

ESF II projekt Západočeské univerzity v Plzni

reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_056/0013239



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

POVRCHY A JEJICH ÚPRAVY

- Přednášky: Doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.
- Skripta: Ing. Václav Kraus, CSc.

• Obsah předmětu

- Povrch a jeho vlastnosti (struktura povrchu, vlastnosti)
- **Porušování povrchu (koroze, opotřebení)**
- Způsoby ochrany výrobků (úprava prostředí, volba materiálu)
- Konstrukční řešení, elektrochemické a dočasné ochrany)
- Předběžné úpravy povrchu (mechanické, chemické)
- Organické povlaky (nátěry, plasty, technologie nanášení)
- Anorganické povlaky (konverzní vrstvy, žárové stříkání, smaltování)
- Kovové povlaky a vrstvy (žárové, ponorem, postřikem, difúzní, fázovou transformací, chemické a elektrochemické, fyzikální a fyzikálně chemické)
- **Hodnocení povrchových úprav - cvičení**



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

POUŽITÁ LITERATURA

V. Kraus:

POVRCHY A JEJICH ÚPRAVY [skripta], ZČU Plzeň 2000

<http://tzs.kmm.zcu.cz/pou.htm>

Kolektiv autorů:

Cvičení z fyzikální metalurgie a koroze kovů, ÚKMKI VŠCHT Praha 2002

<http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/index.htm>

Jiří Schindler: Mikrobiální biofilm

<http://www.cts.cuni.cz/vesmir>

Reinforcement corrosion in concrete

www.fibertex.com

<http://cs.wikipedia.org>

<http://www.zubni-portal.cz>



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Koroze

Samovolně probíhající nevratný proces
postupného narušování
a znehodnocování materiálů
chemickými a fyzikálně-chemickými
vlivy prostředí



Korozní činitelé

Vnitřní:

- čistota kovu
- chemické složení
- způsob zpracování
- stav povrchu

Vnější:

- složení korozního prostředí
- parametry prostředí
- pohyb prostředí
- mechanické namáhání

Hodnocení koroze

Kvalitativní: Kvantitativní:

- vzhled
- barva
- lesk ...
- změna váhy
- změna rozměru
- hloubka průniku koroze
- změna mechanických vlastností
- množství uvolněného nebo absorbovaného plynu
- změna elektrických vlastností

Rozdělení koroze

Podle

1. charakteru korozního děje
2. typu napadení
3. korozního prostředí
4. rozhodujícího činitele majícího vliv na korozní napadení



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

1. Charakter korozních dějů

- **Chemický charakter**

- nevodivé prostředí
- suché plyny:
oxidační nebo redukční prostředí
- bezvodé organické tekutiny
- chemické reakce materiálu s prostředím
- tvorba korozních produktů

- **Elektrochemický charakter**

- vodivé prostředí
- obvykle styk kovu s elektrolytem
= roztok nebo tavenina s iontovou vodivostí
- nemusí se vytvářet korozní produkty



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Koroze oxidujícími plyny

- oxidující plyny: O_2 , CO_2 , SO_2 ...
- reakce s kovem $Me^0 \rightarrow$ zvýšení oxidačního čísla $\rightarrow$ kationt Me^{Z+}
- vznik vrstvy korozních zplodin (oxidace)

a) souvislá nepropustná kompaktní vrstva korozních zplodin:

oddělení povrchu kovu a korozního prostředí
 $\rightarrow$ styk kovu a prostředí pouze v důsledku
difúze atomů prostředí do kovu - pomalá difúze
 $\rightarrow$ zpomalení koroze

Př.: $Cu \rightarrow CuCO_3 \dots$ - měděnka

$Al \rightarrow Al_2O_3$ - korund

$Fe \rightarrow Fe_2O_3 \dots$ - rez



b) nesouvislá porézní vrstva korozních zplodin:

$\rightarrow$ kov a prostředí v přímém kontaktu $\rightarrow$ průběh koroze
s nezměněnou rychlostí

Koroze oxidujícími plyny

Oxidace:

- Kov ztrácí valenční e^-
- Vznik oxidů, uhličitanů, síranů, chloridů ...

Pilling-Bedwordovo číslo

- Poměr molárních objemů

$$r_{PB} = V_O / V_{Me}$$

$$r_{PB} \sim 1$$

Většina technických kovů

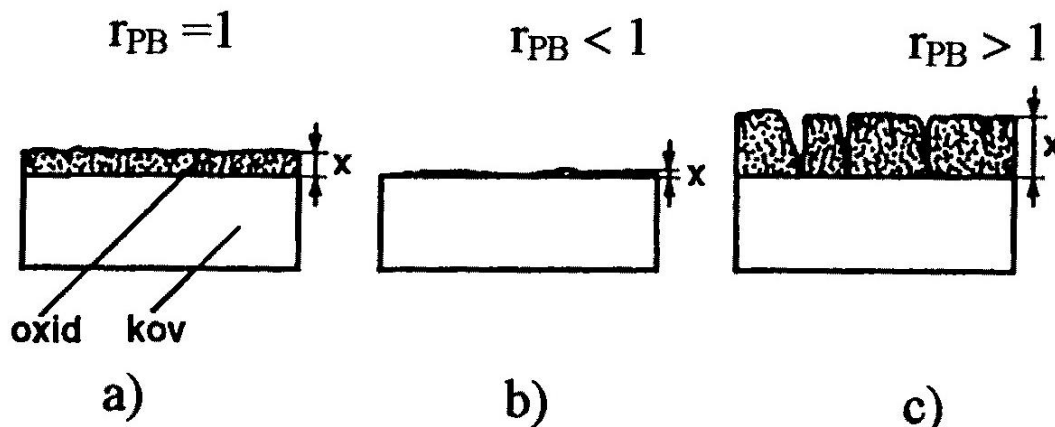
- Souvislá vrstva
- Dobrá ochrana

$$r_{PB} < 1$$

- Alkalické kovy,
kovy alkalických zemin
- Nesouvislá vrstva
- Rychlá oxidace

$$r_{PB} > 1$$

- Vnitřní pnutí
- Porušení celistvosti vrstvy
- Praskání a odlupování
- Nedostatečná ochrana

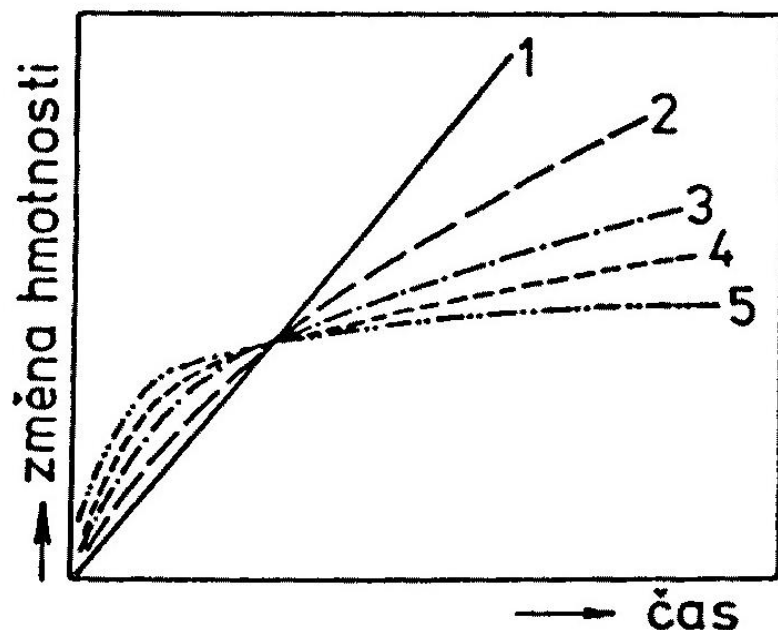


Periodická tabulka prvků

Group**																		Netečné plyny		
Period	1 IA 1A	2 IIA 2A											13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A		
Kovy A	1 <u>H</u> 1.008	2 <u>He</u> 4.003											Prvky elektronegativní							
1																				
2	3 <u>Li</u> 6.941	4 <u>Be</u> 9.012											5 <u>B</u> 10.81	6 <u>C</u> 12.01	7 <u>N</u> 14.01	8 <u>O</u> 16.00	9 <u>F</u> 19.00	10 <u>Ne</u> 20.18		
3	11 <u>Na</u> 22.99	12 <u>Mg</u> 24.31	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 ----- ----- 8	9 ----- ----- VIII	10 ----- ----- VIII	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 <u>Al</u> 26.98	14 <u>Si</u> 28.09	15 <u>P</u> 30.97	16 <u>S</u> 32.07	17 <u>Cl</u> 35.45	18 <u>Ar</u> 39.95		
4	19 <u>K</u> 39.10	20 <u>Ca</u> 40.08	21 <u>Sc</u> 44.96	22 <u>Ti</u> 47.88	23 <u>V</u> 50.94	24 <u>Cr</u> 52.00	25 <u>Mn</u> 54.94	26 <u>Fe</u> 55.85	27 <u>Co</u> 58.47	28 <u>Ni</u> 58.69	29 <u>Cu</u> 63.55	30 <u>Zn</u> 65.39	31 <u>Ga</u> 69.72	32 <u>Ge</u> 72.59	33 <u>As</u> 74.92	34 <u>Se</u> 78.96	35 <u>Br</u> 79.90	36 <u>Kr</u> 83.80		
5	37 <u>Rb</u> 85.47	38 <u>Sr</u> 87.62	39 <u>Y</u> 88.91	40 <u>Zr</u> 91.22	41 <u>Nb</u> 92.91	42 <u>Mo</u> 95.94	43 <u>Tc</u> (98)	44 <u>Ru</u> 101.1	45 <u>Rh</u> 102.9	46 <u>Pd</u> 106.4	47 <u>Ag</u> 107.9	48 <u>Cd</u> 112.4	49 <u>In</u> 114.8	50 <u>Sn</u> 118.7	51 <u>Sb</u> 121.8	52 <u>Te</u> 127.6	53 <u>I</u> 126.9	54 <u>Xe</u> 131.3		
6	55 <u>Cs</u> 132.9	56 <u>Ba</u> 137.3	57 <u>La*</u> 138.9	72 <u>Hf</u> 178.5	73 <u>Ta</u> 180.9	74 <u>W</u> 183.9	75 <u>Re</u> 186.2	76 <u>Os</u> 190.2	77 <u>Ir</u> 190.2	78 <u>Pt</u> 195.1	79 <u>Au</u> 197.0	80 <u>Hg</u> 200.5	81 <u>Tl</u> 204.4	82 <u>Pb</u> 207.2	83 <u>Bi</u> 209.0	84 <u>Po</u> (210)	85 <u>At</u> (210)	86 <u>Rn</u> (222)		
7	87 <u>Fr</u> (223)	88 <u>Ra</u> (226)	89 <u>Ac~</u> (227)	104 <u>Rf</u> (257)	105 <u>Db</u> (260)	106 <u>Sg</u> (263)	107 <u>Bh</u> (262)	108 <u>Hs</u> (265)	109 <u>Mt</u> (266)	110 --- 0	111 --- 0	112 --- 0	114 --- 0	116 --- 0	118 --- 0					
Prvky elektropozitivní													Prvky elektronegativní						Nekovy	
																			11	

Kinetika koroze

Změna hmotnosti
(přírůstek oxidů)
v závislosti na čase



1. Lineární: $\Delta m = k_L t$
reakční produkty plynné,
kapalné nebo tuhé
nesouvislé
2. Parabolická: $(\Delta m)^2 = k_P t$
tuhé vrstvy částečně ochranné,
při vysokých T , vliv difúze
3. Kubická:
přechod mezi korozí za
vysokých a nízkých teplot
4. Logaritmická
5. Recipročně logaritmická:
velmi tenké vrstvy, při
nízkých T

Kinetika koroze

Vliv teploty:

