ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

NR 12 CHEMIA Z. 2 1957

Stefan Pawlikowski, Iwo Pollo, Jerzy Węgiel

Katedra Technologii Chemicznej Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego

Azotniak jako czynnik opóźniający proces korozji żelaza w roztworach wodnych

Streszczenie. Stwierdzono doświadczalnie opóźniające działanie azotniaku na proces korozji stali, szczególnie w warunkach zbliżonych do korozji ziemnej. Doświadczenia nad korozją prowadzono zarówno metodą wagową, jak i sposobem pomiaru potencjału.

Wysunięto przypuszczenie, że stwierdzone własności są związane z powoli przebiegającą hydrolizą cyjanamidu wapniowego, która powoduje długotrwałą alkalizację środowiska.

Wskazano na celowość stosowania dodatku azotniaku do pokryć bitumicznych elementów stalowych, umieszczonych w ziemi.

Wstęp

Pomimo znacznych sukcesów, jakie w ostatnich dwóch dziesiątkach lat przyniosły elektrochemiczne metody ochrony rurociągów przed korozją ziemną [1], [2], [3], problem należytej izolacji nie stracił nadal nic na swej ważności, przeciwnie, powłoki bitumiczne stanowią w dalszym ciągu na całym świecie główną ochronę, często jeszcze niedostateczną.

Szczególnie u nas, gdy ilość kilometrów układanych rurociągów rośnie z roku na rok, a ochronie katodowej poddany jest zaledwie krótki odcinek jednego z gazociągów śląskich, zagadnienie wzmocnienia działania powłok izolacyjnych ma poważne znaczenie.

Należy zwrócić przy tym uwagę, że dobrze przygotowana izolacja obniża koszty eksploatacji ochrony elektrochemicznej.

Z inicjatywy Instytutu Naftowego w Krakowie podjęto w laboratorium Katedry Technologii Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach kilka prac, które miały na celu skonkretyzowanie pewnych praktycznych metod lepszej niż dotąd ochrony rurociągów przed korozją. Prace te i studia były częściowo już opublikowane [4], [5], [6]. Podczas doświadczeń z zastosowaniem szeregu soli nieorganicznych w roztworach wodnych zauważono, że techniczny cyjanamid („cyjanoamidek") wapniowy (nawóz sztuczny znany pod nazwą

„azotniak") wykazuje we większych stężeniach wyraźne działanie jako czynnik opóźniający postęp korozji [4]. W związku z tym podjęto bardziej szczegółowe doświadczenia, które częściowo wchodzą w treść niniejszej publikacji.

Wpływ azotniaku opóźniający działanie korozyjne roztworów wodnych niektórych soli został wykazany uprzednio. Dalsze prace podjęto używając jako próbnych ośrodków agresywnych roztworów takich soli, które najprawdopodobniej są głównymi przyczynami korozji ziemnej. Użyto również wyciągu wodnego z torfu kwaśnego (tzw. wysokiego), aby jeszcze wyraźniej móc uchwycić wpływ cyjanamidu wapniowego na zahamowanie korozji przebiegającej pod wpływem typowych elektrolitów gleby.

Metodyka pracy

Doświadczalne ujęcie bezwzględnej szybkości korozji jest praktycznie możliwie tylko przy zastosowaniu metody wagowej. W tym celu przygotowane próbki (w danym przypadku z miękkiej stali) poddaje się przez określony czas działaniu ośrodka korodującego, a następnie po odmyciu z rdzy za pomocą kwasu siarkowego zawierającego jako dodatek pewną ilość inhibitora katodowego (powierzchniowo czynny związek organiczny) waży się je [7]. Doświadczenia takie są żmudne i zużywają bardzo wiele czasu w warunkach laboratoryjnych, zupełnie nie można ich zastosować w warunkach ruchowych, szczególnie gdy chodzi o pomiar korozji większych obiektów w terenie. Mając to więc na uwadze w toku doświadczeń tylko część pomiarów przeprowadzono przy zastosowaniu metody wagowej. W większości przypadków zadowolono się pomiarem potencjałów próbek stalowych umieszczonych w ośrodku agresywnym z dodatkiem azotniaku lub bez niego, względem nasyconej elektrody kalomelowej. (Dane w tabelach są przeliczone na wartość potencjału w odniesieniu do normalnej elektrody wodorowej). Metoda ta nie daje wprawdzie bezwzględnych wartości określających szybkość postępu korozji, umożliwia jednak łatwą ocenę stanu powierzchni z punktu widzenia jej reaktywności, a zatem skłonności do korozji [8]. Dla próbek żelaza Kistiakowski podaje orientacyjne dane, na podstawie których można się zorientować, w jakim stopniu powierzchnię chronionego przed korozją obiektu można uznać za spasywowaną [9]. Dane te zawiera tablica 1.

Do wszystkich doświadczeń i prób opisanych w niniejszej pracy użyto takich samych próbek stalowych, długości 25 mm przy oznaczeniach wagowych i 150 mm przy pomiarach potencjału, wyciętych z drutu

o średnicy 5 mm. Przeciętny skład chemiczny materiału był następujący:

Fe	99,17%,
C	0,3%,
Mn	0,4%,
Si	0,03%,
S	0,09%,
P	0,01%.

Pomiar potencjału elektrod żelaznych w ośrodku agresywnym uwidacznia rysunek 1. Wykonane za pomocą woltomierza lampowego pomiary napięcia sprawdzono metodą kompensacyjną.

Tablica 1

Stan	Charakter powierzchni	Proces	Potencjał V
Nadaktywny	Polaryzująca sie katodowo w roztworach alkalicznych	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	od —0,9 do 0,5
Aktywny	Czysta	$Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2e$	od —0,5 do —0,4
Subaktywny (w rozcieńczonym H_2SO_4)	Powłoka tlenkowa z wielkimi porami (rdzewienie)	Prądy lokalne	od —0,4 do —0,2
Subpasywny	Powłoka tlenkowa z małymi porami (rdzewienie)	Prądy lokalne	od — 0,2 do + 0,2
Pasywny	Szczelna powłoka tlenkowa	—	od + 0,2 do + 0,9

