

Informace k praktickému cvičení na Stanovišti 3

Meziuniverzitní laboratoř pro „*in situ*“ výuku transportních procesů v reálném horninovém prostředí

Vypracoval: Ing. Milan Kouřil, Ph.D.



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

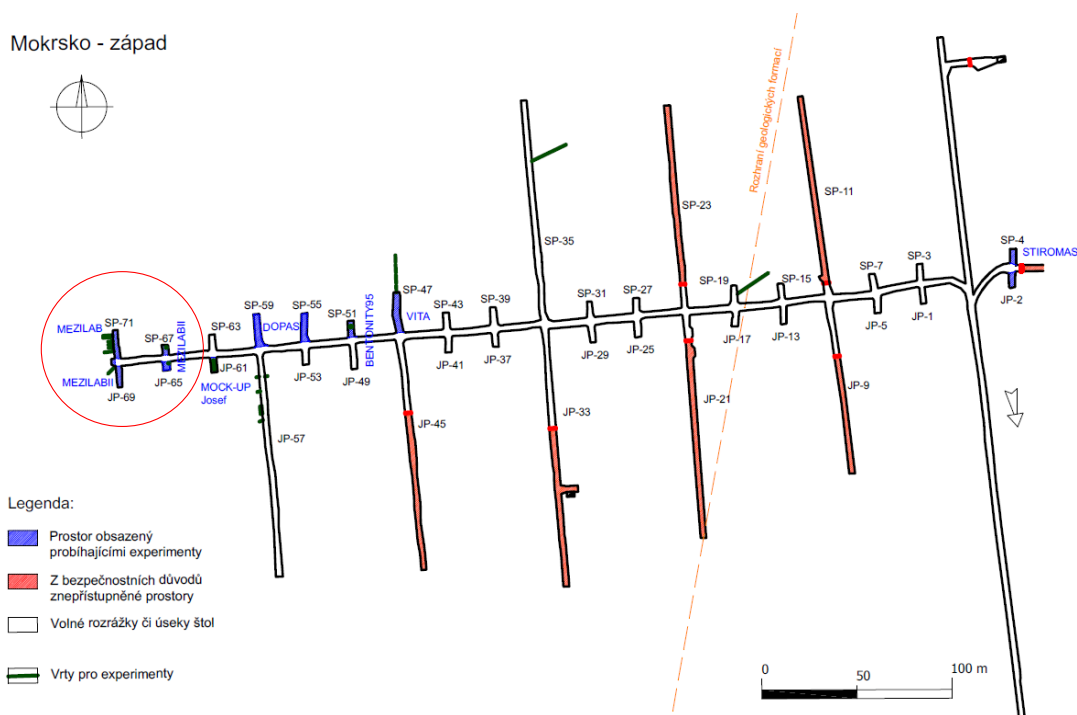
2014

Obsah

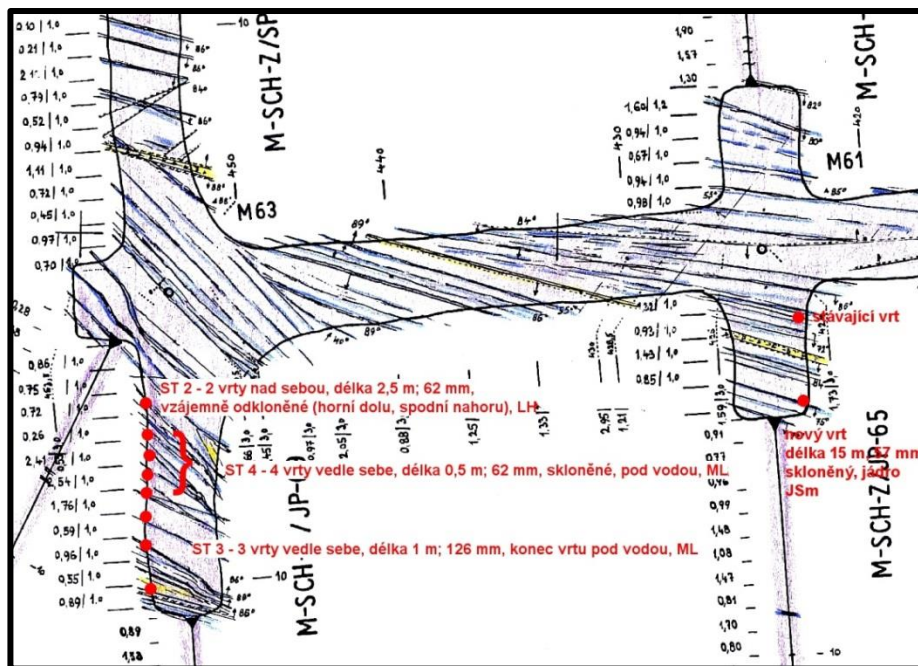
1	ÚVOD	2
2	TEORIE	4
2.1	OBEČNÁ TEORIE	4
2.2	UKLÁDACÍ OBALOVÝ SOUBOR	5
2.3	REZISTOMETRICKÁ METODA	5
3	CÍL PRÁCE	6
4	POSTUP PRÁCE	7
4.1	ZÁZNAM TEPLoty	7
4.2	ZÁZNAM ÚBYTKU TLOUŠŤKY ČIDLA	8
5	VYHODNOCENÍ	8
5.1	VYHODNOCENÍ ZÁZNAMU TEPLoty	8
5.2	VYHODNOCENÍ ZÁZNAMU ÚBYTKU TLOUŠŤKY ČIDLA	8
6	VÝSTUP PRÁCE	9

