

NOVÝ INDIKAČNÍ SYSTÉM PRO DEMONSTRACI KOROZNÍHO ČLÁNKU S RŮZNÝM OVZDUŠNĚNÍM

PAVEL NOVÁK, TOMÁŠ HRON, ŠÁRKA
MSALLAMOVÁ a MILAN KOUŘIL

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká
škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,
166 28 Praha 6
novakp@vscht.cz

Došlo 21.12.09, přijato 25.8.10.

Klíčová slova: korozní článek s diferenční aerací, katodická pasivace železa, ferroxylový indikátor, 2,2'-bipyridyl

Úvod

Vodné neutrální roztoky ve styku se vzduchem, jako jsou přírodní a průmyslové vody, půdní elektrolyty a elektrolyty kondenzující na povrchu ve vlhké atmosféře, jsou nejčastěji korozní prostředí a uhlíková ocel je nejčastěji používaný kovový konstrukční materiál. Při expozici povrchu železa v neutrálním elektrolytickém vodivém prostředí dochází velmi často k nerovnoměrnému přístupu vzdušného kyslíku k povrchu kovu a vznikají články s různým ovzdušením (diferenční aerací). V podmínkách omezené konvekce vede takový článek k urychlení korozního anodického povrchu (s omezeným přístupem kyslíku) a k potlačení korozního procesu na povrchu katodickém (ovzdušňovaném). Článek s diferenční aerací je demonstrací tzv. korozního paradoxu¹, neboť v něm koroduje pomaleji železný povrch snadno dostupný pro kyslík, zatímco při rovnoměrné distribuci kyslíku, je korozní rychlost železa přímo úměrná rychlosti jeho přístupu. Vysvětlení korozního paradoxu je založeno na pasivaci ovzdušněného železného povrchu článku, která je vyvolána samovolnou alkalizací povrchového elektrolytu u katody, na níž převládá redukce vzdušného kyslíku nad oxidací kovu.

Velmi častou a učebnicovou demonstrací článku s diferenční aerací je kapkový experiment popsáný Evansem^{2,3}. Do kapky solného roztoku se dostává kyslík ze vzduchu a k povrchu železa má snadnější přístup po okrajích kapky, obtížnější ve středu kapky. Na okraji kapky, kde pak převládá redukce kyslíku, vzniká katodické místo, ve středu kapky je anodické místo, tam je železo anodicky oxidováno za vzniku poměrně dobře rozpustného hydroxidu železnatého, který se dále v objemu kapky oxiduje rozpustným kyslíkem až na rez, precipitující na rozhraní anodického a katodického místa (obr. 1).

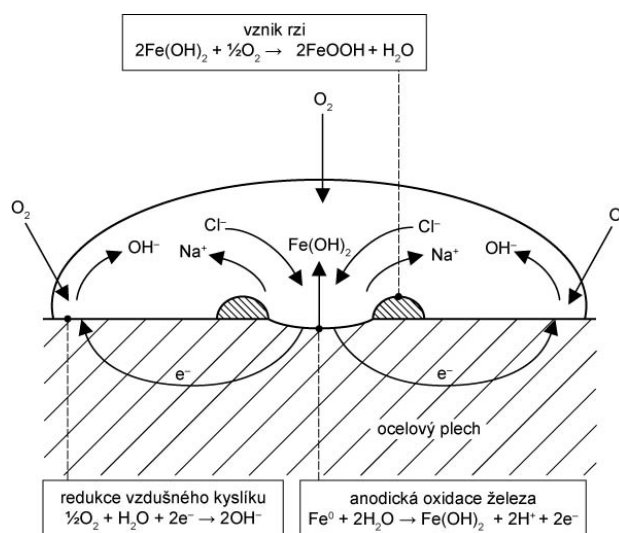
Ke zviditelnění těchto reakcí využil Evans tzv. ferroxylový indikátor, který navrhl již v roce 1908 pro sledová-

ni korozní železa Cushman^{4,5}. Jedná se o solný roztok (NaCl) s indikátorem pH (fenolftaleinem) a indikátorem železnatých iontů (hexakynoželezitanem draselným). Turnbullova modř indikuje anodickou část (vznik železnatých iontů), červené zbarvení indikuje alkalizaci u katodického povrchu.