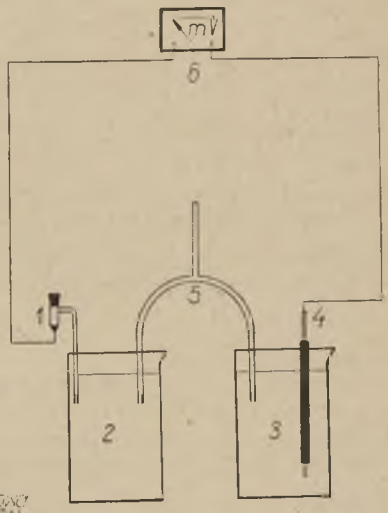
Środkową część elektrody izolowano starannie za pomocą asfaltu i taśmy „Denso" w celu zapobieżenia wzmożonej korozji na granicy faz roztwór-powietrze, wskutek pracy korozyjnego ogniwa koncentracyjno-tlenowego. Połączenia z porównawczą elektrodą kalomelową dokonywano za pośrednictwem klucza elektrolitycznego wypełnionego roztworem czynnika agresywnego oraz dodatkowego naczynia zawierającego nasycony roztwór chlorku potasowego. W ten sposób starano się zapobiegać ubocznym wpływom, jakie mogły wykazać przedyfundowane ilości chlorku potasowego do roztworu badanego ośrodka agresywnego.

Część doświadczalna

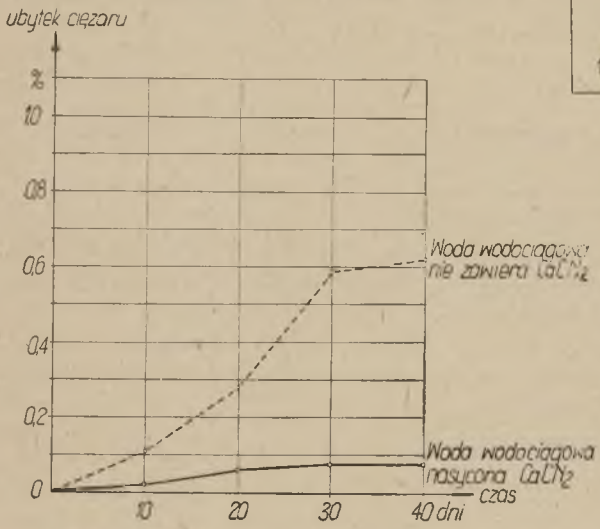
Wykonano serię odtwarzalnych pomiarów prędkości korozji w następujących ośrodkach korodujących:

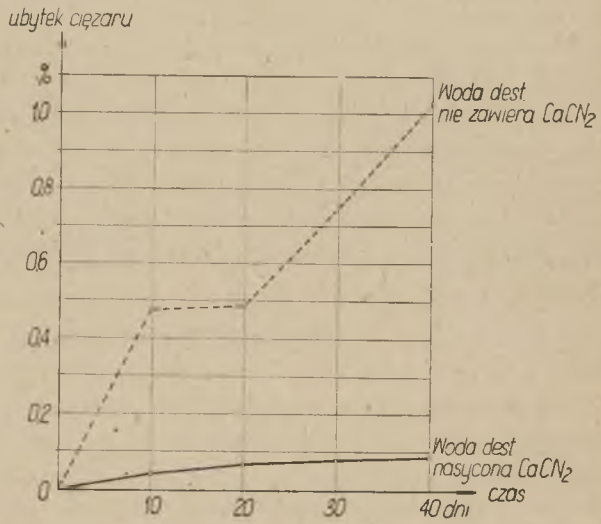
1) woda destylowana,
2) woda wodociągowa,

Rys. 1. Schemat układu pomiarowego: *1* — elektroda kalomelowa, 2 — naczynie z nasyconym roztworem KCl, *3* — naczynie z roztworem korodującym. *4* — próbka stali, *5* — klucz elektrolityczny, *6* — przyrząd pomiarowy (woltomierz lampowy bądź urządzenie kompensacyjne)



Rys. 2. Wpływ cyjanamidu wapniowego na korozję stali w wodzie wodociągowej





Rys. 3. Wpływ cyjanamidu wapniowego na korozję stali w wodzie destylowanej

3) 0,1 m roztwór chlorku wapniowego,
4) nasycony wodny roztwór siarczanu wapniowego,
5) nasycony wodny roztwór wodorotlenku wapniowego.

Na wykresach ujęto zarówno zależność procentowego ubytku ciężaru próbek od czasu (rys. 2—6), jak również tę samą zależność wyrażoną ubytkiem ciężaru przypadającym na 1 m^2 powierzchni próbki w ciągu 1 godziny, średnio z okresu 10-dniowego (rys. 7—11). W obu przypadkach zamieszczono na wspólnym wykresie wyniki pomiarów wraz z wynikami uzyskanymi, gdy roztwór zawierał dodatkowo cyjanamid wapniowy. Dane liczbowe przytoczono w tablicach 2—11.

Tablica 2

Przebieg korozji żelaza w wodzie wodociągowej

Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m² godz		Uwagi
				średnio od początku pomiarów	średnio w okresie między pomiarami	
10	6,2346	0,0070	0,11	0,07	0,07	Korozja na całej powierzchni. Na dnie naczynia cienka warstewka rdzy
20	6,4708	0,0183	0,28	0,09	0,11	Na próbce około 3 mm warstwa równomierna rdzy. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości 2 mm
30	6,4225	0,0379	0,59	0,12	0,20	Roztwór klarowny. Próbka pokryta płatami ścieralnej żółtej rdzy. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości około 4 mm
40	7,0959	0,0438	0,62	0,11	0,06	Na próbce nierównomierna warstwa ścieralnej rdzy. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości około 4 mm

Wszystkie powyższe pomiary, w przypadku dodania cyjanamidu wapniowego — przeprowadzano w roztworze nasyconym tym związkiem. Przy stosowaniu dodatku 1 g azotniaku na 10 ml roztworu uzyskiwano trwały osad zapewniający nasycenie roztworu cyjanamidem wapniowym przez cały czas doświadczenia [1].

[1] Doświadczenia wykonane zostały przy współpracy mgry inż. Anny Zarzyckiej-Patzek oraz mgra inż. Stefana Pleśniaka.

