

Materiały strukturalne specjalne w środowisku NaOH

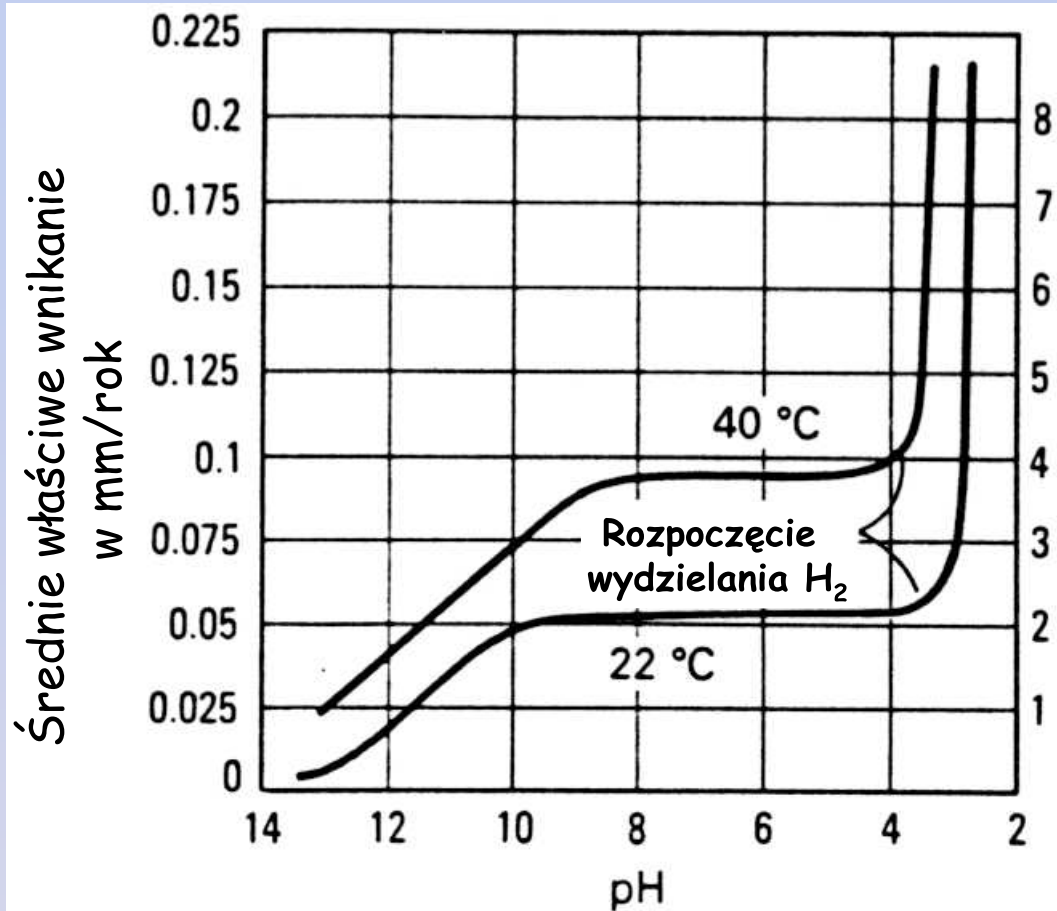
- Prezentację przygotowali
 - Monika Sarnecka
 - Maciej Jakubiak

WODOROTLENEK SODU - NaOH

- Soda kaustyczna jest najczęściej stosowanym i najbardziej dostępnym środkiem alkalicznym. Większość wodorotlenku sodu jest otrzymywana jako półprodukt chloru powstałego przy użyciu ogniw elektrolitycznych (mogą to być elektrody rtęciowe, membranowe). Część roztworów poddaje się częściowemu odparowaniu i sprzedaje jako roztwory 50 - 73 % bądź też jako bezwodniki.
- W celu sprawdzenia odporności materiału na korozję w środowisku wodorotlenku sodu można skorzystać z danych zamieszczonych w tabelach odniesienia
- Roztwory żrące w szczególności, gdy ich temperatura jest wysoka są bardzo niebezpieczne dla organizmu ludzkiego. Ich natychmiastowe oddziaływanie może powodować rozległe i ostre poparzenia. Szczególnie wrażliwe na działanie tych, że roztworów są oczy. Dlatego ważne jest, aby w kontakcie ze żrącymi substancjami stosować bardziej kosztowne a zarazem godne zaufania materiały.