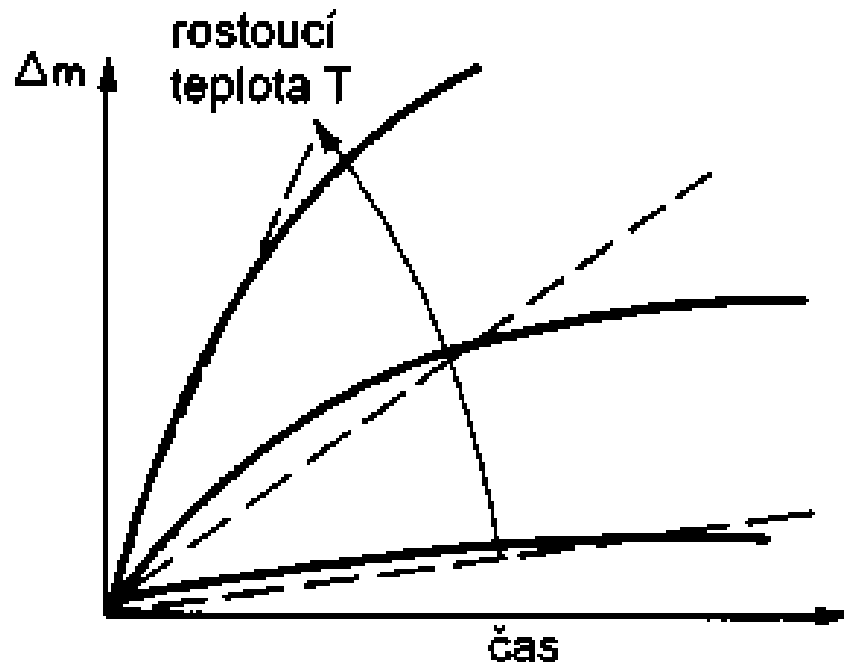
Rychlost oxidace:

Arheniův vztah:

kinetické konstanty rostou
exponenciálně s teplotou:

$$k_L = A_L e^{-Q_L/RT}$$

$$k_P = A_P e^{-Q_P/RT}$$



k_L, k_P - kinematické konstanty

A_L, A_P - konstanty

Q_L, Q_P - aktivační energie

R - plynová konstanta:

$$8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

T - absolutní teplota [K] 13

Koroze redukčními plyny

- **Vodíková křehkost**

- **nízké T** → vodík rozpuštěný v oceli: intersticiální TR, hydridy (křehké), vznik molekul s větším objemem → zhoršení mechanických vlastností

- **Vodíková koroze**

- **vysoké T** → změna chemického složení

- rozklad Fe_3C → oduhličení → velké molekuly CH_4 - nedifundují v oceli

- hromadění ve struktuře → strukturní poruchy

- vnitřní pnutí → trhlinky, dutiny

- zhoršení mechanických vlastností

- Vznik:

- při tavení

- při technologickém zpracování: moření, pokovování...

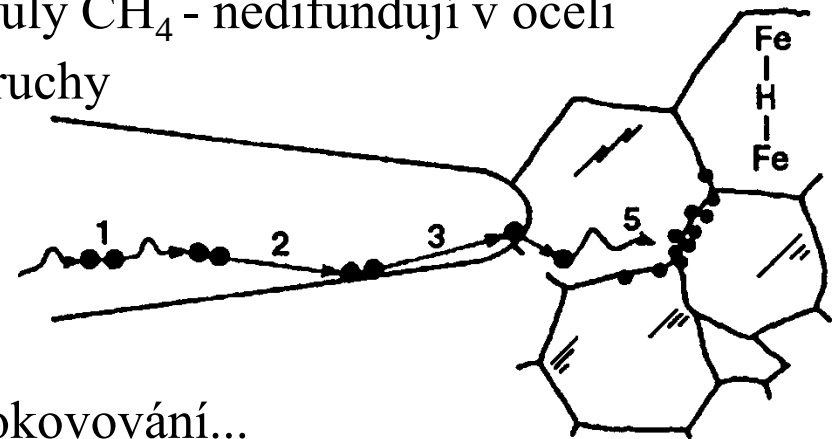
- při provozu: vysoké T a p , atmosféra s vodíkem...

- Odstranění:

- vhodné tepelné zpracování

- co nejrychleji po ukončení procesu

- legování karbidotvornými prvky, jejichž karbidy nereagují s vodíkem



- 1 - transport molekul H_2
- 2 - disociace molekul H_2
- 3 - transport atomů H
- 4 - difúze atomů H do materiálu
- 5 - difúze atomů H strukturou kovu

Vodíková křehkost (praskání)

Dvoufázová korozivzdorná ocel

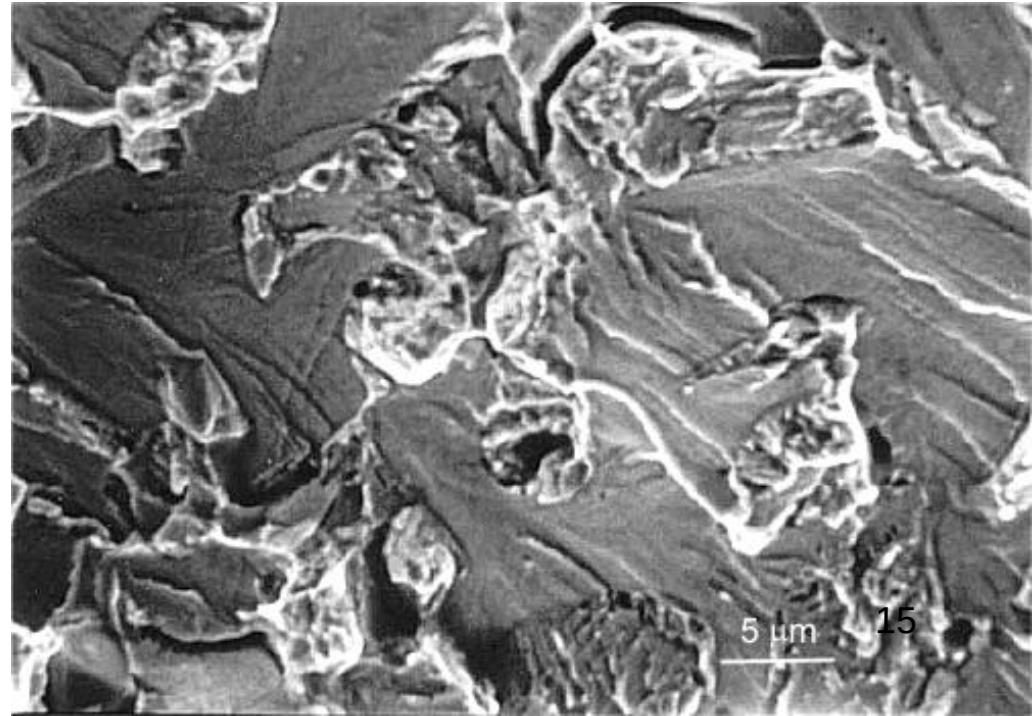
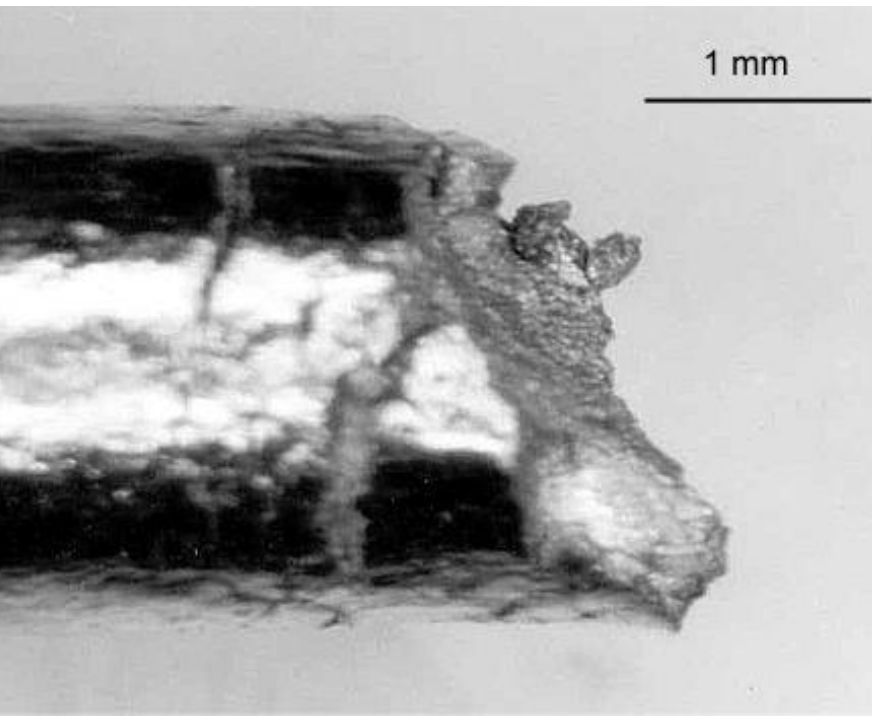
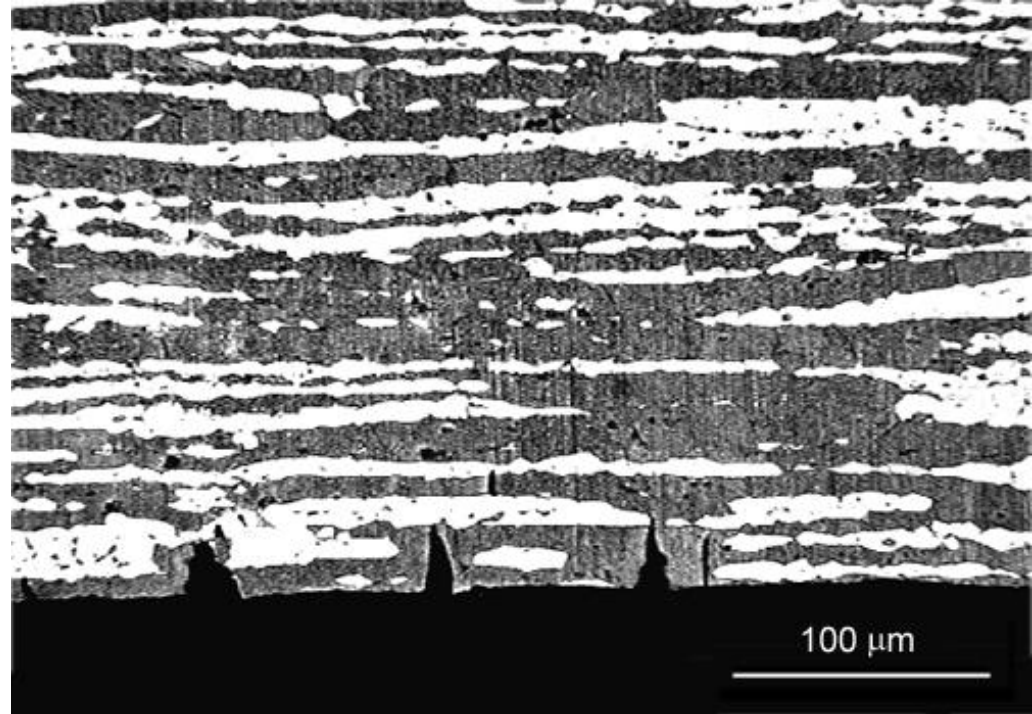
FeCr22Ni5Mo3N

Tahová tyč průměr 2 mm

Prostředí: $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ s As_2O_3

Vzorek syčen vodíkem

Doba expozice: dny



Vodíková křehkost (zpuchýřování)