Tablica 3

Przebieg korozji żelaza w wodzie wodociągowej nasyconej technicznym cyjanamidem wapniowym

Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m² godz.		Uwagi
				średnio od początku pomiarów	średnio w okresie między pomiarami	
10	6,8231	0,0017	0,025	0,017	0,017	Na próbce ledwo dostrzegalny nalot rdzy
20	7,1339	0,0040	0,056	0,020	0,023	Na próbce ledwo dostrzegalny nalot rdzy
30	6,7751	0,0050	0,074	0,017	0,010	Na jednej ścianie próbki plamka rdzy
40	6,5860	0,0050	0,076	0,012	0,000	Brak widocznych śladów rdzy

Tablica 4

Przebieg korozji żelaza w wodzie destylowanej

Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m² godz		Uwagi
				średnio od początku pomiarów	średnio w okresie między pomiarami	
10	7,0800	0,0342	0,48	0,34	0,34	Na całej powierzchni silna korozja. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości około 4 mm
20	7,2421	0,0350	0,49	0,17	0,01	Na całej powierzchni silne korozje. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości około 4 mm
30	7,1174	0,0538	0,75	0,178	0,188	Nierównomierna gruba warstwa jasnej rdzy. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości 5 mm
40	7,3859	0,0759	1,03	0,19	0,211	Próbka pokryta płatami dość silnie przylegającej rdzy. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości około 5 mm

Tablica 5

Przebieg korozji żelaza w wodzie destylowanej nasyconej technicznym cyjanamidem wapniowym

Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m² godz		Uwagi
				średnio od początku pomiarów	średnio w okresie między pomiarami	
10	6,3381	0,0030	0,047	0,03	0,03	Bez widocznych śladów rdzy
20	7,0100	0,0050	0,071	0,025	0,01	
30	6,3762	0,0053	0,083	0,027	0,003	
40	6,3435	0,0055	0,087	0,014	0,002	

Tablica 6

Przebieg korozji żelaza w nasyconym roztworze $CaSO_4$

Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m²/godz.		Uwagi
				średnio od początku pomiarów	średnio w okresie między pomiarami	
10	6,7300	0,0212	0,32	0,21	0,21	Na próbce i dnie naczynia gruba warstwa rdzy
20	6,3501	0,0296	0,47	0,15	0,084	
30	6,5931	0,0418	0,63	0,14	0,12	
40	7,0433	0,0532	0,76	0,13	0,11	

Tablica 7

Przebieg korozji żelaza w nasyconym roztworze $CaSO_4$ nasyconym technicznym cyjanamidem wapniowym

Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m² godz.		Uwagi
				średnio od początku pomiarów	średnio w okresie między pomiarami	
10	6,6925	0,0035	0,052	0,035	0,035	Bez widocznych śladów rdzy
20	6,3140	0,0040	0,063	0,02	0,005	
30	6,7200	0,0046	0,068	0,015	0,003	
40	6,6989	0,0060	0,090	0,015	0,014	Próbka pokryta lekkim nalotem $CaCN_2$, posiada na swej powierzchni 2 plamki rdzy wielkości główki szpilki

Tablica 8

Przebieg korozji żelaza w 0,1 m roztworze $CaCl_2$

Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m² godz.		Uwagi
				średnio od początku pomiarów	średnio w okresie między pomiarami	
10	6,2176	0,0219	0,35	0,22	0,22	Cała próbka pokryta rdzą. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości około 3 mm
20	6,9802	0,0362	0,52	0,18	0,14	Próbka pokryta plamami rdzy. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości około 5 mm
30	7,5800	0,0400	0,53	0,13	0,04	
40	6,4633	0,0520	0,81	0,13	0,12	

Tablica 9

Przebieg korozji żelaza w 0,1 m $CaCl_2$ nasyconym technicznym cyjanamidem wapniowym

Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m² godz.		Uwagi
				średnio od początku pomiarów	średnio w okresie między pomiarami	
10	6,2070	0,0021	0,034	0,02	0,02	Bez widocznych śladów rdzy
20	7,0683	0,0063	0,089	0,03	0,04	
30	6,0200	0,0057	0,095	0,02	0,003	
40	6,5294	1,0063	0,096	0,017	0,001	Na powierzchni próbki dwie małe plamki rdzy

Tablica 10

Przebieg korozji żelaza w nasyconym roztworze $Ca(OH)_2$

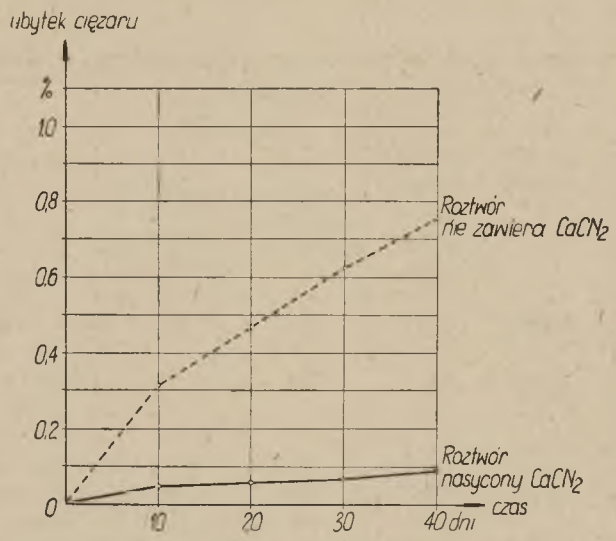
Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m² godz.		Uwagi
				średnio od początku pomiarów	średnio w okresie między pomiarami	
10	6,6003	0,0078	0,12	0,08	0,08	Bez widocznych śladów rdzy
20	6,5735	0,0135	0,21	0,07	0,06	Rdza z jednej strony próbki; na dnie naczynia warstwa rdzy grubości około 2 mm
30	6,7700	0,0247	0,36	0,083	0,11	Próbka pokryta nierównomierną cienką warstwą rdzy. Na dnie naczynia warstwa rdzy grubości około 2 mm

Tablica 11

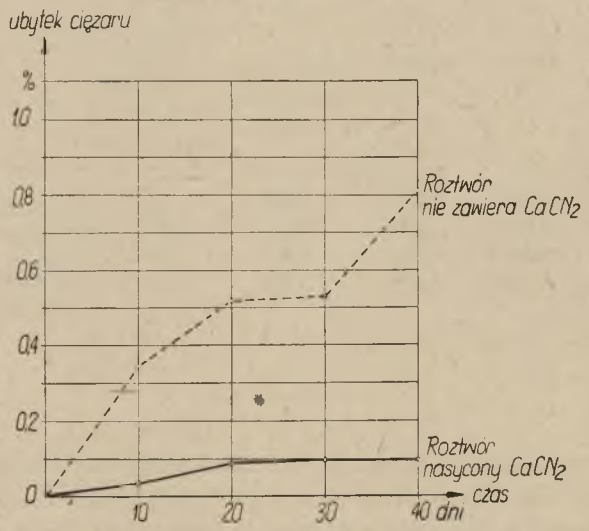
Przebieg korozji żelaza w nasyconym roztworze $Ca(OH)_2$ nasyconym technicznym cyjanamidem wapniowym