1 Úvod

Stanoviště 3 projektu „Meziuniverzitní laboratoř pro „in situ“ (výuku transportních procesů v reálném horninovém prostředí“ (MEZILABII) slouží pro realizaci praktického cvičení zaměřeného na stanovení korozní rychlosti uhlíkové oceli v prostředí bentonitu v závislosti na teplotě. Ve vrtech ST 3_V1 až V3 byly umístěny rezistometrické korozní sondy. Skládají se z rezistometrického čidla, které je schopné změnou svého elektrického odporu detekovat svůj korozní úbytek, a topné soustavy, která udržuje povrchovou teplotu rezistometrického čidla na požadované hodnotě. Celá rezistometrická sonda je obložena lisovaným bentonitem. Voda pronikající skalním masivem postupně sytí bentonit a vytváří korozní prostředí pro rezistometrické čidlo. To je vyrobeno z uhlíkové oceli, tedy z jednoho z kandidátních materiálů pro výrobu vnějšího obalu ukládacího obalového souboru pro hlubinné úložiště radioaktivního obalu.



Obr. 1 - Mapa oblasti Mokrsko-západ podzemní laboratoře Josef s vyznačením rozrážek určených pro projekt MEZILABII



Obr. 2 Důlní mapa s vyznačením testovacích vrtů

2 Teorie

2.1 Obecná teorie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Korozi kovů významně ovlivňuje oxidační schopnost a pH prostředí. Pro odhad náchylnosti kovu ke korozi ve vodném elektrolytu slouží na základě termodynamických dat zkonstruované dia-

gramy potenciál-pH vyznačující, který reakční produkt je za daných podmínek termodynamicky stabilní. Prakticky velmi významná je oblast pH, v níž je nezávisle na oxidační schopnosti prostředí termodynamicky stabilní nerozpustný korozní oxidický produkt (oblast pasivity).

2.2 Ukládací obalový soubor

Uhlíková ocel je jedním z kandidátních materiálů pro výrobu vnějšího obalu kontejneru pro trvalé ukládání radioaktivního odpadu. Výhoda uhlíkové oceli spočívá v rovnoměrném korozním úbytku a tedy relativně snadné předpověditelnosti životnosti obalu. Korozní rychlost však nebývá v čase konstantní. V případě uhlíkové oceli lze očekávat pokles korozní rychlosti v čase zejména v důsledku ztráty kyslíku v okolním prostředí, jakožto dominantního oxidačního činidla. Po jeho zkonsumování je jediným možným oxidačním činidlem voda, jejíž redukce vede ke vzniku vodíku. Korozní rychlost klesá také z důvodu tvorby vrstvy korozních produktů s ochrannými vlastnostmi a nasycení korozního prostředí rozpustnými korozními produkty. Odhad životnosti obalu z experimentálně zjištěných hodnot korozní rychlosti po příliš krátké době expozice může vést ke zbytečnému nadhodnocení korozní rychlosti a následně ekonomickým ztrátám vyvolaným požadavkem odolnějšího a dražšího materiálu. Při realizaci korozních experimentů je tedy nezbytné docílit v co nejkratším čase ustálených korozních podmínek a možnost vyloučit z celkového korozního úbytku počáteční fázi s vysokou korozní rychlostí. Ideální je sledovat závislost korozního úbytku v čase.