Neuklidněná uhlíková ocel

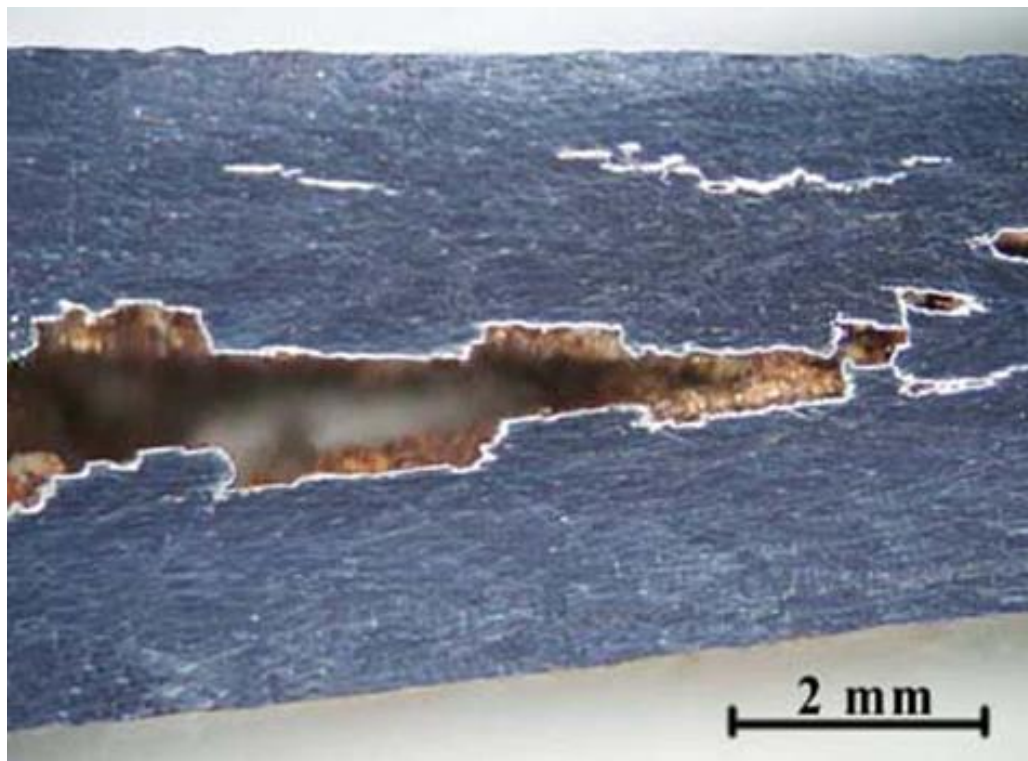
Plech - tloušťka 5 mm

Katoda elektrolyzáru:

- NaClO

Prostředí:

- kyselý vodný roztok Cl^- a ClO_3^-



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

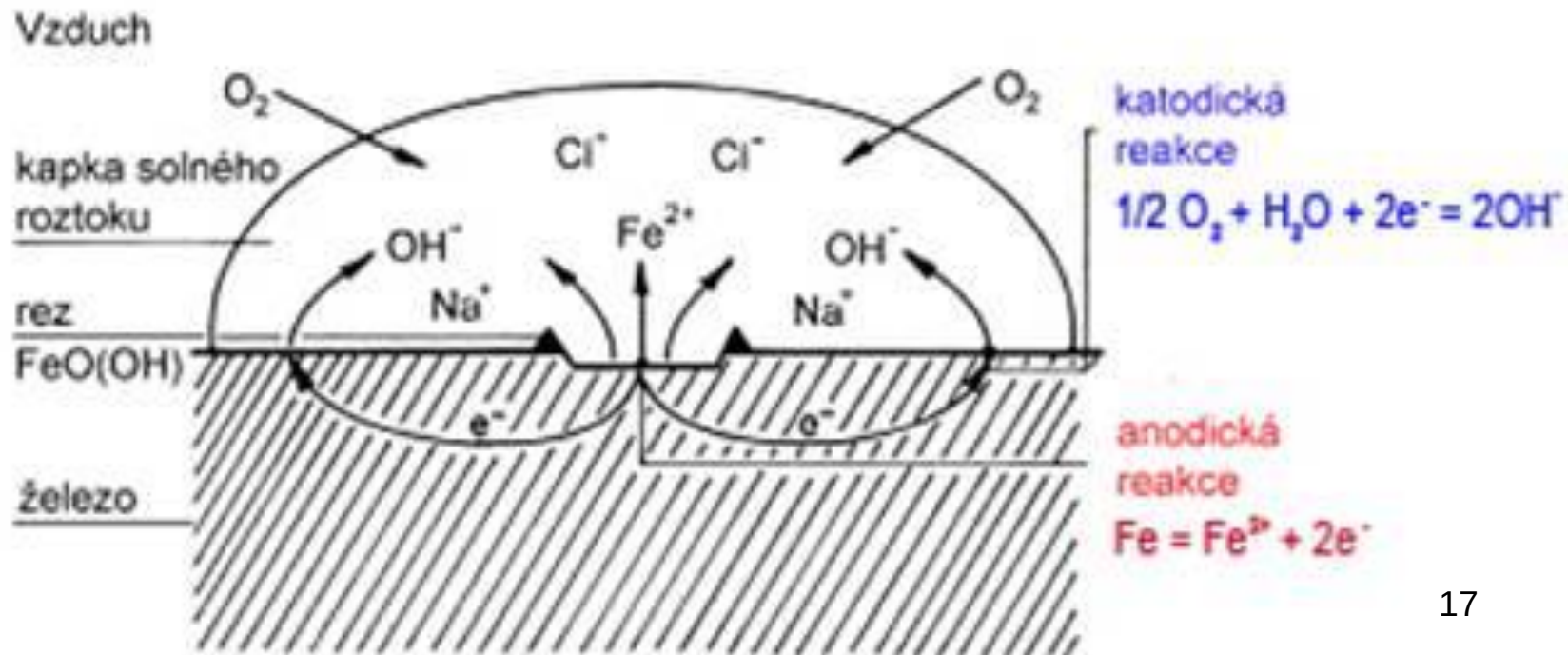
Elektrochemická (galvanická) koroze

Anodická oxidace

- rozpouštění kovu,
uvolňování e^-

Katodická redukce

- redukce kyslíku
- spotřeba e^- , vylučování vodíku



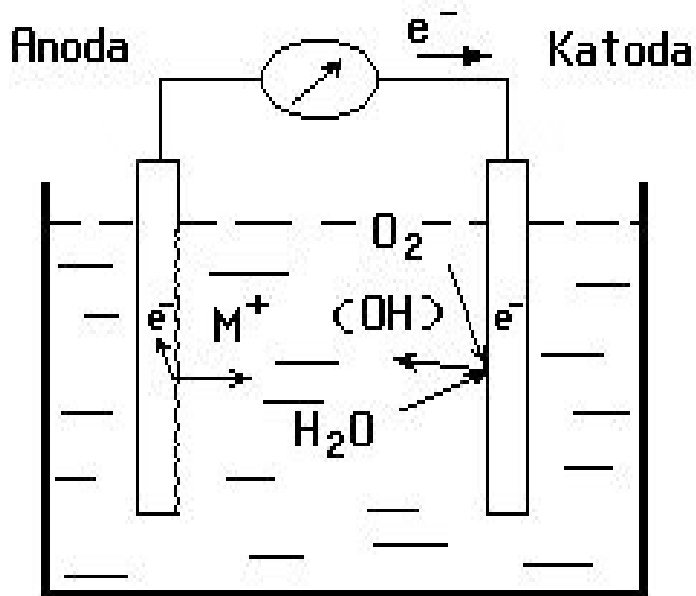
Galvanická koroze

Rozpouštěcí napětí:

- Kov v elektrolytu:
- Atomy kovu uvolňují e^-
→ kationty $^+$ → do elektrolytu
- Povrch kovu: katoda –
- Elektrolyt: anoda +
- Rozhraní kov - elektrolyt:
potenciální rozdíl - nelze stanovit

Standardní potenciál:

- 2 elektrody v elektrolytu:
- Kov + standardní vodíková elektroda
(platinový plíšek nasycený vodíkem)
potenciální rozdíl - lze stanovit
- Elektrochemická ušlechtilost kovů:
= schopnost uvolňovat e^-



Standardní elektrodové potenciály některých kovů

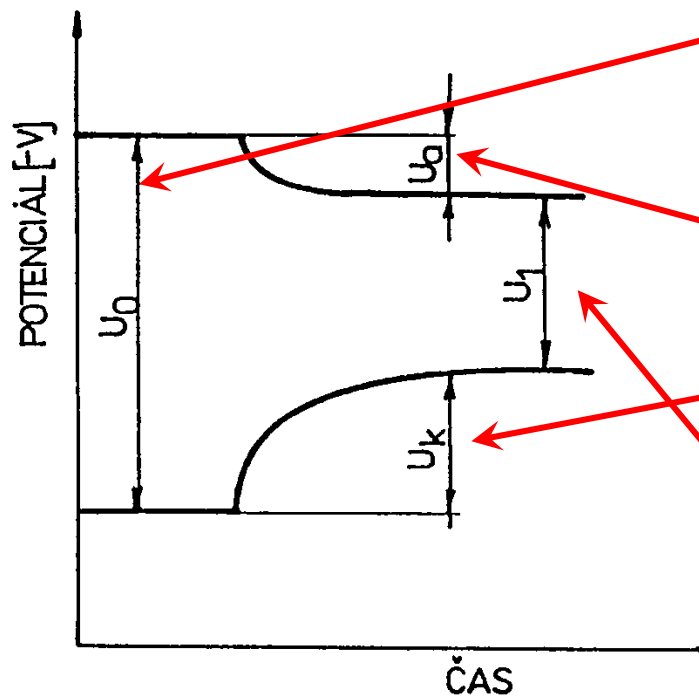
kov	potenciál [V]	kov	potenciál [V]
Sodík	- 2,71	Cín	- 0,14
Hořčík	- 1,55	Olovo	- 0,12
Hliník	- 1,33	Vodík	0,00
Zinek	- 0,76	Antimon	+ 0,20
Chrom	- 0,56	Měď'	+ 0,34
Železo	- 0,44	Stříbro	+ 0,80
Kadmium	- 0,40	Rtuť'	+ 0,86
Kobalt	- 0,29	Zlato	+ 1,36
Nikl	- 0,23		

Ušlechtilost a korozní odolnost kovů

- Kladnější potenciál → ušlechtilejší kov
- Pasivovatelné kovy:
Fe, Cr, Ni, Ti ...
 - Vznik korozních produktů
→ pasivní vrstva na povrchu
→ přesuny řadě korozní odolnosti
- Ušlechtilost kovu
 - závisí na korozním prostředí
- Vzájemná ušlechtilost
 - různá při různé teplotě

Elektrochemická ušlechtilost	Korozní odolnost
Au	Au
Ag	Zr
Cu	Ti
Pb	Ag
	- Cr a CrNi oceli – pasivní stav
Sn	Cr
Ni	Cu
Cd	Ni
Fe	
Cr	Pb
	- Cr a CrNi oceli - aktivní stav
Zn	Al
Mn	Sn
	- ocel a litina -
Zr	Fe
Ti	Cd
Al	Zn
	- Mg slitiny -
Mg	Mg
	Mn

Polarizace a depolarizace



- Hodnoty standardního potenciálu na začátku koroze

Polarizace

- polarizace na anodě + pokrytí produkty rozkladu
- polarizace na katodě – kationty H^+ - pokrývají povrch, brání dalším iontům v přístupu na katodu
- zmenšení potencionálního rozdílu mezi anodou a katodou
→ zpomalení koroze

Depolarizace

- pohyb elektrolytu
- odstranění sraženiny - odpadne z anody
- oxidace H^+ na katodě kyslíkem
- zrychlení koroze

