľadom на koróziu v hĺbke taveniny je korózia v povrchovej vrstve о 37 % väčšia. Z toho vyplýva neprijemná skutočnosť, že kvapôčky vanaďového popola, resp. jeho tenšie vrstvičky sú relatívne agresívnejšie pre ľahší transport kyslíka ku kovu.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДОЛЯ В МЕХАНИЗМЕ ВАНАДИЕВОЙ КОРРОЗИИ

Р. Герхл

Кафедра химических машин и аппаратов
Машиностроительного факультета Словацкого политехнического института,
Братислава

Было определено убывание железа, никеля, хрома и сплава VZU-60, вызванное коррозией парами синтетического ванадиевого пепла, а также химической и электрохимической коррозией. Найденная электропроводность расплавленного синтетического ванадиевого пепла достигала при 700° величины $0,5855 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Из результатов вытекает, что доля электрохимической коррозии составляет у сплава типа NIMONIC, приблизительно, 14—24 % из суммы химической и электрохимической коррозии. Влияние электрического элемента тогда не является управляющим фактором процесса коррозии при ванадиевой коррозии.

Preložila T. Dillingerová

ELEKTROCHEMISCHER ANTEIL AM MECHANISMUS
DER VANADINKORROSION

R. Herchl

Lehrstuhl für chemische Maschinen und Anlagen
an der Maschinenbaufakultät der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurden die Abnahmen des Eisens, Nickels, Chroms und der Legierung VZU-60 bestimmt, die durch die Korrosion durch Dämpfe synthetischer Vanadinasche, ebenso auch durch chemische und elektrochemische Korrosion verursacht werden. Die festgestellte elektrische Leitfähigkeit der zum Schmelzen gebrachten synthetischen Vanadinasche erreichte bei 700 °C den Wert von $0,5855 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Aus den Messungen geht hervor, daß der Anteil der elektrochemischen Korrosion bei einer Legierung des Typs NIMONIC etwa 14–24 % von der Summe der chemischen und elektrochemischen Korrosion beträgt. Der Einfluß des elektrischen Elements stellt also nicht den leitenden Faktor des korrosiven Vorganges bei der Vanadinkorrosion dar.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Cunningham G. W., Brasunas A. S., *Corrosion* **12**, 389 (1956).
2. Mellor J. W., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* **9**, 748 (1929).

Do redakcie došlo 26. 9. 1966
V revidovanej podobe 18. 2. 1967

Adresa autora:

Doc. Ing. Róbert Herchl, CSc., Katedra chemických strojov a zariadení Strojníckej fakulty
SVŠT, Bratislava, Gottwaldovo nám. 50.