Czas dni	Pierwotny ciężar próbki g	Ubytek ciężaru g	Ubytek ciężaru w %	Szybkość korozji w g/m² godz.		Uwagi
				średnio od początku pomiar.	średnio w okresie między pomiarami	
10	6,1236	0,0007	0,011	0,007	0,007	Bez widocznych śladów rdzy
20	6,7582	0,0024	0,036	0,012	0,017	
30	5,9000	0,0030	0,051	0,010	0,006	
40	6,6083	0,0049	0,074	0,012	0,019	Próbka pokryta białym nalotem

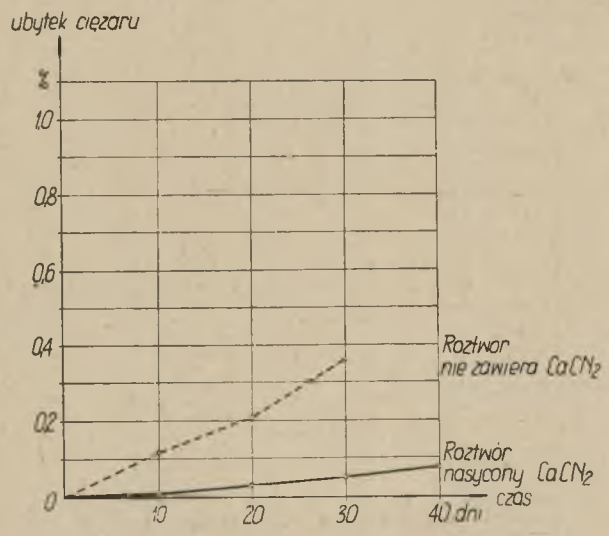
Pomiary potencjału rozpoczęto od obserwacji zachowania się elektrody żelaznej w roztworze zawierającym 4% cyjanamidu wapniowego. Zależność wielkości potencjału od czasu przebywania w roztworze dwóch równolegle badanych próbek podaje tablica 12 i wykres na rysunku 12.



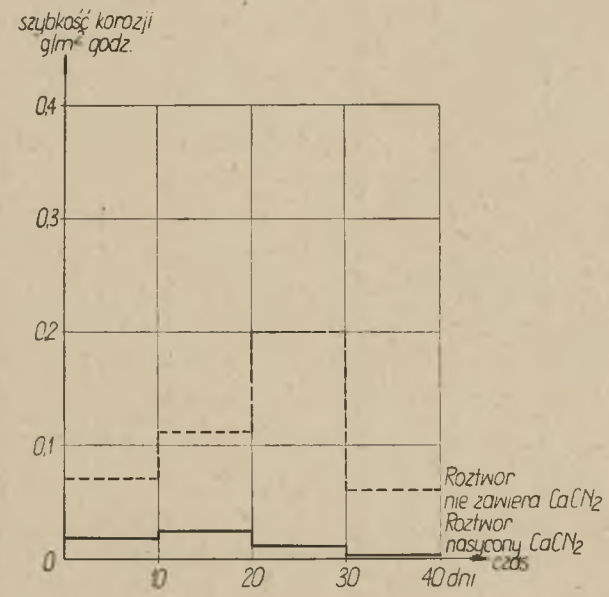
Rys. 4. Wpływ cyjanamidu wapniowego na korozję stali w nasyconym roztworze wodnym $CaSO_4$



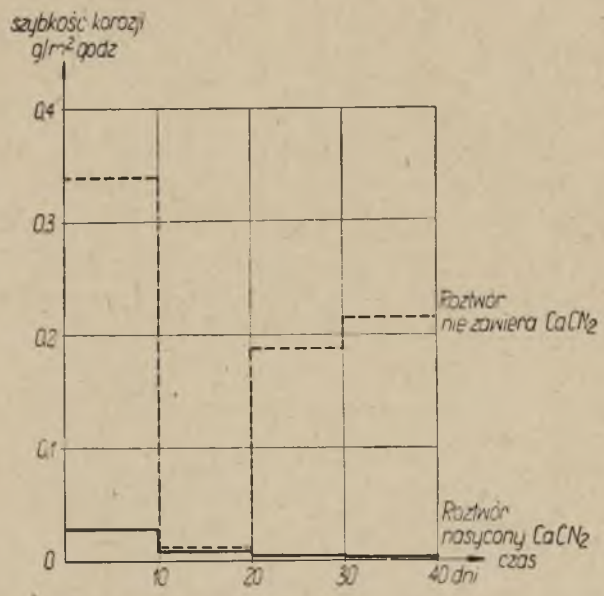
Rys. 5. Wpływ cyjanamidu wapniowego na korozję stali w 0,1 m roztworze $CaCl_2$



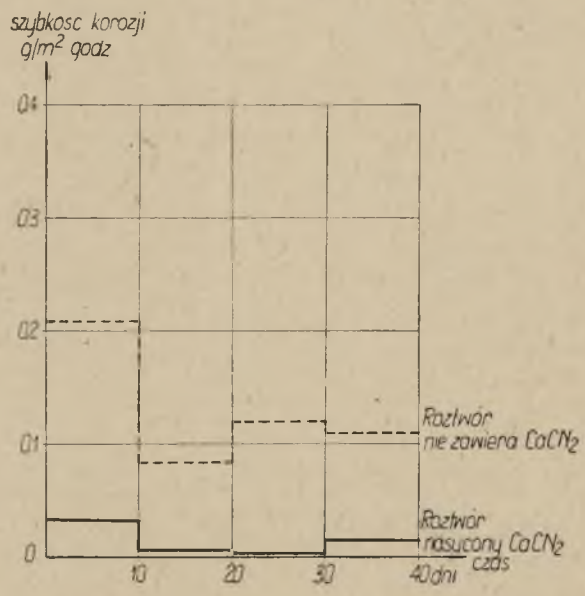
Rys. 6. Wpływ cyjanamidu wapniowego na korozję stali w nasyconym wodnym roztworze $Ca(CH)_2$