U_0 - počáteční rozdíl mezi anodou a katodou

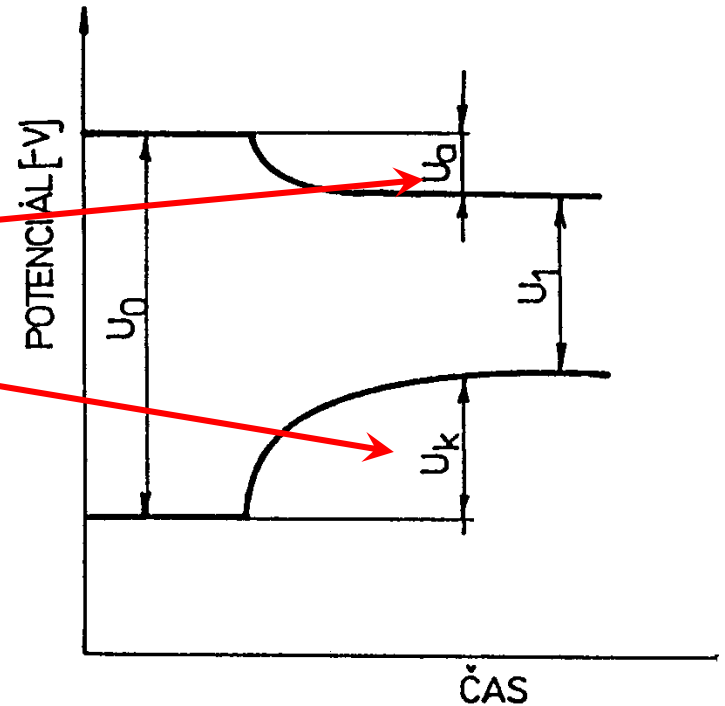
U_a - anodová polarizace

U_k - katodová polarizace

U_1 - ustálený rozdíl

Polarizace a depolarizace

- spojení kovů s různými potenciály
→ vzájemná polarizace:
posun potenciálu:
 - kladným směrem u anody +
 - záporným směrem u katody –→ ustálení nového potenciálu
- méně ušlechtilý kov (anoda): $\uparrow$ rychlost koroze
- více ušlechtilý kov (katoda): $\downarrow$ rychlost koroze
- **malá anoda - velká katoda**
malý povrch anody: intenzivní koroze
velký povrch katody: depolarizační reakce
- **velká anoda - malá katoda**
z hlediska koroze méně nebezpečná kombinace



Potenciometrická křivka korozivzdorné oceli

J : proudová hustota: dodávaná vnějším zdrojem nebo depolarizační reakcí, **E** : potenciál

A - oblast aktivního rozpouštění

E_{kor} : aktivní rozpouštění (přechod kovu do iontového stavu)

J_{kp} : začínají vznikat oxidy nebo hydratované oxidy pasivovatelných kovů (Fe, Cr, Ni, Ti, Al...)
→ nová dvojice: elektrolyt - oxid (ušlechtilejší chování)

P - oblast pasivity - rychlost rozpouštění kovu klesá až o několik řádů→

E_p : pokrytí povrchu pasivním filmem

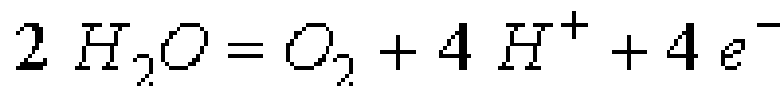
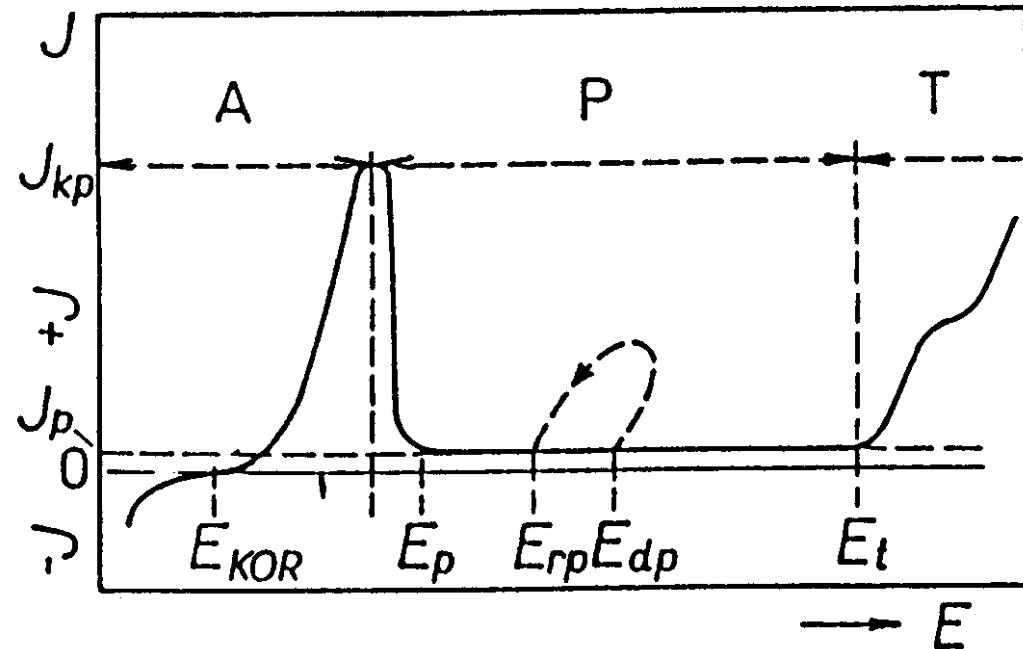
J_p : proudová hustota v pasivitě (konst.)

E_{dp} : depasivační potenciál průrazu
vliv specifických iontů ($\text{Cl}^- \dots$)
porušení pasivační vrstvy →
bodová nebo důlková koroze

E_{rp} : repasivační potenciál
obnovení pasivity

T - oblast transpasivity

růst proudové hustoty oxidací kovu
na vyšší oxidační stupeň (více e^-),
oxidace některé ze složek slitiny
rozklad elektrolytu, např.:



Korozní články

- **Elektrochemické články:**

- **korozní galvanický článek**
dva **různé** kovy v elektrolytu
- **korozní koncentrační článek**
dva **stejně** kovy v elektrolytu o **různé** koncentraci
- **korozní teplotní článek**
dva **stejně** kovy v elektrolytu o **stejně** koncentraci ale s **různou** teplotou

- **Elektrolytický článek**

- kov jako vodič a elektroda:
koroze bludnými proudy



Litina - měď

1 cm

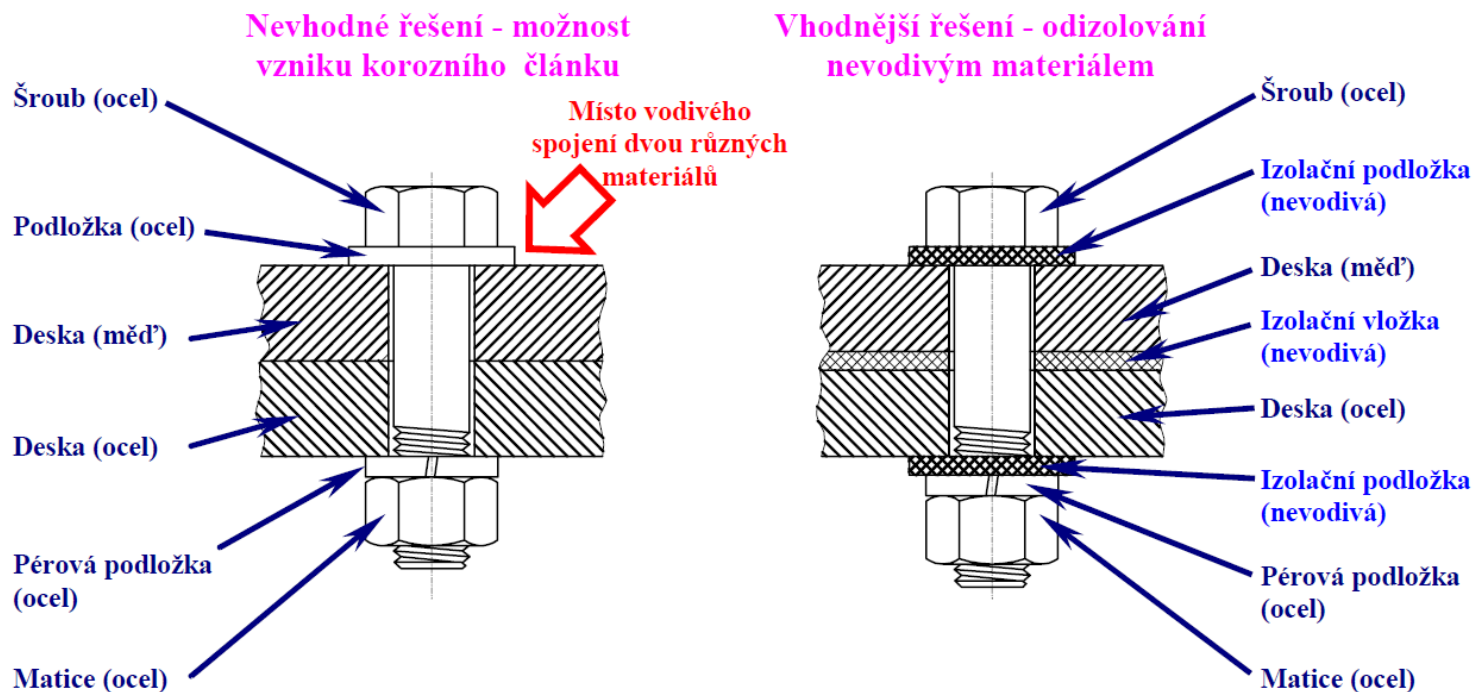
Trubka rozvodu plynu - domovní měděný rozvod

Prostředí: půda

Korozní galvanický článek

- dva různé kovy ponořené nebo omočené elektrolytem:

Př.: šroubové a nýtové spoje, spoje potrubí z různých materiálů



- dva stejné kovy s různě opracovaným povrchem
 - anoda = povrch s menší drsností
 - nebo povrch tvářený za studena



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

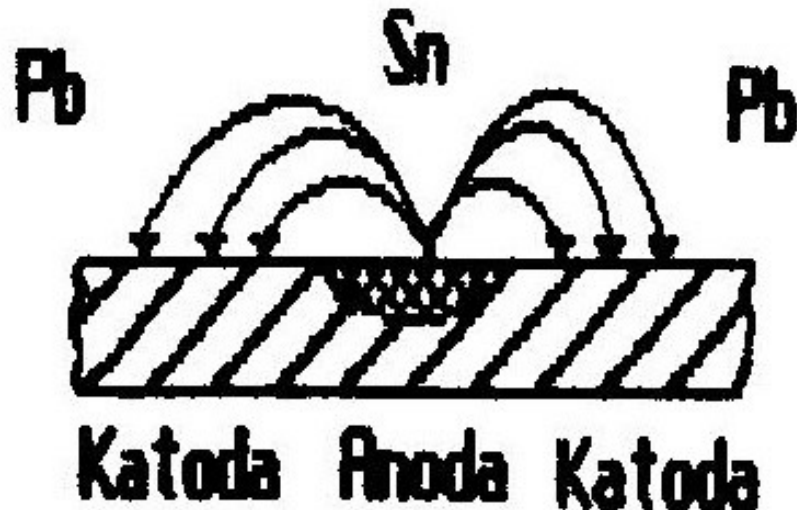
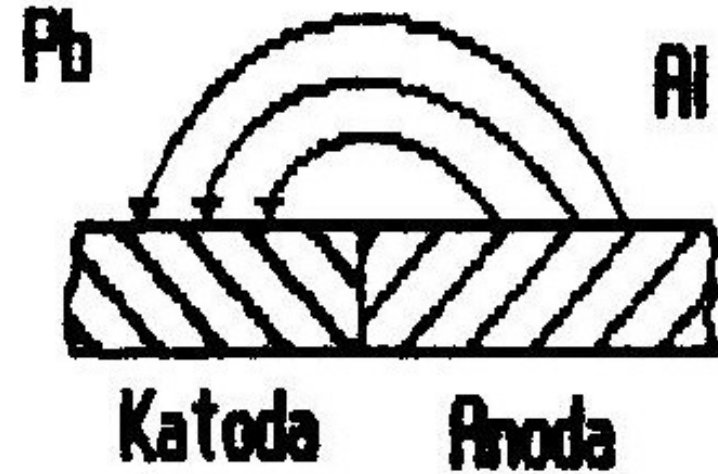
MSMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Korozní galvanické články

- Typy korozních galvanických článků:

- makročlánky

- lokální mikročlánky - vměstky, nehomogenity, nečistoty



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MSMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Galvanická koroze - makročlánek

Kov - kov:

- Kov se zápornějším elektrochemickým potenciálem (anoda)
 - přednostně koroduje
- Kov s kladnějším potenciálem (ušlechtlejší)
 - koroduje pomaleji než když není s anodou vodivě spojen
 - ochrana před korozí

ALE: katoda se může zaktivovat

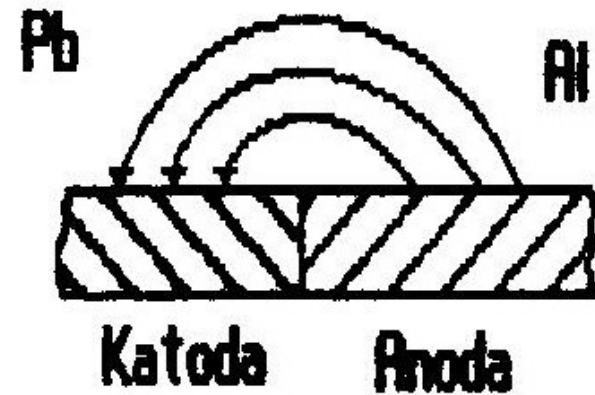
- začne se vylučovat H → poškození struktury

Využití:

- Katodická ochrana obětovanou anodou

Nebezpečí:

- Přednostní rozpouštění uhlíkové oceli navařené na konstrukci z korozivzdorné oceli
- Nejintenzivnější koroze: v těsné blízkosti spojení dvou kovů
 - směrem od rozhraní se rychlost reakce zpomaluje:
 - elektrický odpor roste se vzdáleností
 - omezená koroze - malá plocha u spoje kovů



Galvanická koroze

- Vliv vodivosti na účinek článku:**

malá vodivost:

- makročlánek vůbec nevznikne
elektrolytická "dráha" je příliš dlouhá
- lokalizace koroze

- Vodivost elektrolytů:**

50% H_2SO_4 : 30 až 40 Sm^{-1}

běžné soli: 1 Sm^{-1}

destilovaná voda: $< 1 \text{ mSm}^{-1}$



Měď - zpasivovaná ocel

Trubka rozvodu plynu

- pasivní vrstva ocelové výztuže v betonu
- potenciál kladnější (ušlechtilejší) než Cu

Prostředí: půda s nízkým měrným odporem ($< 10 \Omega\text{m}$), spodní voda

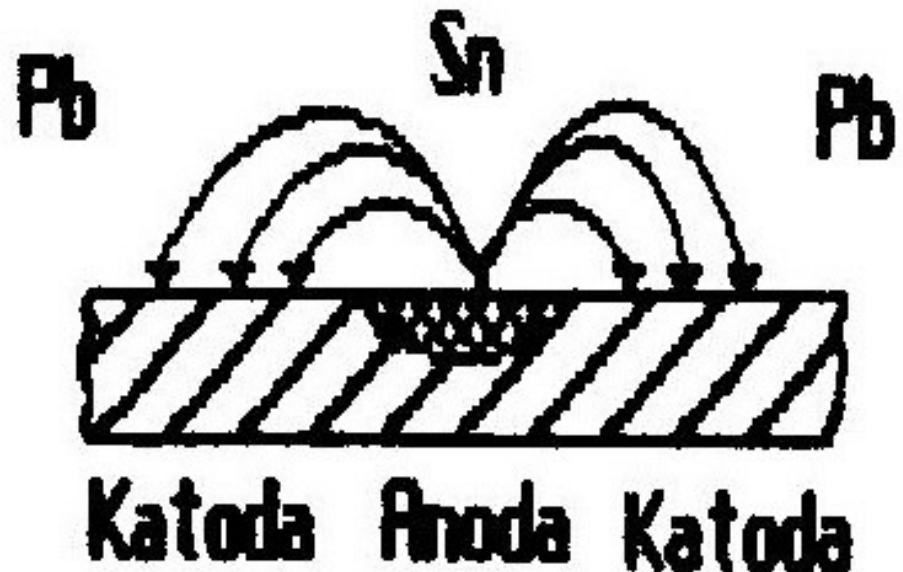
Doba expozice: 16 let

Galvanická koroze - mikročlánek

Základní kov obsahující jiný kov
s jiným elektrochemickým potenciálem

Koroze:

- selektivní
 - mezikrystalová
 - transkrystalová
 - extrakční
- (viz dále)



Galvanická koroze

- **Protikorozní ochrana:**

- obětované anody - katodická ochrana (Mg, Zn, Al ...)
- anodické povlaky, nejčastěji zinkové:
velká anoda (Zn) - malá katoda (ocel v porušeném místě)
- pasivace méně ušlechtilého materiálu:
anodická ochrana protektory:
Fe - C, Ti - Pt ...
- legování pasivovatelných kovů (Ti, korozivzdorné oceli ...) ušlechtilými kovy (Pt, Pa, Cu ...)



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

2. Typ korozního napadení

A - rovnoměrné

1 - původní povrch

2 - povrch po napadení

B - nerovnoměrné

C - skvrnité

D - důlkové

E - bodové

F - podpovrchové

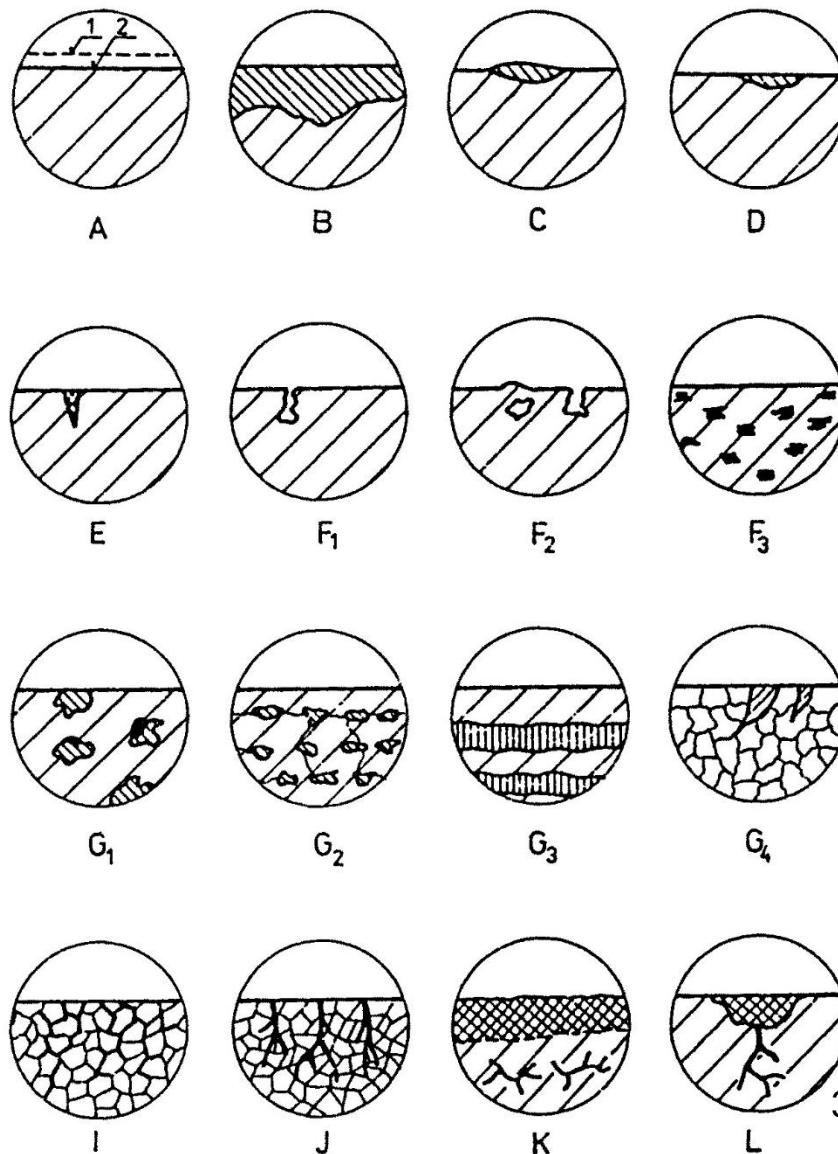
G - selektivní

I - mezikrystalové

J - transkrystalové

K - extrakční

L - korozní trhliny



Rovnoměrná koroze

Rovnoměrný průběh:

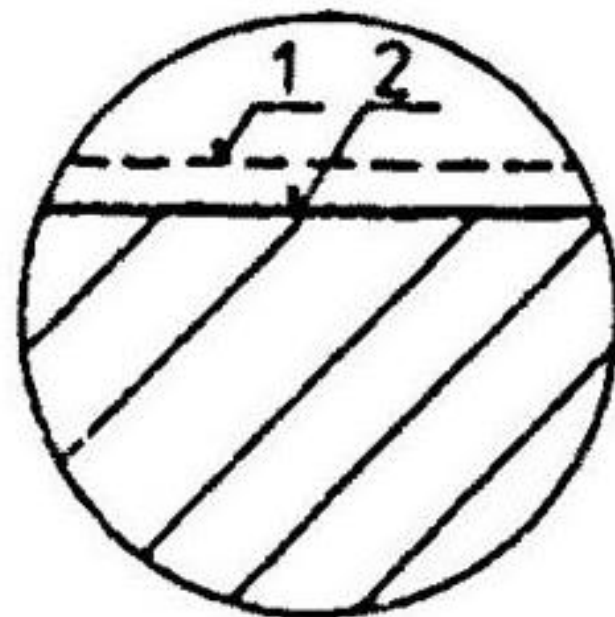
- korozní zplodiny většinou rovnoměrně pokrývají povrch materiálu → na každém místě povrchu ubude za stejnou dobu stejné množství kovu
- místní fluktuace v úbytku kovu - zanedbatelné
- výskyt: homogenní kovový povrch i okolní prostředí
- vyrovnané teploty a koncentrace složek na rozhraní prostředí - kov

Příklad:

- ocel v atmosféře: "rezavění"
- ocel ve zředěných kyselinách
- nebezpečnost:
relativně nízká