Při tomto klasickém kapkovém pokusu jsou ale podmínky odlišné od reálného článku s diferenční aerací. To, že indikátor železnatých iontů hexakynoželezitan má na korozní železa v solném roztoku stimulační účinky, si uvědomoval již Evans³ a snažil se tyto nežádoucí účinky potlačit snížením jeho koncentrace na 300 mg l⁻¹. Velmi malý obsah hexakynoželezitanu (8 mg l⁻¹) navrhuje například Wullen-Scholten⁶.

„Imunitu“ (rozuměj nekorozi) železa na katodickém povrchu článku s diferenční aerací (na obvodu kapky) vysvětluje Evans³ vznikem filmu chránících hydratovaných oxidů v prostředí s přebytkem alkálií, aniž by použil jednoznačně termín pasivace.

Alkalizace však není jediná změna ve složení původně neutrálního elektrolytu u katodického povrchu. Přbytek záporného náboje v blízkosti katody je odstraňován migračním odvodem přítomných aniontů, nejčastěji chloridů, které významně stimulují korozní železa. Dochází k tomu především v počátečních fázích změny pH, kdy ještě při migraci u katodického povrchu nekonkurují ostatním aniontům významně anionty hydroxidové. Současně migruje ke katodě například sodný kation a u povrchu vzniká pak roztok hydroxidu sodného bez chloridů a naopak u anody roztok se zvýšenou koncentrací chloridů. Také tyto změny přispívají u železa k poklesu agresivity elektrolytu u katody a k potlačení dílčího anodického děje na katodě pasivací a naopak ke zvýšení agresivity elektrolytu ve středu kapky a k urychlení dílčího anodického děje na anodě.



Obr. 1. Schematické znázornění reakcí v kapce solného roztoku na železném povrchu

Článek s diferenční aerací je příkladem článku, kdy výchozí stav je koroze celého železného povrchu v aktivním stavu, který se vznikem okludovaných roztoků za omezené konvekce změní na článek typu aktivní (střed kapky) – pasivní (obvod kapky) (obr. 1).

Experimentální část

Byla realizována série pokusů s ferroxylovým indikátorem v atmosféře vzduchu s odstupňovaným obsahem hexakynoželezitanu draselného (1000, 100 a 10 mg l⁻¹). Na ocelový omořený plech (15 hm.% HCl, 10 s) bylo naneseno asi 0,3 ml roztoku chloridu sodného (30 g l⁻¹) s obsahem hexakynoželezitanu draselného a fenolftaleinu (0,7 g l⁻¹). Všechny kapkové pokusy byly realizovány bez přidání agaru tak, jak je to při demonstračních pokusech pro jednoduchost časté. Velikost smáčeného povrchu (asi 1 cm²) byla vymezena voskovým pastelem. Kapka roztoku byla nanášena kapilárou na střed, vzhled kapky byl vyfotografován obvykle po 15 min expozice. Dále byly realizovány pokusy s dílčími složkami ferroxylového indikátoru v atmosféře dusíku. V dalších experimentech byl roztok nanášen na povrch kapilárou z okraje budoucí kapky, a také postupně tak, aby vznikla podlouhlá kapka.