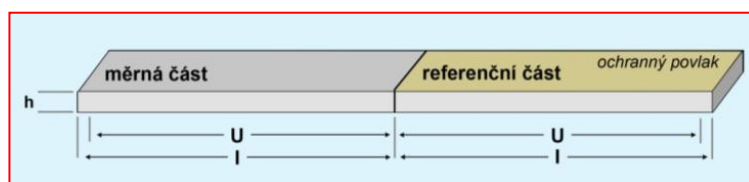
Korozním prostředím vnějšího obalu je bentonit, který po nasycení vodou procházející skalním masivem těsně přilehne ke kovovému povrchu. Ve fázi po uzavření úložiště lze předpokládat zvýšený obsah kyslíku v atmosféře suchého bentonitu a tedy i v pronikající vodě. Obsah kyslíku v elektrolytu bude snižován oxidací složek bentonitu, oxidací železa v oceli a s rostoucí teplotou jeho rozpustnost klesá. Teplota korozního prostředí na povrchu vnějšího obalu bude dána tepelným výkonem kontejneru a tepelným tokem od kontejneru. Předpokládá se, že teplota se bude pohybovat maximálně na úrovni 90 °C.

2.3 Rezistometrická metoda

Rezistometrická metoda a rezistometrická čidla pracují na principu změny elektrického odporu vodiče v závislosti na změně plochy jeho průřezu:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} = \rho \cdot \frac{l}{h \cdot \check{s}}$$

Rezistometrické čidlo bývá tvořeno kovovou stoupou tenkou (h) relativně k její šířce (\check{s}) a zejména délce (l). Korozí této stopy se téměř nemění šířka (\check{s}) a zcela beze změny zůstává délka (l). Změnu tloušťky a tedy korozní úbytek by tak bylo možné vypočítat jen ze dvou rozdílných hodnot elektrického odporu. Ten se však mění i s měnící se teplotou, proto bývá součástí čidla tzv. referenční část, která je geometricky totožná s měrnou částí, je však od korozního prostředí oddělena a její elektrický odpor se mění pouze s teplotou, nikoli korozí (Obr. 3).



Obr. 3 Schema rezistometrického čidla

Korozní úbytek mezi dvěma v čase posunutými měřeními určí na základě znalosti počáteční tloušťky kovové stopy (h_0), počáteční hodnotě el. odporu měrné části ($R_{M,0}$), počáteční hodnotě el. odporu referenční části ($R_{R,0}$), aktuální hodnotě el. odporu měrné části (R_M) a aktuální hodnotě el. odporu referenční části (R_R):

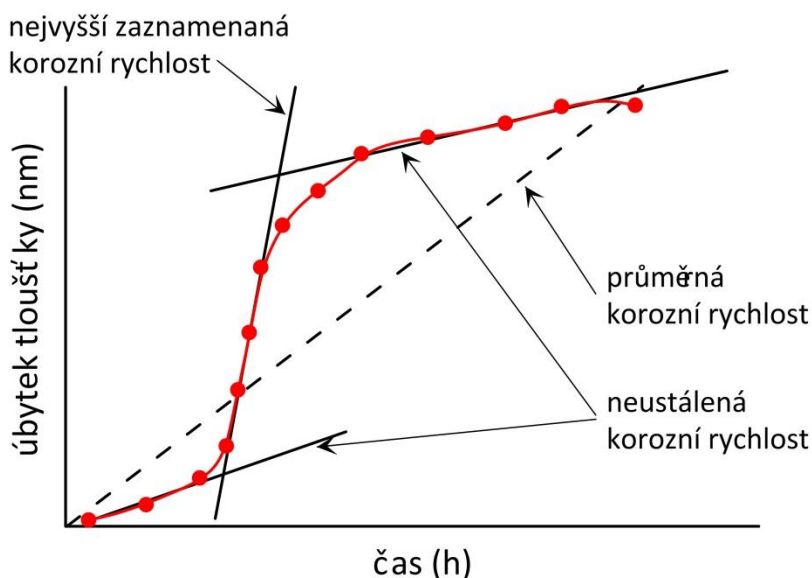
$$\Delta h = h_0 \cdot \left(1 - \frac{R_R}{R_M} \cdot \frac{R_{M,0}}{R_{R,0}} \right)$$

Korozní rychlost je pak jednoduše úbytek tloušťky realizovaný za danou dobu expozice (t):

$$v_k = \frac{\Delta h}{t}$$

Korozní rychlost se následně obvykle převádí na údaj v jednotkách milimetry nebo mikrometry za rok ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$, $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$).