**lze odhadnout čas do
poškození konstrukce:**

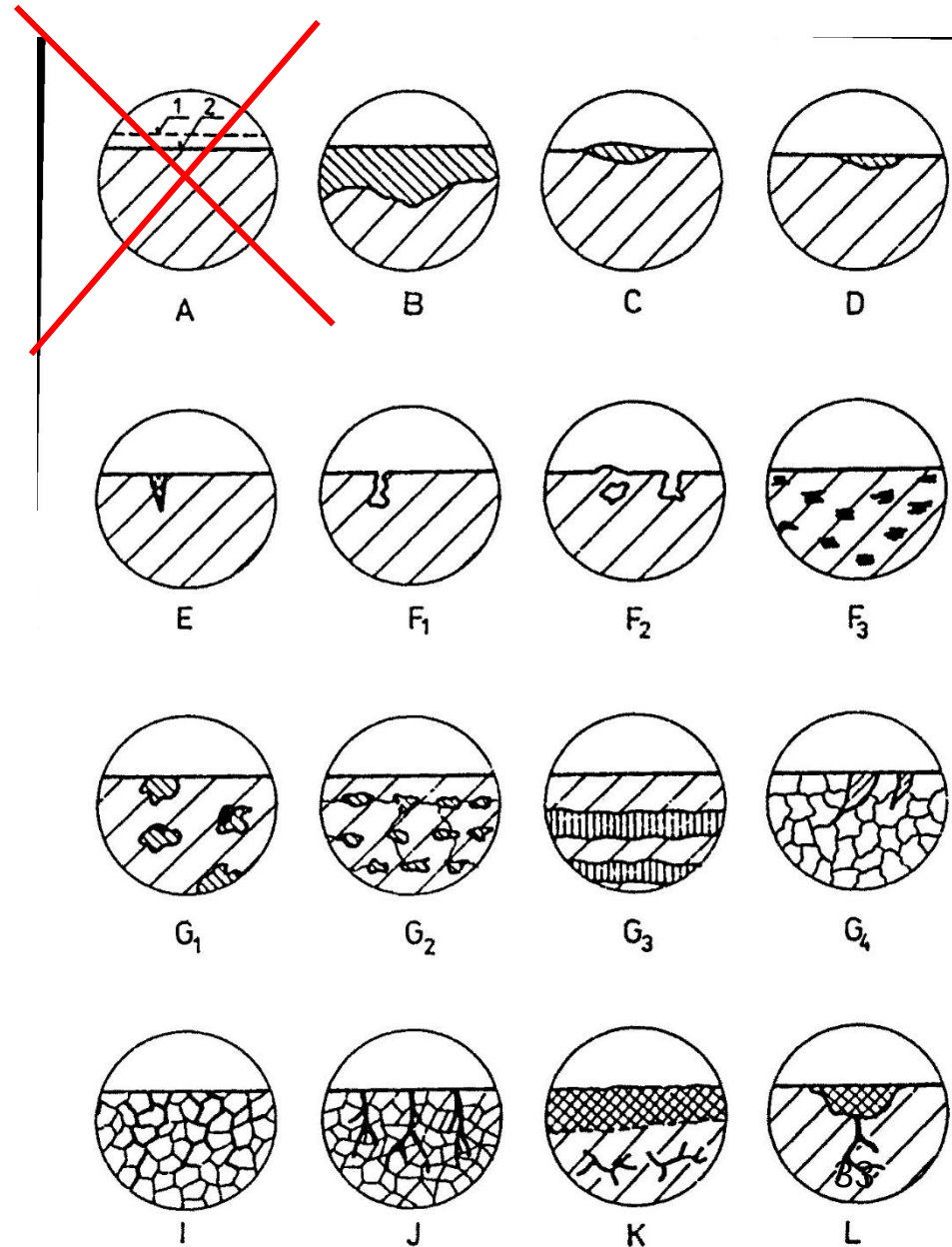
rychlost v $[\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}]$, $[\text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}]$



1- původní povrch
2- povrch po napadení

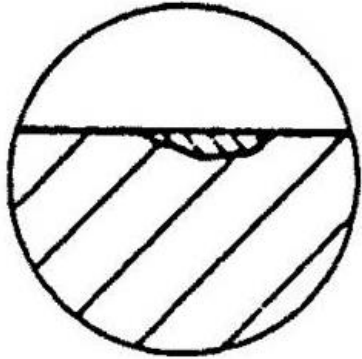
Nerovnoměrná koroze

- typy:
koroze galvanická, bodová,
štěrbinová, mezikrystalová,
selektivní, erozní, korozní
praskání ...
- zkorodování malého množství
kovu
→ výrazné zhoršení vlastností
výrobků, zejména
mechanických
- nebezpečnost:
 - **obtížný odhad vývoje**
 - selhání výrobku v kratší době

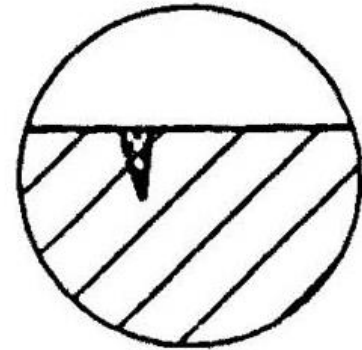


Důlková a bodová koroze

Průměr důlku větší – menší než hloubka



korozní odolnost většiny kovů
v reálných korozních prostředích
zajištěna tenkou ($\sim$ nm) pasivní
vrstvou korozních produktů



lokální porušení pasivní vrstvy jinak odolného povrchu
(Fe, Cr, Al, Ni, korozivzdorné oceli ...)

- iniciace: dostatečná oxidační schopnost prostředí (ionty Cl^- , kyslík, chromáty ...)
- vznik různě hlubokých důlků často s velice úzkým hrdlem
- mechanismus bodové koroze - jako štěrbinová koroze (viz dále)
- nebezpečí: proděravění materiálu



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

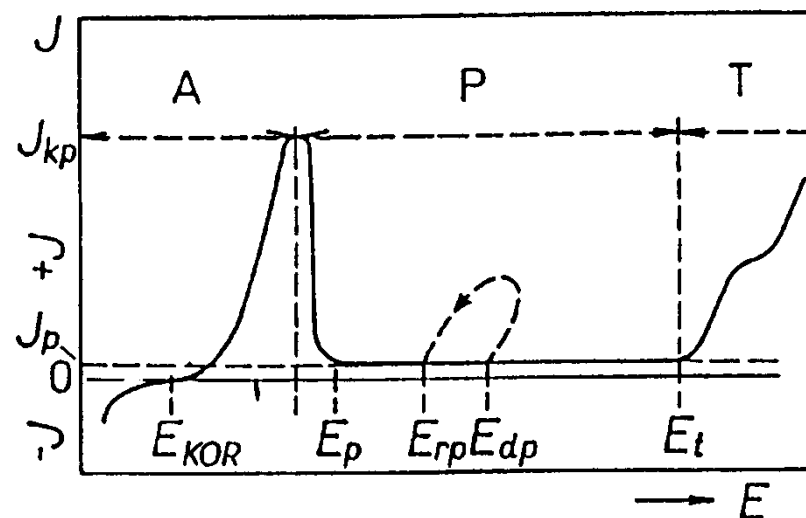
Bodová koroze (pitting)

Příklad:

- **Galvanická koroze** korozivzdorné oceli:

- průrazový potenciál E_{dp}
- repasivační potenciál E_{rp} :
kladnější hodnoty stand. potenc.
→ kov odolnější vůči bodové korozi

- Překročení E_{dp} :
lokální porušení pasivní vrstvy:
na velmi malé ploše dochází
k aktivnímu rozpouštění kovu
- E_{rp} - potenciál dosažený polarizací
záporným směrem od E_{dp}
→ povrch kovu znovu zpasivuje



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Bodová koroze

Materiál:

austenitická korozi vzdorná
ocel FeCr18Ni9Ti

Předmět:

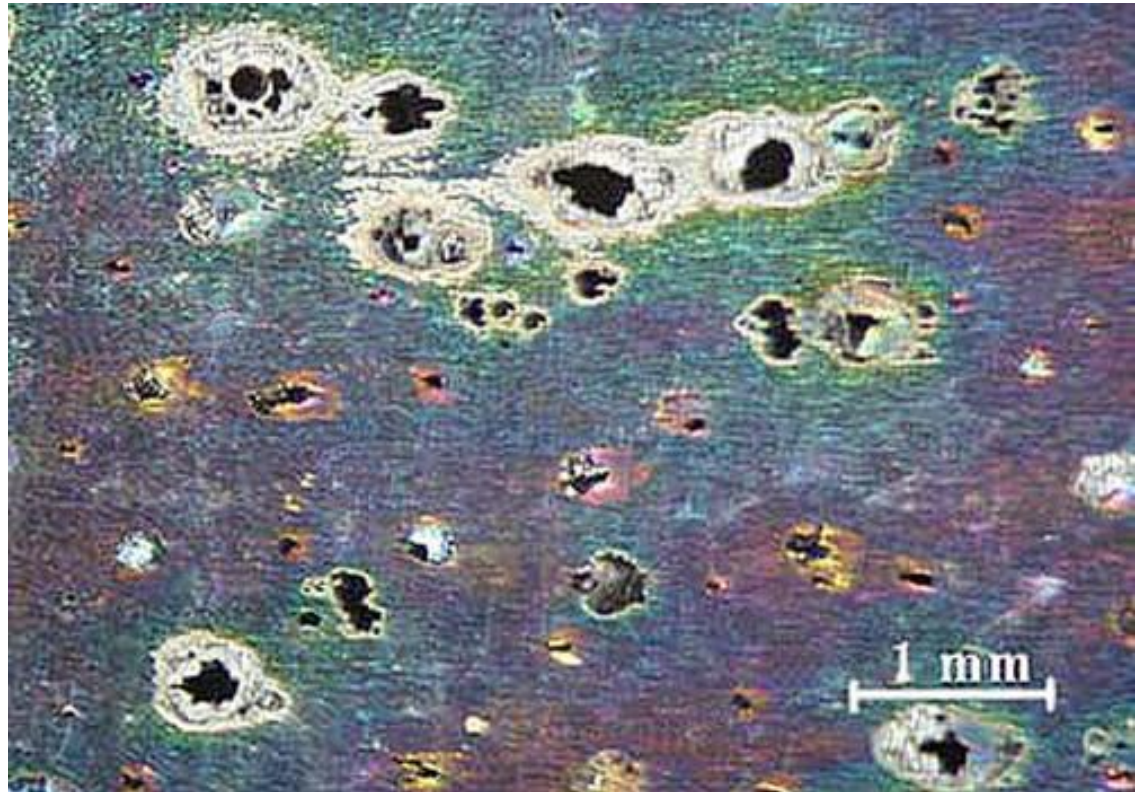
plech - tloušťka 0,8 mm

**Zkouška odolnosti
proti bodové korozi**

ASTM G 48

Prostředí:

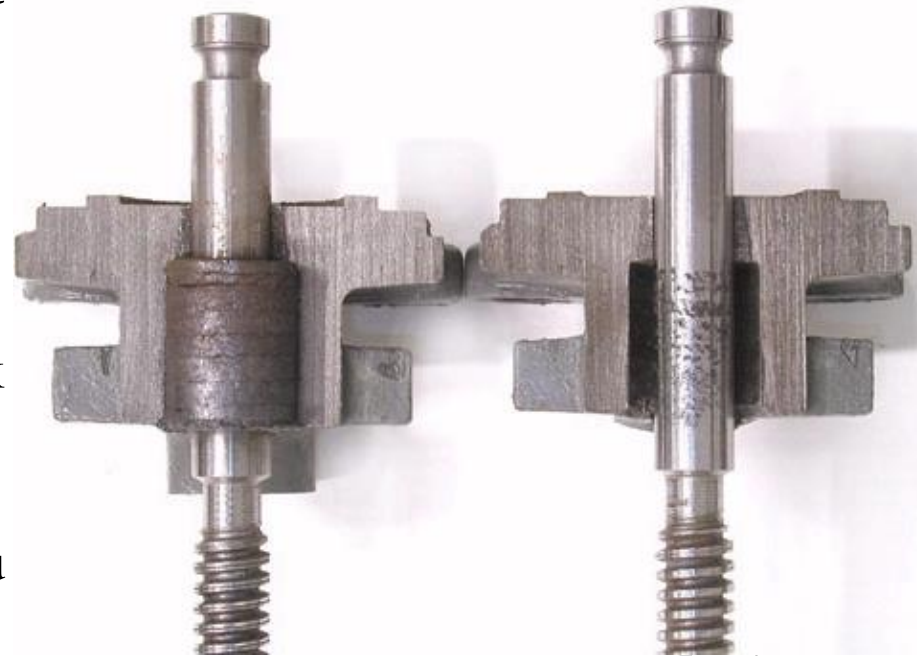
roztok FeCl_3 - koncentrace 20 g/l
teplota 60 °C
čas 2,5 h



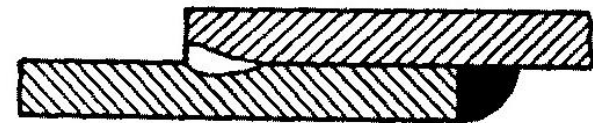
Štěrbinová koroze

Výskyt:

- místa, kde je odděleno malé množství kapaliny - špatný oběh prostředí
- kapiláry nebo štěrby - rozměr ústí pod $10\mu\text{m}$
- konstrukční štěrby: trubka - trubkovnice
- závitové spoje
- lemové spoje
- nýťované spoje
- póry ve svarech
- pod podložkami, těsněními
- pod těsníci plochami u spojů a ucpávek
- pod nekovovými úsadami (výměníky...)
- pod korozními produkty
- pod povlaky, které ztratily adhezi ke kovu
- v trhlinách a dalších necelistvostech přeložky), které ústí na povrchu