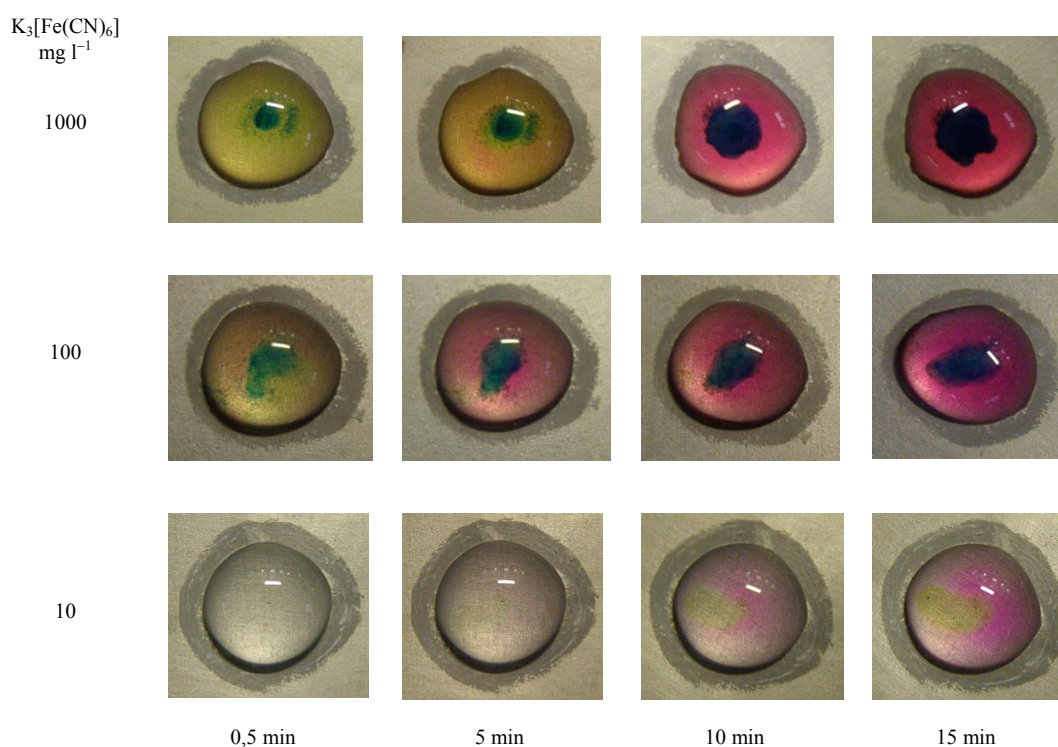
Dále byla realizována série pokusů s námi navrženým novým indikačním systémem⁷, který nemá vedlejší korozně stimulační účinky jako klasický ferroxylový indikátor.

Byl použit vodný roztok 30 g l⁻¹ NaCl s bromthymolovou modří (0,4 g l⁻¹) a přidavkem 2,2'-bipyridylu (0,5 g l⁻¹). Modré zbarvení bromthymolové modří svědčí o alkalizaci, červené zbarvení 2,2'-bipyridylu indikuje přítomnost Fe²⁺ iontů.

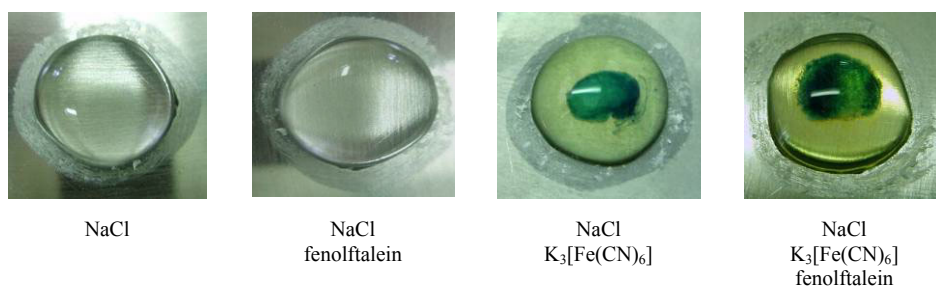
Pro ověření oxidačních účinků jak roztoku s hexakynoželezitanem, tak bipyridylem, byly snímány katodické potenciodynamické křivky (1 mV s⁻¹) na platinové elektrodě při 25 °C v promíchávaném elektrolytu 30 g l⁻¹ NaCl, provzdušňovaném, resp. probublávaném dusíkem.