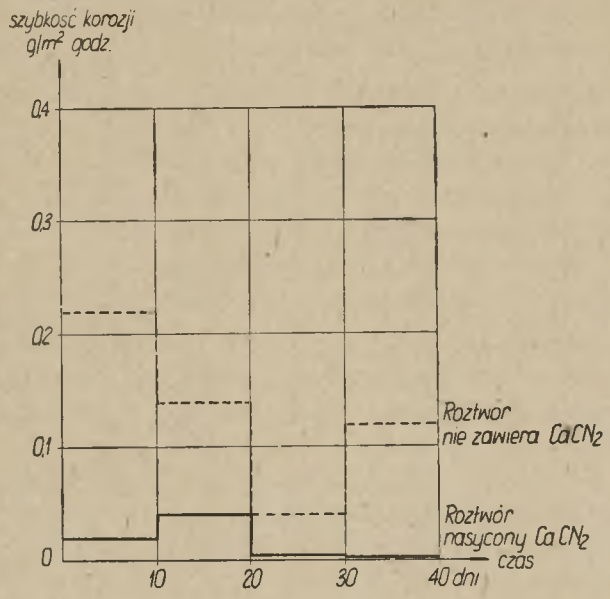
Rys. 7. Szybkość korozji stali w wodzie wodociągowej



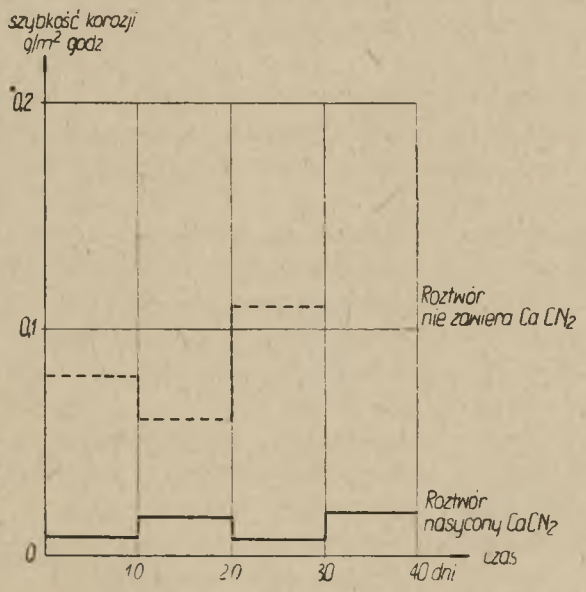
Rys. 8. Szybkość korozji stali w wodzie destylowanej



Rys. 9. Szybkość korozji stali w nasyconym roztworze wodnym $CaSO_4$



Rys. 10. Szybkość korozji stali w 0,1 m roztworze $CaCl_2$



Rys. 11. Szybkość korozji stali w nasyconym roztworze wodnym $Ca(CH)_2$

Następnie poddano mierzeniu potencjał próbek stali umieszczonych w roztworach następujących elektrolitów:

0,1% roztwór chlorku sodowego,
0,1% „ chlorku potasowego,
0,1% „ chlorku wapniowego,
0,1% „ siarczanu magnezowego,
1% „ siarczanu magnezowego,
0,1% „ kwaśnego węglanu wapniowego,
wodny wyciąg z torfu kwaśnego („wysokiego").

Pomiary przeprowadzone dla roztworów zawierających wyłącznie jedną z wymienionych soli oraz równolegle dla roztworów zawierających techniczny cyjanamid wapniowy dodany w ilości 1 g na 25 ml roztworu korodującego.

Mierzenie potencjałów wykonywano w okresie dwóch miesięcy, zwrócono przy tym uwagę na stan powierzchni metalu. Wyniki doświadczeń podają tablice 13—18 oraz wykresy na rysunku 13—15 [1].

Omówienie wyników

Oznaczenie szybkości korozji przebiegającej w obecności cyjanamidu wapniowego wykazuje, że jest ona znacznie mniejsza, aniżeli w przypadku użycia roztworów czystych. Procentowy ubytek ciężaru pierwotnej próbki jest około 5—10-krotnie większy w roztworach nie zawierających azotniaku.

Na uwagę zasługuje duża stosunkowo szybkość korozji przebiegającej w wodzie destylowanej. Niewątpliwie należy przypisać to działaniu dwutlenku węgla z powietrza, a także korozyjnemu działaniu rozpuszczonego w wodzie tlenu.

O ile kształt krzywej szybkości korozji (wykresy rys. 2—5) jest różny dla różnych czynników działających agresywnie na powierzchnię żelaza, o tyle po dodaniu cyjanamidu wapniowego zależność ta jest mniej wyraźna. We wszystkich doświadczeniach, podczas których był użyty cyjanamid wapniowy po upływie 40 dni przeciętna procentowa strata ciężaru była tego samego rzędu. Wykresy (rys. 7—11) podające zależność straty ciężaru próbek w odniesieniu do ich powierzchni wykazują wprawdzie nieregularności w czasie przebiegu korozji, nie mniej potwierdzają duży wpływ opóźniający cyjanamidu wapniowego i to we wszystkich poddanych doświadczeniom roztworach. Uwagę zwraca przebieg korozji

[1] W przeprowadzaniu pomiarów potencjałów brał udział mgr inż. Aleksander Kobyłczyk.

Tablica 12

Zmiany potencjału elektrody stalowej w roztworze wodnym technicznego cyjanamidu wapniowego — jako funkcja czasu

Woda destylowana z dodatkiem 4% $CaCN_2$	Potencjał w mV w zależności od czasu przebywania próbki w roztworze													
	0′	1′	2′	5′	10′	30′	2 dni	5 dni	9 dni	10 dni	13 dni	22 dni	30 dni	60 dni
Próbka A	−325	−265	−225	−190	−160	−150	−110	−75	−40	−25	0	+50	+40	−380
Próbka B	−275	−275	−250	−225	−200	−160	−110	−75	−25	−50	−20	+25	+10	−280

Tablica 13

Zmiany potencjału elektrody stalowej w roztworze wodnym chlorku sodowego z dodatkiem i bez dodatku technicznego cyjanamidu wapniowego — jako funkcja czasu

Badany roztwór	Potencjał w mV w zależności od czasu przebywania próbki w roztworze													
	1′	2′	5′	10′	30′	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni	10 dni	20 dni	30 dni	60 dni	Uwagi
0,1% NaCl	—	−20	−90	−110	−160	−360	−360	−350	−365	−350	−330	−360	−390	Silna korozja
0,1% NaCl + $CaCN_2$	−70	−90	−70	−50	−50	−150	−130	−160	−190	−220	−190	−200	−200	Zmatowienie próbki