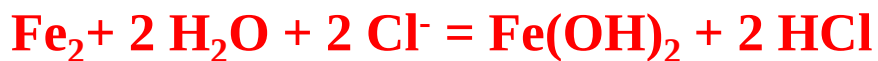
Štěrbinová koroze vřetena uzavíracího ventilu z Cr korozivzdorné oceli pod těsněním ve vodě (vpravo)



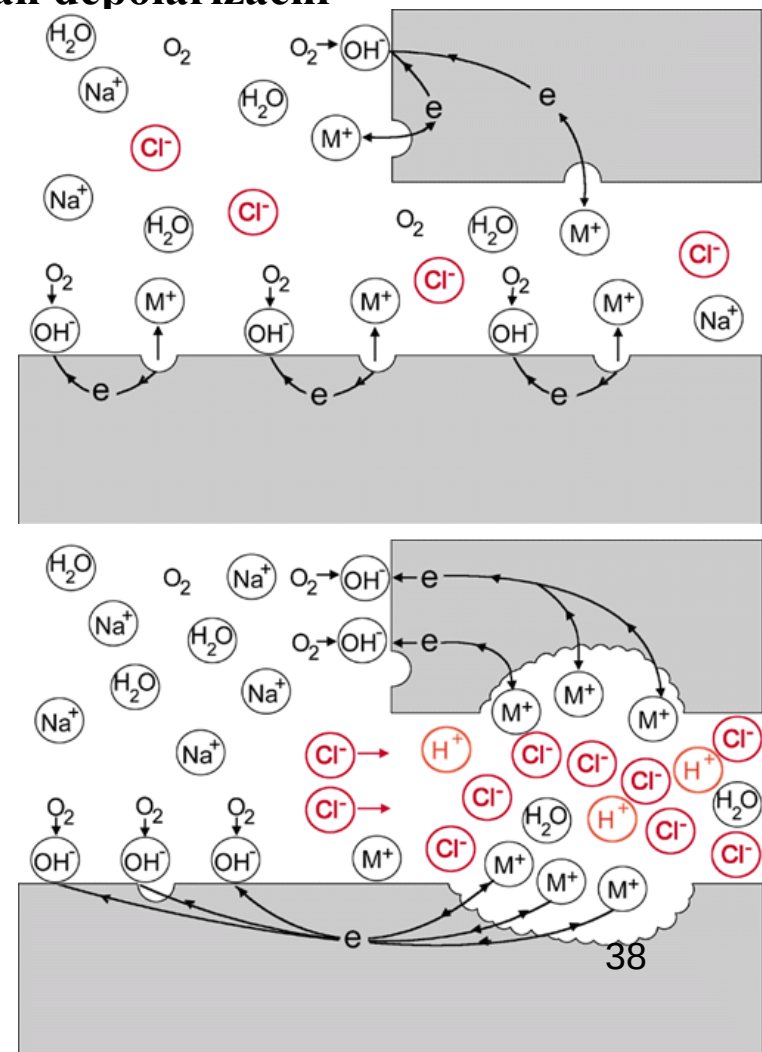
Štěrbinová koroze

Příklad:

- korozivzdorná ocel v provzdušněné vodě s chloridy (NaCl) - pasivní stav
- O_2 rozpuštěný v roztoku uvnitř štěrbině spotřebován depolarizační (katodickou) reakcí ($\rightarrow OH^-$)
- přísun dalšího O_2 omezen
 - roztok uvnitř štěrbině není vyměňován
- nedostatek pasivačního činidla (O_2)
 - $\rightarrow$ porušování pasivní vrstvy
- vnitřní povrch štěrbině: anoda - oxidace složek ($Fe, Cr, Ni \dots \rightarrow Me^+$)
- uvolňované e^- odváděny kovem mimo štěrbinu $\rightarrow$
- okolí štěrbině: katoda - depolarizační reakce
- náboj kationtů rozpuštěných kovů ve štěrbině kompenzován migrací Cl^- a OH^- do štěrbině
- hydrolyza (rozklad vody):



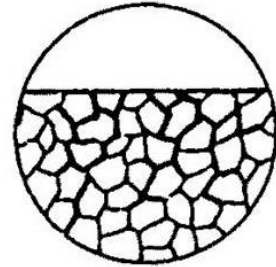
$\rightarrow$ podmínky uvnitř štěrbině agresivnější
(pH = 2 až 3) $\rightarrow$ aktivní stav



Mezikrystalová koroze

Vznik:

- hranice zrn mohou mít jiné složení než ostatní kov - rychlejší koroze
- snížení obsahu složky zajišťující pasivovatelnost (Cr ...) v blízkosti hranic zrn



Příklad:

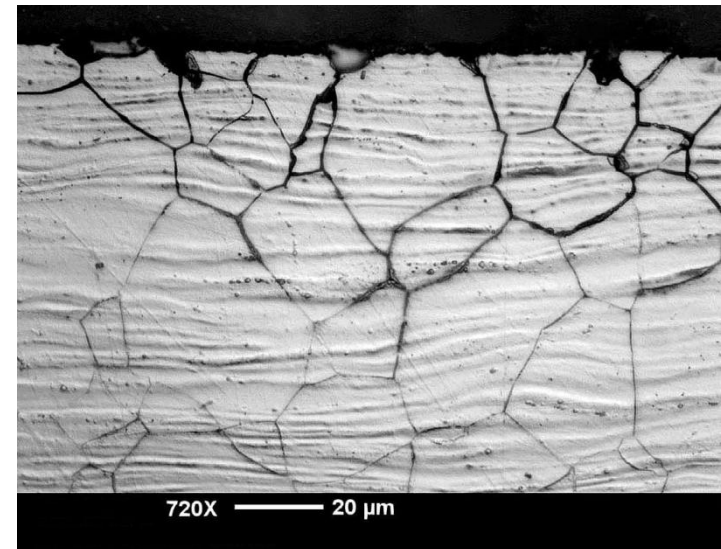
- korozivzdorné oceli:
ohřev v kritické teplotní oblasti (500 - 800°C), např. při svařování
→ precipitace karbidů s vysokým obsahem Cr na hranicích zrn
→ **oblasti ochuzené o Cr pod 12 %
rychleji korodují**
→ ztráta soudržnosti zrn a mech. pevnosti bez pozorovatelné vzhledové změny

Náprava:

snížení obsahu C
stabilizace C

- karbidotvorné prvky: Ti, Nb, Zr, V...

tepelné zpracování (rozpuštěcí žíhání) **austenitická korozivzdorná oc.**



Mezikrystalová koroze

Materiál:

austenitická korozivzdorná ocel
12FeCr18Ni9

Předmět:

mechanicky namáhaný pásek
20 x 70 x 4 mm

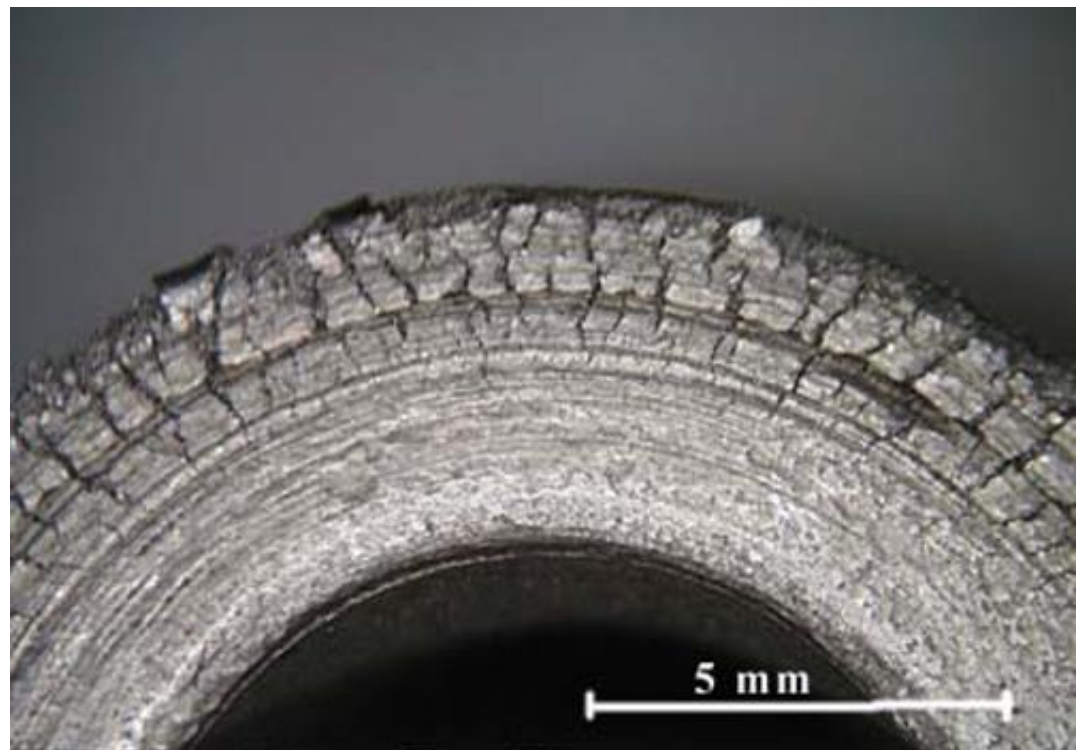
Zkouška odolnosti

ASTM A 708

zcitlivění: 2 h při 650°C

(precipitace karbidů)

ohyb a expozice:



Prostředí:

100 ml koncentrované H_2SO_4 + 100 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

doplněno na objem 1000 ml destilovanou vodou,

Cu hobliny, var

Čas: 24 h

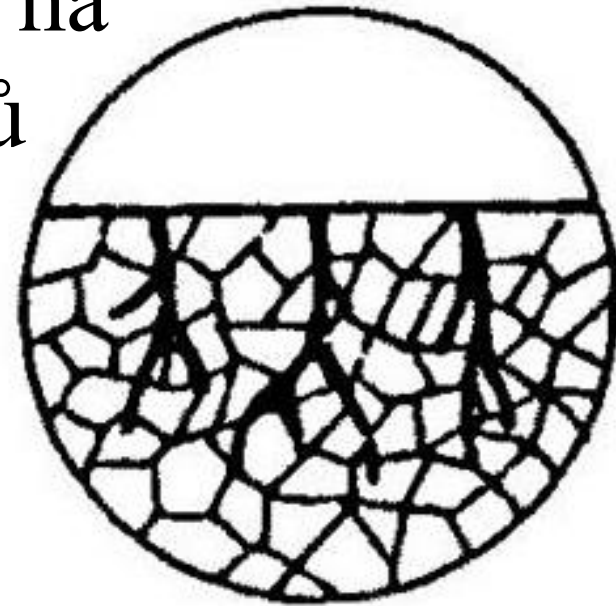


EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Transkrystalová koroze

- mezikrystalové šíření přejde na napadení samotných krystalů
- nebezpečí:
napadení nejsou běžně vizuálně pozorovatelná



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Selektivní koroze

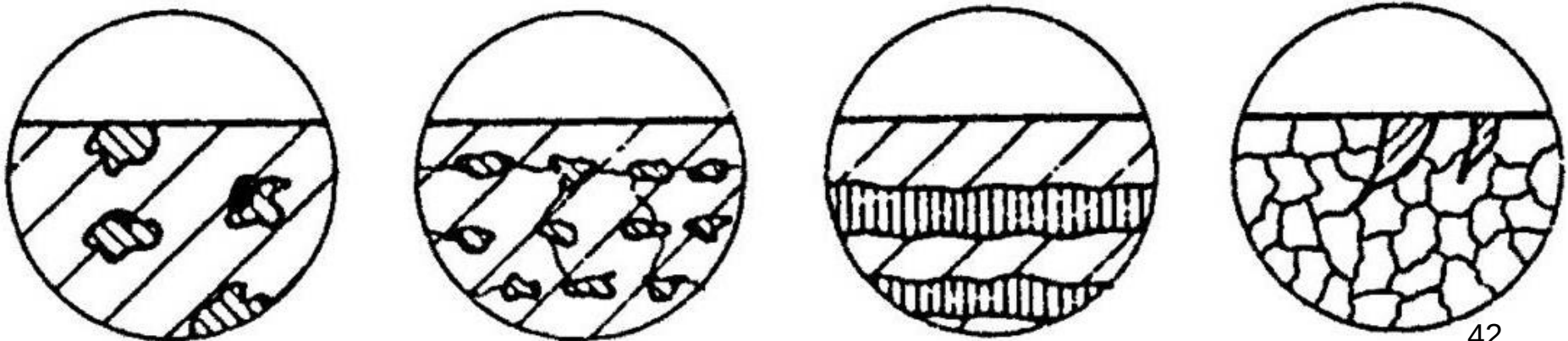
- přednostní rozpouštění méně ušlechtilé fáze slitiny