Výsledky a diskuse

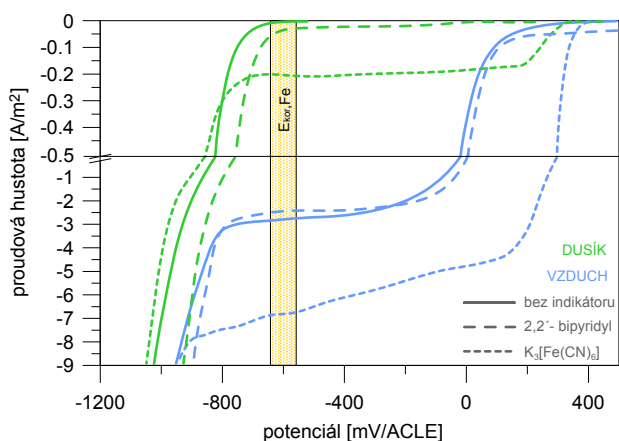
Výsledky kapkových experimentů na vzduchu s ferroxylovým indikátorem při různé koncentraci hexakynoželezitanu jsou uvedeny na obr. 2. S klesající koncentrací K₃[Fe(CN)₆] klesá výraznost odlišení katodické oblasti. Koncentrace 10 mg l⁻¹ K₃[Fe(CN)₆], doporučená van Wullen-Scholtenem⁶, již k názorné demonstraci nestačuje. Ukazuje se, že koncentrace 100 mg l⁻¹ by mohla být dostatečná, i když se většinou při demonstračních pokusech používá vyšší. Z obr. 3 je zřejmé, že za přítomnosti hexakynoželezitanu je indikován vznik železnatých iontů i v atmosféře dusíku, zatímco fenolftaleinem není indikována alkalizace.



Obr. 2. Kapkový experiment po 15 min na uhlíkové oceli, vzduch, 30 g l⁻¹ NaCl, fenolftalein (0,7 g l⁻¹), hexakynoželezitan draselný, roztok nanesen na střed



Obr. 3. Kapkový experiment po 15 min na uhlíkové oceli, dusík, 30 g l^{-1} NaCl, fenolftalein ($0,7 \text{ g l}^{-1}$), hexakynoželezitan draselný (1 g l^{-1}), roztok nanášen na střed



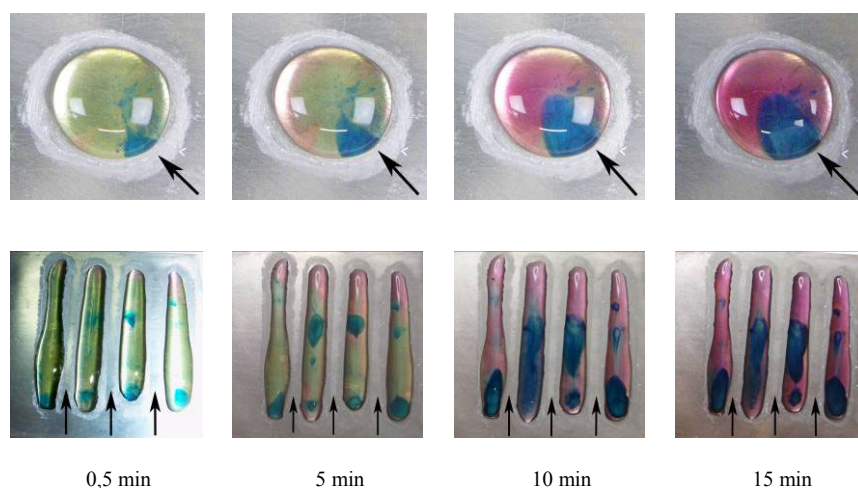
Obr. 4. Vliv indikátorů železných iontů v provzdušněném a dusíkem odvzdušněném roztoku 30 g l^{-1} NaCl, hexakynoželezitan draselný (1 g l^{-1}), 2,2'-bipyridyl ($0,5 \text{ g l}^{-1}$). Voltamogramy (1 mV s^{-1}) měřené na platinové elektrodě při $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Potvrzení oxidačních účinků ferroxylového indikátoru není jen ve vzniku modré anodické stopy a v absenci červené katodické stopy v atmosféře dusíku, ale vyplývá i z potenciodynamických katodických křivek (obr. 4), které potvrzují jak vlastní oxidační účinky hexakynoželezitanu, tak synergický oxidační účinek s kyslíkem.