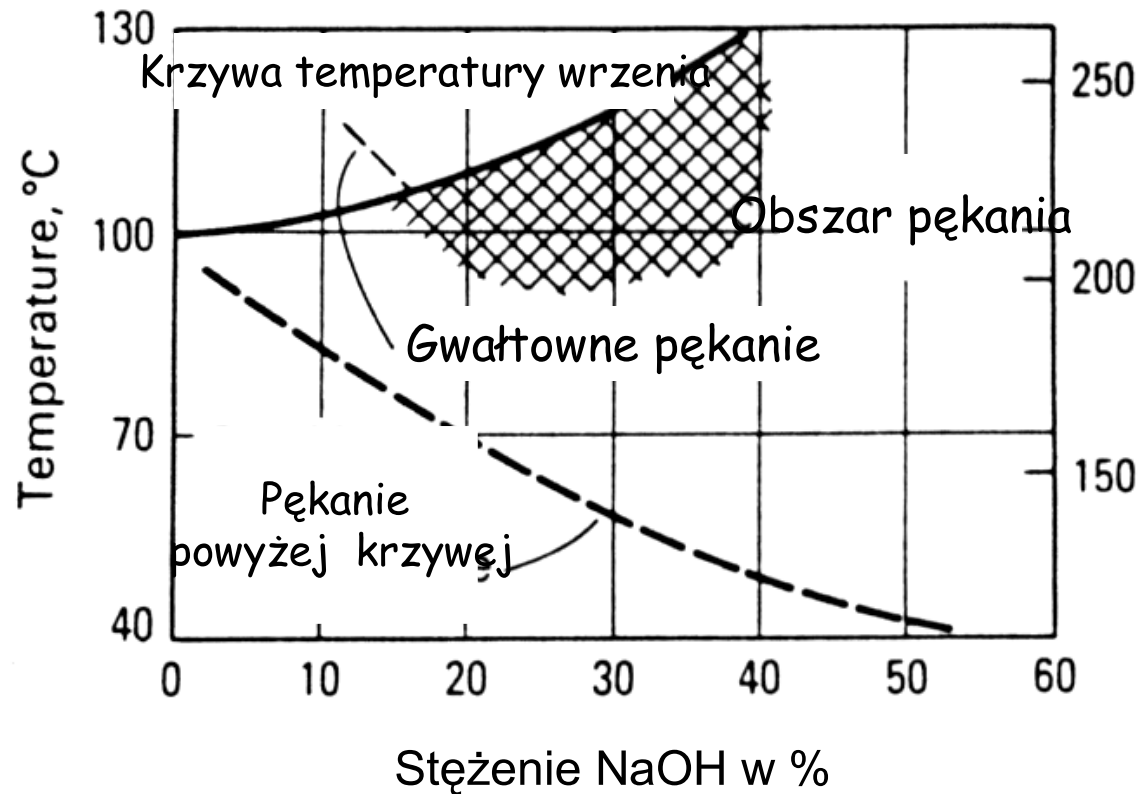
STAL I ŻELAZO

- Możliwość zanieczyszczenia środowiska NaOH bądź też występowanie korozji naprężeniowej w stali są głównymi ograniczeniami, jeśli chodzi o zastosowanie stali lub żelaza jako materiału do pracy w środowisku agresywnych wodorotlenków. Ograniczenia te powodują, że najczęściej stosowanymi są stale niskowęglowe. Sprawdzają się w kontakcie z roztworami żrącymi o stężeniu do 50% i w temperaturze do 90°C.
- Dodatek jonów OH^- do wodnego środowiska powoduje spowolnienie szybkości korozji stali w takim stopniu jak dla innych metali. Jony wodorotlenkowe w roztworach spowalniają tempo korozji gdyż odgrywają rolę inhibitora anodowego, który zwiększa polaryzację anodową poprzez tworzenie ochronnej warstewki i utrzymywanie jej w stanie nieuszkodzonym. Efekt ten przedstawia rysunek 1