Korozní rychlost bývá také často vyhodnocována jako směrnice přímky regrese zvolené části záznamu úbytku tloušťky v čase (Obr. 4):



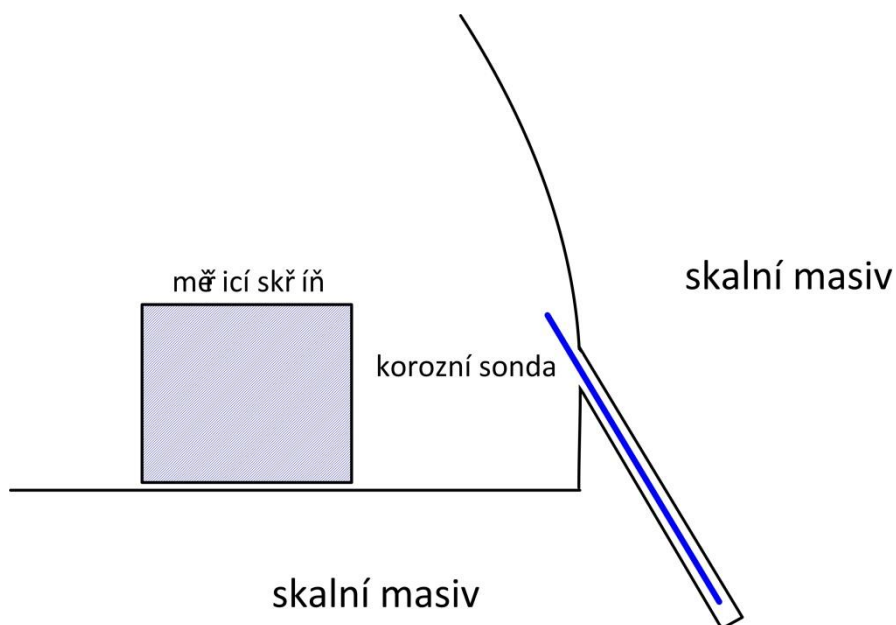
Obr. 4 Vyhodnocení záznamu úbytku tloušťky kovu v čase

3 Cíl práce

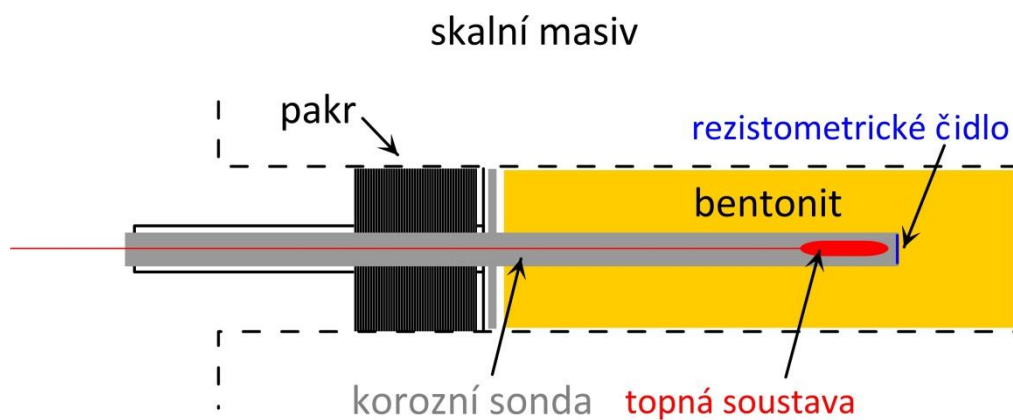
Cílem práce je určit prostřednictvím rezistometrického čidla průměrnou korozní rychlost uhlíkové oceli v posledním týdnu a určit průměrnou korozní rychlost uhlíkové oceli za celou dobu expozice pro všechny tři instalované sondy. Dále vyhodnotit časovou závislost korozní rychlosti s použitím všech hodnot průměrných týdenních korozních rychlostí. Dalším cílem je ze získaných hodnot průměrných korozních rychlostí uhlíkové oceli v posledním týdnu expozice při třech různých teplotách posoudit platnost Arrheniova vztahu, případně určit aktivační energii.