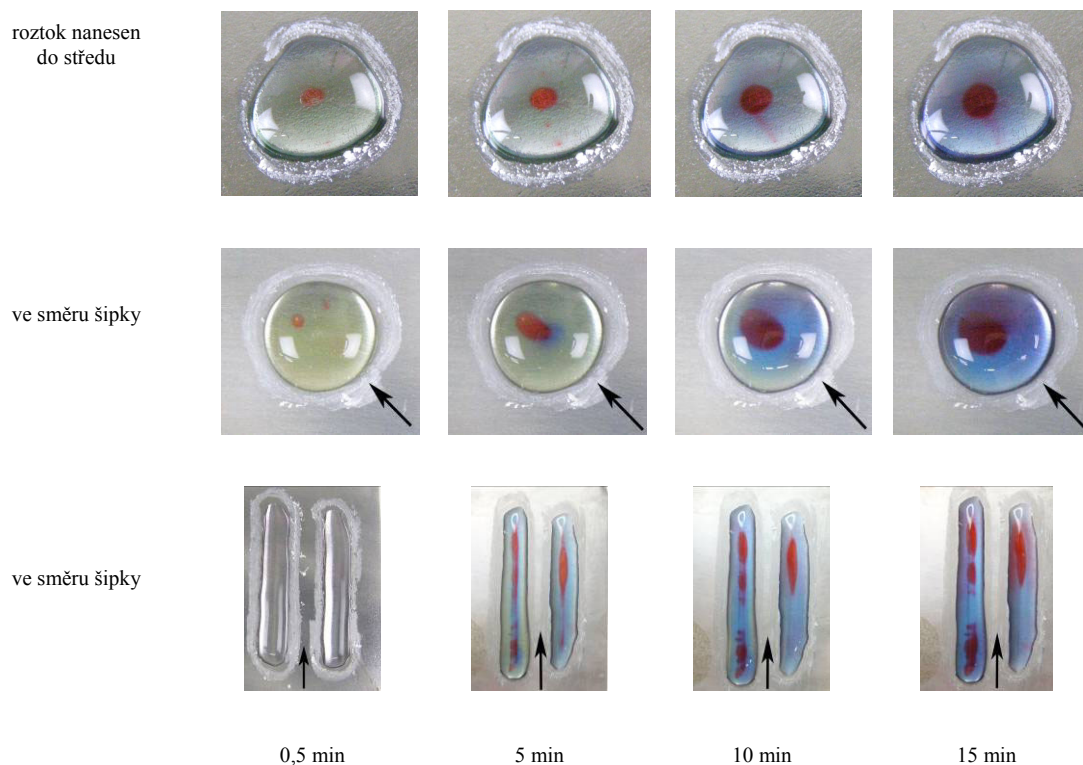
Komplex hexakynoželezitanu s ionty Fe^{2+} (Turnbullova modř) také omezuje hydrolyzu železnatých iontů a tím i okyselování na anodickém místě.

Při kapkovém experimentu s ferroxylovým indikátorem se anodické místo vytvoří přednostně v místě prvního kontaktu roztoku s povrchem kovu, nikoli vždy v centru kapky, kam ovšem bývá roztok nejčastěji nejprve nanášen. Toto zjištění zpochybňuje vliv nesnadného přístupu kyslíku na vznik anodického místa. Pokud je roztok nanášen nejprve na budoucí okraj kapky, vyvine se stabilní anodické místo většinou zde (obr. 5).

V případě ferroxylového indikátoru, kdy je oxidovadlo v celém objemu kapky, hrají zřejmě rozdíly v distri-



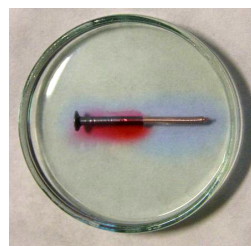
Obr. 5. Kapkový experiment na uhlíkové oceli, vzduch, 30 g l^{-1} NaCl, hexakynoželezitan draselný (1 g l^{-1}), fenolftalein ($0,7 \text{ g l}^{-1}$), roztok nanášen ve směru šipky



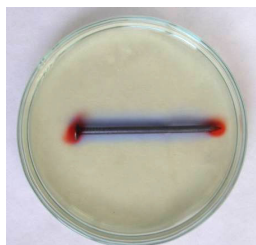
Obr. 6. **Kapkový experiment, uhlíková ocel, vzduch**, $30 \text{ g l}^{-1} \text{ NaCl}$, bromthymolová modř ($0,4 \text{ g l}^{-1}$), 2,2'-bipyridyl ($0,5 \text{ g l}^{-1}$)