Wpływ pH na korozję w stalach niskowęglowych
w napowietrzanej wodzie zawierającej NaOH

- Na odkryte zbiorniki magazynujące 50% substancje żrące w temperaturze do 65°C używa się stali węglowych. Przebywanie roztworów żrących w stalach wymaga ograniczenia zawartości zanieczyszczenia żelaza w roztworze do kilku ppm.
- Gdy zbiorniki są napełnione po raz pierwszy, widoczny jest szybki wzrost zawartości żelaza w zasadowych roztworach. Jeśli zawartość zbiorników zostanie stosunkowo niezmienną przez okres kilku tygodni, zawartość żelaza z pobranej próbki spadnie do poziomu 4 ppm a nawet mniej. To zmniejszenie jest spowodowane reakcją wydzielania się wodorotlenku żelaza III $\text{Fe}(\text{OH})_3$, który pokrywa stal galaretowatą ochronną warstewką.
- Poprzedzające reakcje mogą początkować korozję stali, wywołaną formą wodorotlenku żelaza II $\text{Fe}(\text{OH})_2$, powstającą poprzez utlenianie mniej rozpuszczalnej formy $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Kiedy zasadowy poziom obniża się, ochronna cienka powłoka wodorotlenku żelaza dalej utlenia się do obfitszego tlenku żelazowego Fe_2O_3 .
- Oprócz zanieczyszczeń istotnym problemem jest występowanie korozji naprężeniowej w stali.



Temperatura i stężenie roztworu NaOH
wymagane do rozpoczęcia pęknięcia stali

- Na górnej części wykresu widać, że warstwa powierzchni, która została zbadana nie posiadała żadnego pęknięcia a przebywała w temperaturze poniżej 100°C przez okres 62 dni. Niższa krzywa bazuje na danych odnoszących się do obszaru użytkowego stali mającej kontakt z roztworem wodorotlenku sodu. Pęknięcia zauważono podczas pracy w temperaturze poniżej 50°C . Dopuszczalna granica temperatur wynosi 65°C dla roztworów 50% jednak, że dopuszczalne są temperatury wyższe dla rozcieńczonych nie stężonych roztworów.
- Praktycznie konstrukcje stalowe są stosowane do roztworów zasadowych o stężeniu 10-20% w temperaturze 90°C .
- Prędkość korozji waha się w granicach 0,05-0,04mm/rok w zależności od stężenia mieszaniny, poziomu naprężeń i od temperatury.