Tablica 14

Zmiany potencjału elektrody stalowej w roztworze wodnym chlorku potasowego z dodatkiem i bez dodatku technicznego cyjanmidu wapniowego — jako funkcja czasu

Badany roztwór	Potencjał w mV w zależności od czasu przebywania próbki w roztworze													
	1′	2′	5′	10′	30′	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni	10 dni	20 dni	30 dni	60 dni	Uwagi
0,1% KCl	− 20	− 50	−70	−70	−90	−370	−370	−350	−380	−380	-370	−390	−395	Silna korozja
0,1% KCl + $CaCN_2$	−120	−100	−60	−50	−10	−120	−140	−125	−150	−160	−180	−190	−200	Zmatowienie próbki

Tablica 15

Zmiany potencjału elektrody stalowej w roztworze wodnym chlorku wapniowego z dodatkiem i bez dodatku technicznego cyjanamidu wapniowego — jako funkcja czasu

Badany roztwór	Potencjał w mV w zależności od czasu przebywania próbki w roztworze													Uwagi
	1′	2′	5′	10′	30′	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni	10 dni	20 dni	30 dni	60 dni	
0,1%$CaCl_2$	—	− 50	−100	−130	−190	−320	−360	−375	−375	−370	−365	−380	−390	Silna korozja
0,1%$CaCl_2$+$CaCN_2$	−150	−140	− 90	−100	−120	−220	−200	−210	−200	−230	−230	−230	−230	Zmatowienie próbki

Tablica 16

Zmiany potencjału elektrody stalowej w roztworach wodnych siarczanu magnezu z dodatkiem i bez dodatku technicznego cyjanamidu wapniowego — jako funkcja czasu

Badany roztwór	Potencjał w mV w zależności od czasu przebywania próbki w roztworze													Uwagi
	1′	2′	5′	10′	30′	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni	10 dni	20 dni	30 dni	60 dni	
1%$MgSO_4$	+ 50	−150	−120	−370	−370	−375	−420	−420	−420	−470	−420	−410	−430	Silna korozja
1%$MgSO_4$+$CaCN_2$	−100	−105	−125	−150	−175	−250	−250	−250	−250	−270	−250	−240	−370	Korozja
0,1%$MgSO_4$	− 50	−120	−165	−270	−350	−400	−400	−400	−400	−460	−420	−400	−420	Silna korozja
											nie koroduje			
0,1%$MgSO_4$+$CaCN_2$	−150	−140	− 80	− 50	− 80	−200	−220	−230	−210	−220	−190	−180	−270	Ślad korozji

Tablica 17

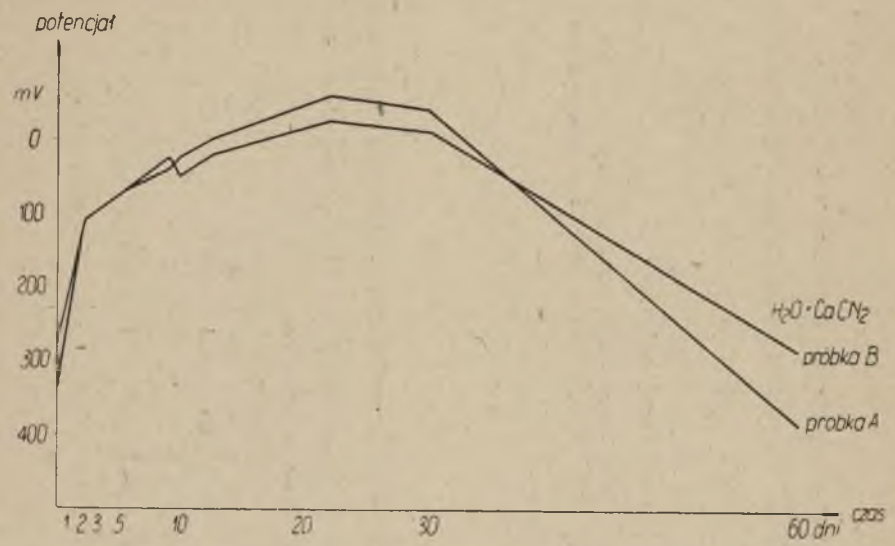
Zmiany potencjału elektrody stalowej w roztworze wodnym kwaśnego węglanu wapniowego z dodatkiem i bez dodatku technicznego cyjanamidu wapniowego — jako funkcja czasu

Badany roztwór	Potencjał w mV w zależności od czasu przebywania próbki w roztworze													Uwagi
	1′	2′	5′	10′	30′	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni	10 dni	20 dni	30 dni	60 dni	
0,1% $CaHCO_3$	+100	+ 40	+10	−10	−100	−350	−370	−390	−350	−360	−340	−330	−330	Korozja
0,1% $CaHCO_3 + CaCN_2$	−120	−110	−95	−95	− 90	−130	−130	−130	−120	−130	− 95	−100	− 90	Zmatowienie próbki

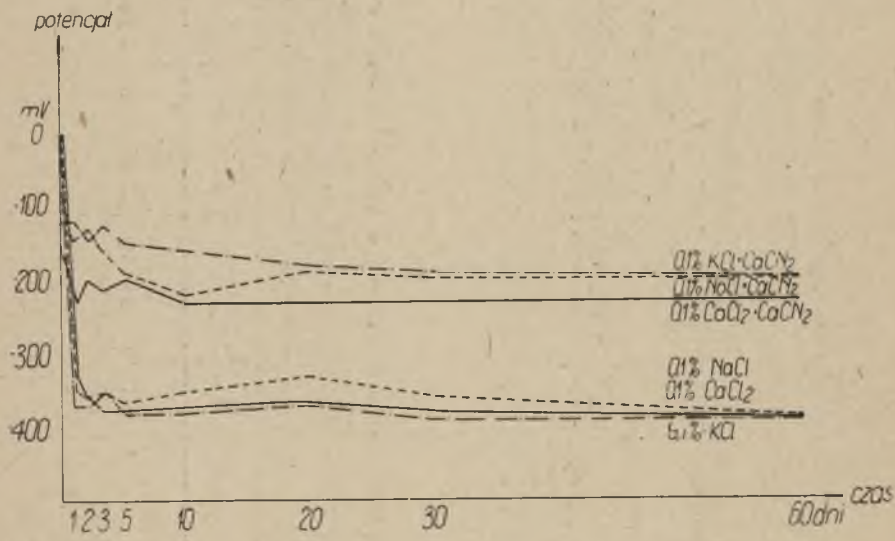
Tablica 18

Zmiany potencjału elektrody stalowej w wyciągu wodnym torfu z dodatkiem i bez dodatku technicznego cyjanamidu wapniowego — jako funkcja czasu