4 Postup práce

Rezistometrické sondy jsou zabudovány ve vrtu a jsou dlouhodobě v provozu (Obr. 5, Obr. 6). Sonda ST 3_V1 je udržována při konstantní teplotě 90 °C a sonda ST 3_V2 při 40 °C. Sonda ST 3_V3 mění svoji teplotu v závislosti na teplotě okolí. Měřicí ústředna a záznamníky trvale zaznamenávají sledované parametry.



Obr. 5 Pozice vrtu se skalním masivu



Obr. 6 Schema rezistometrické sondy

4.1 Záznam teploty

Měrná ústředna Agilent 34970A umístěná v měřicí skříni zobrazuje na displeji teplotu měřenou na jedno ze tří kanálů. Poslední číslo trojčíslí v pravé části displeje odpovídá pořadovému číslu sondy. Stiskem tlačítka MON a otáčením otočného tlačítka zvolte postupně jednotlivé kanály, odečtěte a zapište aktuální teplotu. Poté opět stiskněte tlačítko MON.

Pomocí RS232 portu připojte ústřednu Agilent k počítači a prostřednictvím softwaru Agilent a podle instrukcí vedoucího práce uložte časový záznam teploty do k tomu určené složky v počítači. Podle instrukcí vedoucího práce znovu spusťte záznam teploty ve zvolených časových intervalech.



Obr. 7 Ovládací panel ústředny Agilent 34970A

4.2 Záznam úbytku tloušťky čidla

Všechny tři rezistometrické sondy jsou připojeny k záznamníku Metricorr ACD – 03. Číslo kanálu záznamníku odpovídá pořadovému číslu sondy. Pomocí RS232 portu připojte záznamník k počítači a prostřednictvím softwaru ACD-03 stáhněte naměřená data do počítače. Podle instrukcí vedoucího práce uložte data do k tomu určené složky v počítači. Softwarovým tlačítkem STOP záznam ukončete a následně opět spusťte tlačítkem START.



Obr. 8 Záznamník Metricorr ACD – 03

5 Vyhodnocení

Rezistometrické sondy jsou zabudovány ve vrtu a jsou dlouhodobě v provozu. Sonda ST 3_V1 je udržována při konstantní teplotě 90 °C a sonda ST 3_V2 při 40 °C. Sonda ST 3_V3 mění svoji teplotu v závislosti na teplotě okolí. Měřicí ústředna a záznamníky trvale zaznamenávají sledované parametry.

5.1 Vyhodnocení záznamu teploty

Z uloženého souboru záznamu teploty vytvořte časovou závislost pro každou sondu. Určete střední hodnotu teploty pro každou sondu za poslední týden expozice. Data spojte s předchozími záznamy a vytvořte celkovou časovou závislost teploty. Určete střední hodnotu teploty pro každou sondu od začátku expozice.

5.2 Vyhodnocení záznamu úbytku tloušťky čidla

Z uložených souborů záznamu zbytkové tloušťky rezistometrického čidla vytvořte časovou závislost úbytku tloušťky čidla pro každou sondu. Sestrojte graf závislosti úbytku tloušťky v nanometrech na čase v hodinách. Lineární regresí určete koroziční rychlost v nm za hodinu v posledním týdnu

záznamu. Takto zjištěnou korozní rychlost v $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$ převedte na korozní rychlost v jednotkách mikrometry za rok ($\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$) a запиšte do tabulky. Zlogaritmované hodnoty korozních rychlostí za poslední týden vyneste do grafu v závislosti na převrácené hodnotě teploty ($1/T$). Z tvaru závislosti posuďte platnost Arrheniova vztahu. V případě lineární závislosti $\log v_k$ vs. $1/T$ určete aktivační energii korozního děje.

Záznam úbytku tloušťky jednotlivých sond v čase spojte s předchozími daty a z tvaru celkového grafu komentujte kvalitativně závislost korozní rychlosti na čase. Vámi zjištěný údaj korozní rychlosti v posledním týdnu expozice doplňte do grafu závislosti korozní rychlosti na čase vytvořeného z předchozích dat.

Z celkového korozního úbytku a celkové doby expozice určete průměrnou korozní rychlost každého čidla a opět posuďte platnost Arrheniova vztahu, případně určete aktivační energii.

6 Výstup práce

Výstupem práce je stručný protokol, který obsahuje:

- stručný popis postupu práce;
- tabulky s výsledky;
- grafy $\log v_k$ vs. $1/T$;
- stručné hodnocení časové a teplotní závislosti;
- stechiometrickou rovnici vyjadřující sledovaný korozní děj.