Obr. 7. **Kapkový experiment po 15 min, uhlíková ocel, dusík**, $30 \text{ g l}^{-1} \text{ NaCl}$, bromthymolová modř ($0,4 \text{ g l}^{-1}$), 2,2'-bipyridyl ($0,5 \text{ g l}^{-1}$)



Obr. 9. **Zvýraznění katodických a anodických míst vyvolaných bimetalickým článkem na částečně poměděném ocelovém hřebíku**. $30 \text{ g l}^{-1} \text{ NaCl}$, bromthymolová modř, 2,2'-bipyridyl, agar



Obr. 8. **Zvýraznění katodických a anodických míst na ocelovém hřebíku vlivem různého stupně tváření za studena**. $30 \text{ g l}^{-1} \text{ NaCl}$, bromthymolová modř, 2,2'-bipyridyl, agar

buci kyslíku menší roli. U indikátoru 2,2'-bipyridylu, který je bez oxidačního (resp. stimulačního) účinku na korozní děje, se anodické místo naopak vytváří vždy ve středu kapky, nezávisle na místě prvního kontaktu povrchu s roztokem (obr. 6).

V novém indikačním roztoku nedochází, na rozdíl od ferroxylového indikátoru (obr. 5) v atmosféře dusíku k oxidaci železa za vzniku železnatých iontů (obr. 7).

Pokusy s novým indikačním roztokem prokazují jednoznačnější správnost původních představ o vlivu nerovnoměrné distribuce kyslíku na vznik „nekorodující“ (pasivní)

oblasti v místech snadnějšího přístupu kyslíku a vznik anodického místa vždy v centru kapky, a to i v případě, kdy kapka má podlouhlý tvar (obr. 6). Nevýhodou použití 2,2'-bipyridylu pro demonstrační účely je jeho jedovatost.

S novým indikačním systémem lze také, podobně jako s ferroxylovým indikátorem, demonstrovat anodická a katodická místa vzniklá na oceli vlivem rozdílného stupně tváření za studena (obr. 8), nebo vyvolaná bimetalickým článkem (obr. 9).

Výsledky vznikly za finanční podpory Grantové agentury České republiky v rámci řešení projektu 106/07/1038 a za podpory MŠMT ČR při řešení výzkumného záměru MSM 604 613 73 02.

LITERATURA

1. Evans U. R.: Chem. Metall. Eng. 30, 949 (1924).
2. Evans U. R.: J. Soc. Chem. Ind. 43, 315T (1924).
3. Evans U. R.: *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, str. 269. Edward Arnold, London 1946.
4. Cushman A. S.: Trans. Am. Electrochem. Soc. 12, 403 (1908).
5. Cushman A. S., Gardner H. A.: *Corrosion and Preservation of Iron and Steel*, McGraw-Hill, New York 1910.

6. van Wullen-Scholten W.: Korros. Metallschutz 5, 62 (1929).

7. Novák P., Kouřil M., Msallamová Š, Hron T., Hruška J.: *Proc. 17th International Corrosion Congress*, paper 3747, Las Vegas, October 6.-10. 2008, NACE Houston 2008.

P. Novák, T. Hron, Š. Msallamová, and M. Kouřil
(*Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology Prague, Prague*): **A New Indication System for Demonstration of a Corrosion Differential Aeration Cell**

A new indication system was designed to demonstrate a differential aeration cell on iron in a drop experiment in NaCl solution (30 g l^{-1}). Bromothymol blue (0.4 g l^{-1}) and 2,2'-bipyridyl (0.5 g l^{-1}) were used for the indication of elevated alkalinity and ferrous ions, respectively. The new indication system has no corrosion stimulating effects as the traditional ferroxyle indicator (hexacyanoferrite + phenolphthalein) and indicates more reliably formation of anodic and cathodic zones in dependence on the surface accessibility for air oxygen. The new indication system can fully replace the ferroxyle indicator for demonstrations of other types of corrosion cells as well.