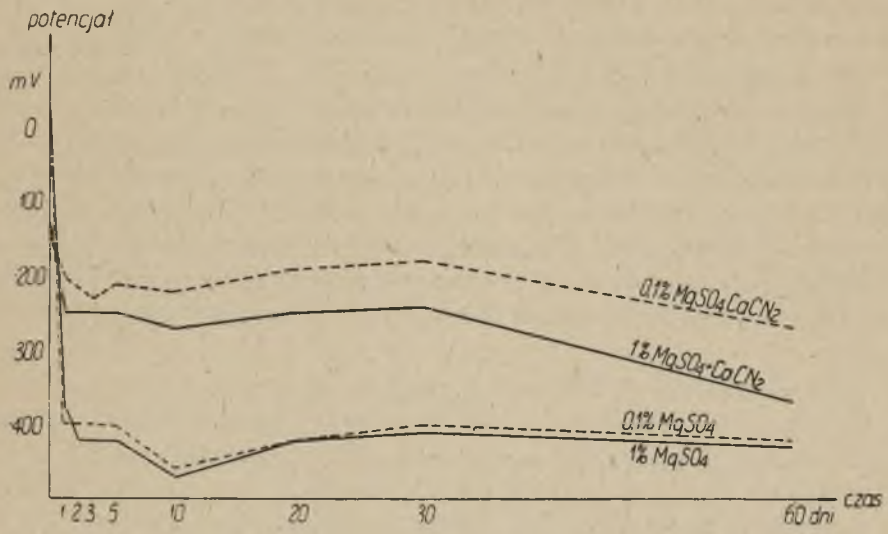
Badany roztwór	Potencjał w mV w zależności od czasu przebywania próbki w roztworze													Uwagi
	1′	2′	5′	10′	30′	1 dzień	2 dni	3 dni	5 dni	10 dni	20 dni	30 dni	60 dni	
wyciąg wodny z torfu	—	− 10	−20	−40	−100	−300	− 300	−350	−300	−300	−310	−290	−320	Silna korozja
wyciąg wodny z torfu + $CaCN_2$	−110	−100	−70	−65	− 60	− 60	− 60	− 80	− 60	− 75	− 70	− 50	− 30	Nie koroduje



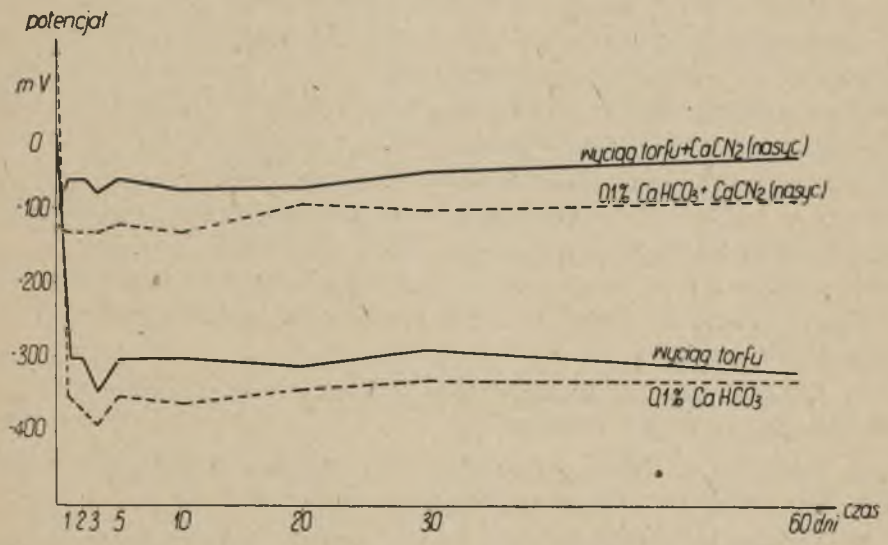
Rys. 12. Zmiana potencjału elektrody żelaznej w czasie umieszczonej w roztworze wodnym 4% $CaCN_2$



Rys. 13. Zmiana potencjału elektrody żelaznej w czasie umieszczonej w roztworach wodnych z zawartością 0,1% NaCl, KCl i $CaCl_2$ nasyconych $CaCN_2$ oraz bez dodatku tego związku



Rys. 14. Zmiana potencjału elektrody żelaznej w czasie w rozworach wodnych zawierających 0,1% i 1,0% $MgSO_4$, nasyconych $CaCN_2$ oraz bez dodatku tego związku



Rys. 15. Zmiana potencjału elektrody żelaznej w czasie w wodnym wyciągu z torfu i w 0,1% wodnym roztworze $CaHCO_3$ nasyconych $CaCN_2$ oraz bez dodatku tego związku

w nasyconym roztworze wodorotlenku wapniowego. Jest ona tutaj również szybsza w roztworze czystym, nie zawierającym $CaCN_2$.

Potencjał elektrody żelaznej wykazuje znaczne spasywowanie w ośrodku zawierającym cyjanamid wapniowy w porównaniu z roztworami nie zawierającymi tej substancji. Podwyższenie wartości potencjału obserwuje się we wszystkich spotkanych w doświadczeniu roztworach, przy czym z praktycznego punktu widzenia bardzo korzystne wydaje się zachowanie próbki stali w ośrodku wodnego wyciągu z torfu, gdyż dowodzi, że szybkość korozji w typowym elektrolicie gleby da się wybitnie zahamować przy odpowiednim użyciu azotniaku jako „opóźniacza" korozji.

Krzywa zależności wartości potencjału elektrody żelaznej od czasu przebywania jej w roztworze wykazuje, że po krótkim okresie potencjał ustala się i to zarówno w przypadkach, gdy ośrodek agresywny zawiera azotniak, jak i gdy go nie zawiera. Potencjał utrzymuje się na ustalonym poziomie przez cały czas doświadczenia, w razie obecności cyjanamidu — na odpowiednio wyższym aniżeli bez jego zawartości. Wyjątek stanowi tu użycie siarczanu magnezowego; fakt ten jest tym znamienniejszy, że obserwuje się tutaj po upływie około miesiąca ponowny spadek potencjału z tendencją do osiągnięcia wartości potencjału elektrody umieszczonej w roztworze nie zawierającym azotniaku. Tendencja ta jest przy tym wyraźniejsza w bardziej stężonym roztworze. Równocześnie należy zwrócić uwagę na bardzo charakterystyczny przebieg zmiany potencjału w czasie elektrody żelaznej umieszczonej w nasyconym roztworze cyjanamidu wapniowego (rys. 7). W początkowym okresie wzrostu potencjał osiąga po upływie około 3 tygodni maksimum, po czym spada z powrotem do wartości pierwotnej a nawet poniżej niej.