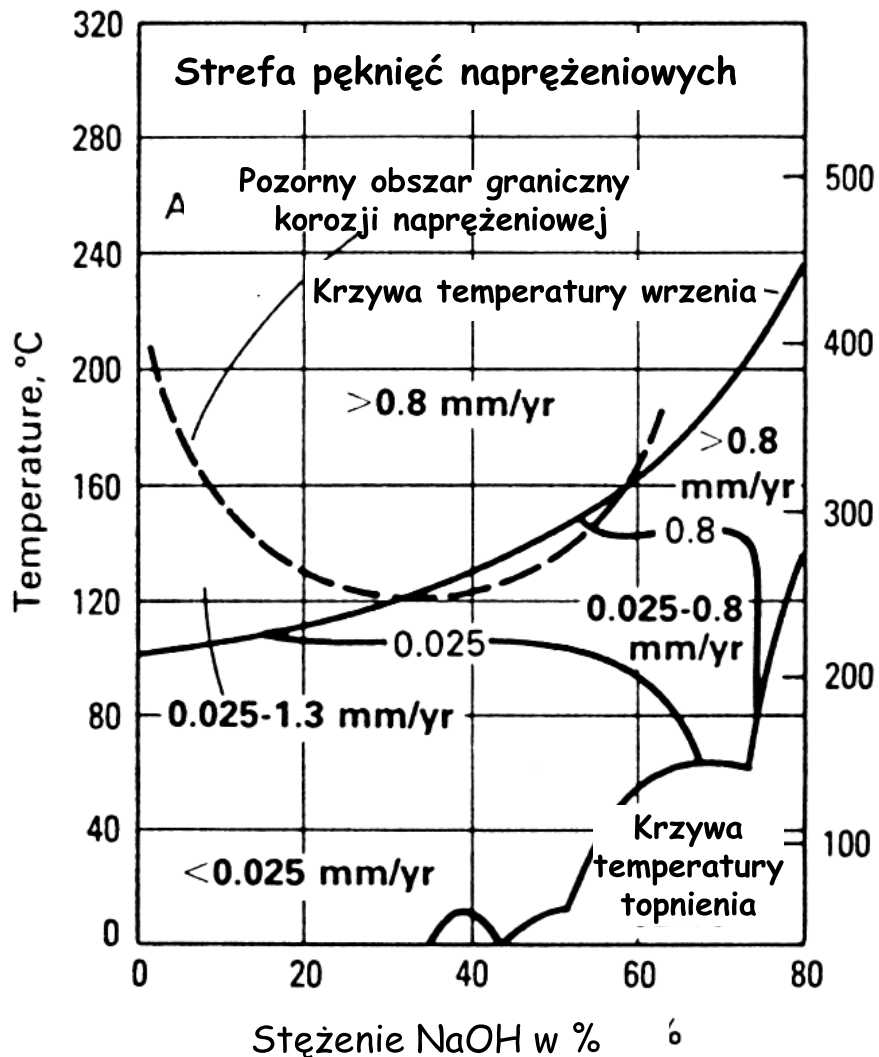
- Naprężenia w materiale mogą być wynikiem produkcji jak również wynikać z formowania, spawania, wyginania a także mogą pojawiać się od zewnętrznie zastosowanego obciążenia.
- Sposobem na minimalizację zjawiska powstawania naprężeń jest wyżarzanie rekrytalizujące. Stosowanie tej obróbki cieplnej znacznie zmniejsza międzykrystaliczny atak w obszarach spawanych. Izolowanie stali od środowiska żrącego, przez pokrywanie materiału powłokami ochronnymi chroni stal przed wpływami korozji.
- Miejsce poddawane obciążeniu nawet w momencie, gdy w powłoce pojawi się pęknięcie może być wystawiane na działanie wysokich temperatur, agresywnych środowisk przez okres nawet do kilku miesięcy.
- Stosowanie ochrony katodowej zapobiega także korozji naprężeniowej a nawet może wstrzymać propagację pęknięć.
- Odporność korozyjna stali stopowych wysokowytrzymałych oraz odporność na zużycie ścierne tych stali nie różni się znacząco od stali węglowych.

ŻELIWO

- Żeliwo odznacza się odpornością korozyjną podobną do stali i pewną całkowitą użytecznością w roztworach o stężeniu 70% i temperaturze 90°C.
- Korozja naprężeniowa nie jest problemem w przypadku żeliw. Ciekawy jest fakt, że kiedyś żeliwne naczynia używane były w celu odparowywania żrących substancji aż do uzyskania bezwodnego wodorotlenku sodu w temperaturze ponad 370°C. Tempo korozji w tych warunkach było wysokie.
- Czas eksploatacji żeliwa w obecności wodorotlenku sodu wynosi kilka lat ze względu na używanie grubościennych odlewów.
- Żeliwa z dodatkiem niklu wykazują lepszą odporność na roztwory żrące o stężeniu do 70% i temperaturach zbliżających się do temperatury wrzenia.
- Szybkość korozji jest stosunkowo niska i wynosi ok. 0,25 mm/rok. W żeliwach tych obecność niklu przynosi korzyści do czasu kiedy stal pozbawiona jest siarki lub związków siarki.