Na podstawie poczynionych obserwacji zachowania się elektrod żelaznych w roztworze, konieczności stosowania znacznego stosunkowo dodatku azotniaku, zaobserwowanego zmętnienia całej powierzchni elektrody spasywowanej działaniem cyjanamidu, a także na podstawie czasu jego działania — można wysunąć następujące wnioski dotyczące przebiegających procesów.

1. Azotniak działa jako opóźniacz procesu korozji żelaza w wodnych roztworach niektórych elektrolitów.

2. Końcowe produkty hydrolitycznego rozpadu cyjanamidu wapniowego nie odznaczają się własnościami hamującymi korozję.

3. Zasadnicze działanie cyjanamidu polega najprawdopodobniej na wydzielaniu podczas rozpadu w pierwszej fazie wodorotlenku wapniowego, który powoduje umiarkowaną alkalizację środowiska. Działaniem dwutlenku węgla z powietrza wodorotlenek zostaje zobojętniany i wy-

trącony w postaci węglanu, ale tymczasem powstaje nowa ilość wodorotlenku wapniowego wskutek postępującego rozkładu azotniaku.

Z chwilą wyczerpania całej ilości azotniaku w roztworze działanie opóźniające korozję oczywiście ustaje. (Godny uwagi jest tu przebieg korozji w nasyconym roztworze $Ca(OH)_2$ (patrz tab. 10, 11 i rys. 7).

Hipoteza powyższa ma swoje uzasadnienie w obserwowanej krzywej pasywacji elektrody stalowej umieszczonej w roztworze cyjanamidu wapniowego, a pokrewne zjawisko obserwowane w roztworach siarczanu magnezowego zdaje się skłaniać do przypuszczenia, że mamy tu do czynienia z przyspieszonym katalitycznie rozkładem azotniaku.

Wnioski

Uzyskane wyniki dowodzą, że cyjanamid wapniowy-techniczny, tani produkt przemysłowy — okazuje się czynnikiem wyraźnie hamującym korozję, przy czym jego własności opóźniające postęp zniszczeń korozyjnych żelaza przedstawiają się bardzo korzystnie w warunkach zbliżonych do warunków korozji ziemnej. Obserwowany zanik własności wstrzymywania korozji dowodzi, że użycie środka na dłuższą metę w roztworach wodnych jest niecelowe, natomiast należy przypuszczać, że jako składnik pokryć bitumicznych może odegrać poważną rolę. O ile nam wiadomo, w takim zastosowaniu technicznym nigdzie dotąd nie używano cyjanamidu wapniowego.

W związku z powyższym wydaje się słuszne przeprowadzenie doświadczeń w dwóch kierunkach: mianowicie ustalenie, czy i który z produktów rozpadu cyjanamidu wapniowego odznacza się własnościami hamowania procesu korozyjnego oraz zbadanie zachowania się powłok bitumicznych asfaltowych, zawierających azotniak. Wyniki tych doświadczeń stanowić będą treść następnych publikacji.

Gliwice, dnia 7. 12. 1955 r.

Bibliografia

[1] W. A. Prituła, *Katodnaja zaszczita truboprowodow i riezerwuarow*, Moskwa-Leningrad 1950, Gostoptiechizdat.

[2] K. J. Brodowicz, W. G. Inżecznik, E. I. Kogan, *Katodnaja zaszczita kak mietod borby s poczwiennoj korozjej protiażennych rassołoprowodow*, „Chimiczeskaja promyszlennost'" nr 8, 1953.

[3] H. Steinroth, *Der kathodische Schutz von Rohrleitungen*, „Erdöl und Kohle" 7, nr 10, 647, 1954.

[4] St. Pawlikowski, *Korozja rurociągów zakopanych w ziemi*. Prace Głównego Instytutu Naftowego, nr 12, Katowice 1951, PWT.

[5] St. Pawlikowski, *Elektryczna ochrona rurociągów ułożonych w ziemi.* „Nafta" **10**, nr 5, str. 109, 1954.

[6] St. Pawlikowski, A. Kobyłczyk, L. Ludera, *Studia i doświadczenia nad stosowaniem przeciwkorozyjnej ochrony elektrochemicznej rurociągów ułożonych w ziemi.* Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej „Chemia" nr 1, str. 57—87, Kraków, 1954, PWN.

[7] G. Akimow, *Podstawy nauki o korozji i ochronie metali.* Tłum. z rosyjskiego Katowice 1952 PWT.

[8] U. R. Evans, *Korrosion, Passivität und Obersflächenschutz von Metallen,* Springer, Berlin 1939.

[9] I. J. Klimow, *Korozja aparatury chemicznej oraz tworzywa odporne na korozję.* Tłum. z rosyjskiego, Warszawa 1952, PWT.

РЕЗЮМЕ

Цианамид кальция как фактор замедляющий коррозионный процесс железа в водных растворах

Доказано, что цианамид кальция влияет на замедление корозии стали, особенно при условиях приближенных к почвенной коррозии. Опыты произведено весовым методом, а также путем измерения потенциала.

Предполагается, что эти свойства связаны с медленно поступающей гидролизей цианамида кальция, в следстве которой наступает длительная алькализация среды.

Указано целесообразность продолжания опытов с добавкой ционатида кальция к битумическим покрытьям железных оборудований находящихся в почве.

Zusammenfassung

Kalkstickstoff als hemmender Factor der Eisenkorrosion in wässerigen Lösungen

Es wurde festgestellt, dass das Kalziumzyanamid die Korrosion des Eisens verhindert, besonders in den bei der Bodenkorrosion auftretenden Verhältnissen.

Man hat angenommen, dass die beschriebene Eigenschaft der Hydrolyse des Kalziumzyanamids zuzuschreiben ist, da die Letztgenannte die ständige Alkalität der Umgebung bewirkt.

Die Zweckmässigkeit der weiteren Experimente über den Kalziumzyanamidzusatz zu den Asphaltüberzügen, der sich in der Erde befindenden Eisenelemente erscheint demnach als begründet.