STALE ODPORNE NA KOROZJĘ

- Austenityczne i ferrytyczne stale odporne na korozję w szczególności stal typu 304 i 316 są bardzo odporne na działanie żrących wodorotlenków o 50% stężeniu i temperaturze do ok. 95°C.
- Aby zapewnić odpowiedni poziom bezpieczeństwa zalecane jest stosowanie stali mających kontakt z roztworami wodorotlenków o temperaturze maksymalnej 95°C.
- Niszczenie stali austenitycznych w środowisku kwaśnych chlorków o temperaturze powyżej 60°C jest minimalne.



Wykres dla stali typu 304 i 316

- **Rysunek 3** pokazuje szybkość korozji i graniczną korozję naprężeniową dla austenitycznych stali nierdzewnych w roztworach wodorotlenku sodu
- Obie te stali podobnie zachowują się w środowisku zasadowym. Powyżej 105°C materiały narażone są na pękanie w wyniku występowania korozji naprężeniowej.

- Ważnym czynnikiem wpływającym na korozję stali oprócz oddziaływania wodorotlenku zasadowego jest wystawianie stali na działanie czynników zewnętrznych, niewłaściwa izolacja, niewłaściwe oczyszczanie i składowanie.
- Stale typu 304 i 316 wykazują zbliżoną odporność w środowisku zasadowym jednakże stal typu 316 charakteryzuje się całkowitą odpornością na powstawanie korozji wżerowej spowodowanej agresywnymi chlorkami.
- Stale te stosujemy w kontaktach z roztworami zasadowymi na rury, zawory, pompy i inne oprzyrządowania.
- Na wymienniki ciepła i różnego rodzaju przewody stosujemy stal odporną na korozję typu 446(C-0,20%,Cr-23-27%) zawierającą molibden, charakteryzującą się dużą czystością. Stal ta nie sprawdza się jednak w temperaturach powyżej 175°C

NIKIEL I STOPY NIKLU

- Stopy niklu typu 200(C-0,08%,Ni-99,6%) i 201(C-0,02%,99,6%) Monel 400(Cu-31,5%,Mn-1,1%) Inconel 600(C-0,08%,Cr-15,5%) posiadają wysoką odporność na roztwory zasadowe w bardzo szerokim zakresie stężeń i temperatur. Maksymalna szybkość korozji stali wynosi 0,025 mm/rok mającej kontakt z roztworami o stężeniach do 73% i temperaturach wrzenia. Niektóre ze stopów niklowo-chromowych (o dużej zawartości niklu) oraz wysoko-niklowych austenitycznych żeliw wykazują bardzo małą szybkość korozji w roztworach 73% o temperaturze 125°C.
- Stopy niklowe stosuje się głównie w przemyśle okrętowym.
- Monel 400 i Inconel 600 pomimo bardzo dobrej odporności na środowisko zasadowe szybciej ulegają korozji aniżeli stal niklowa 200 i 201.
- Inconel 600 charakteryzuje się słabą odpornością na korozję naprężeniową powyżej 190°C.

INNE METALE

- Oprócz wyżej wymienionych stali istnieją metale, które w warunkach zasadowych posiadają również wysoką odporność korozyjną jednakże stosujemy je w specjalnych (innych) przypadkach.
- Bardzo dobrą odpornością korozyjną charakteryzują się Srebro, Cynk i Tytan, wykazują dobre właściwości w kontakcie z środowiskiem zasadowym ale w nieznacznych temperaturach i stężeniach.