Příklad:

- Odzinkování mosazi:

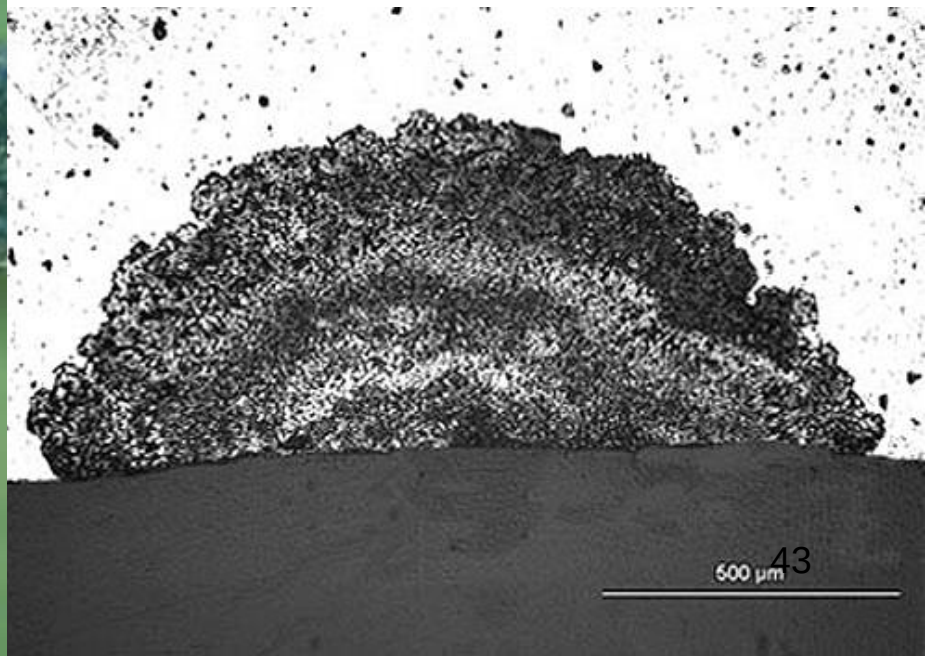
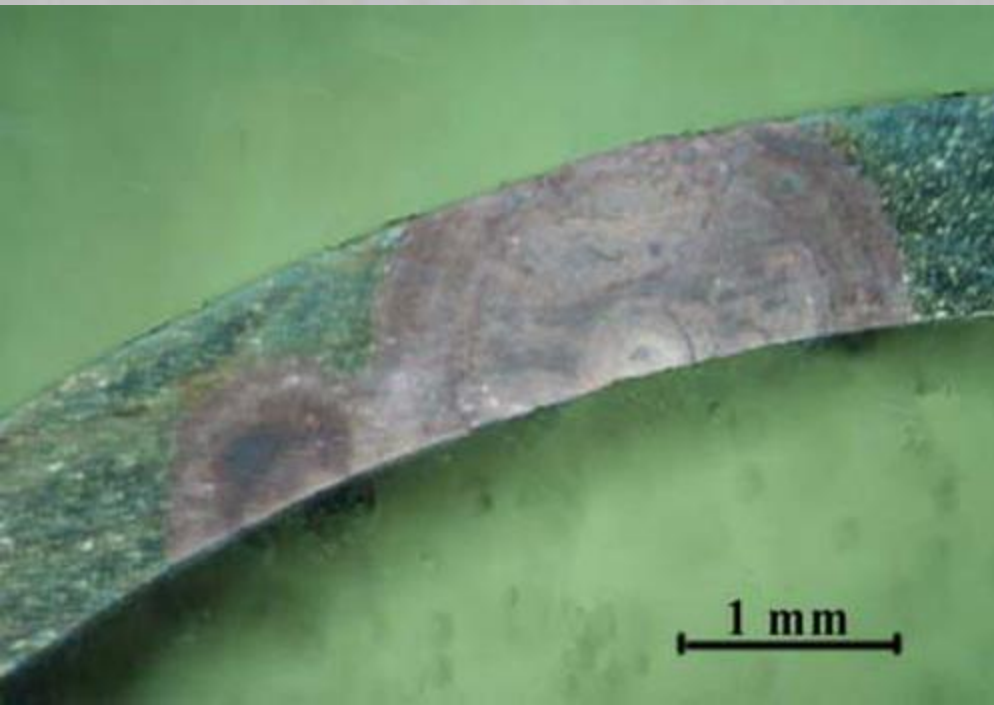
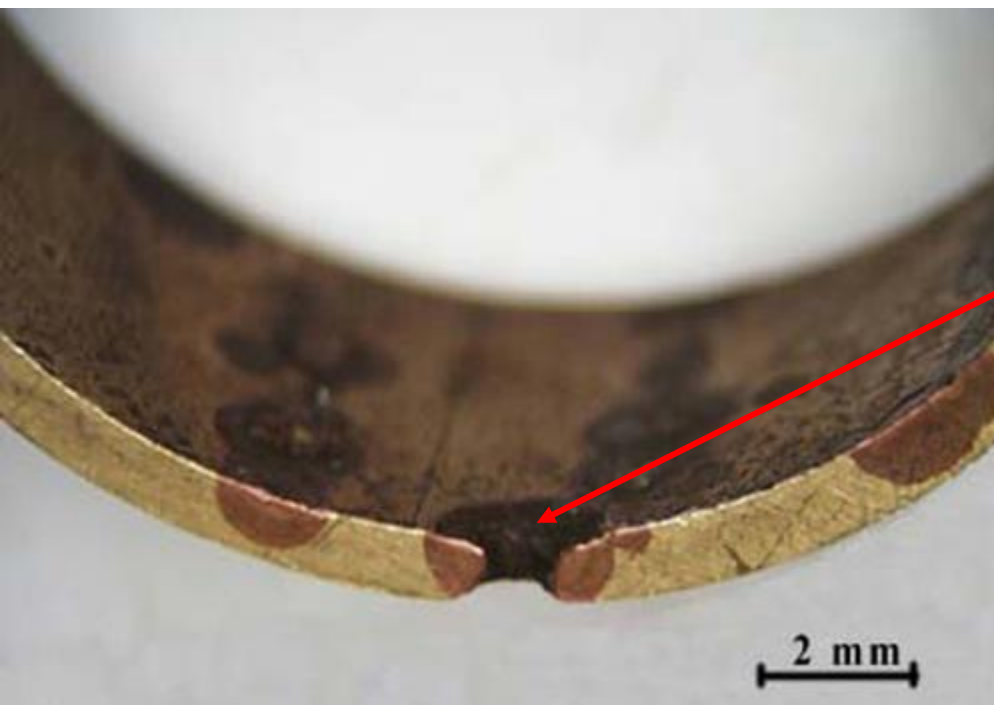
Zn méně ušlechtilý kov než Cu
více náchylný ke korozi

jeho úbytek ve slitině → zhoršení mechanických vlastností



Selektivní koroze

- **Důlkové odzinkování mosazi**
- Mosaz Ms70
- Trubka: průměr 20 mm,
tloušťka stěn 1 mm
- Prostředí: voda
- Doba expozice: roky



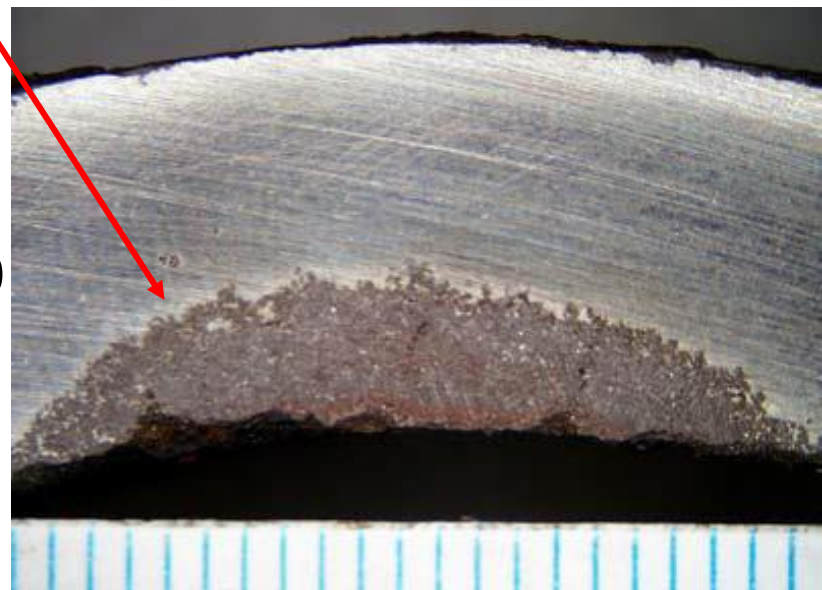
Selektivní koroze

Příklady:

- selektivní **rozpuštění Fe** v šedé litině (**spongioza**), grafit je ušlechtlejší →
 - porézní struktura grafitu
 - s horšími mechanickými vlastnostmi
 - ve vodách i v půdě
- **odhliníkování** hliníkových bronzů
- **odkřemíkování** křemíkových bronzů
- **odcínování** cínových bronzů
- **odměďování** nebo **odniklování** monelů (Ni-Cu)
- odměďování slitin zlata
- odcínování zubních amalgámů

Ochrana:

- náhrada materiálu, např. litiny bez lupínkového grafitu,
- katodická ochrana
- povlaky



Korozní praskání

- Kombinace:

korozní prostředí + tahové pnutí:

vnější statický tah

tahové vnitřní pnutí, např. po tváření za studena
cyklické namáhání s tahovou složkou (únava)

- Snížení deformační práce nutné k porušení materiálu oproti namáhání v inertním prostředí

Trhliny:

vznik:

- místo lokálního porušení pasivní vrstvy (bodová koroze)

šíření:

- po hranicích zrn (interkrystalicky)

- napříč zrny (transkrystalicky)

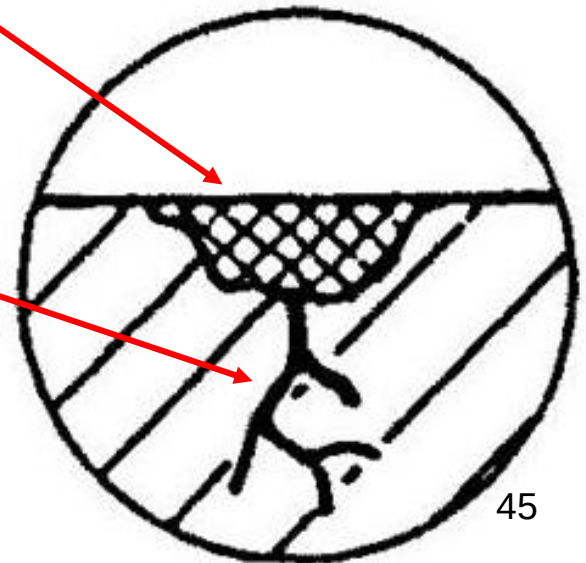
- Nevhodné kombinace kov - prostředí
při existenci tahového pnutí:

- Cu v prostředí s amonnými ionty

- korozivzdorná ocel v prostředí s chloridy

- uhlíková ocel v roztoku NaOH,

dusičnanů nebo hydrogenuhličitanů



Korozní praskání

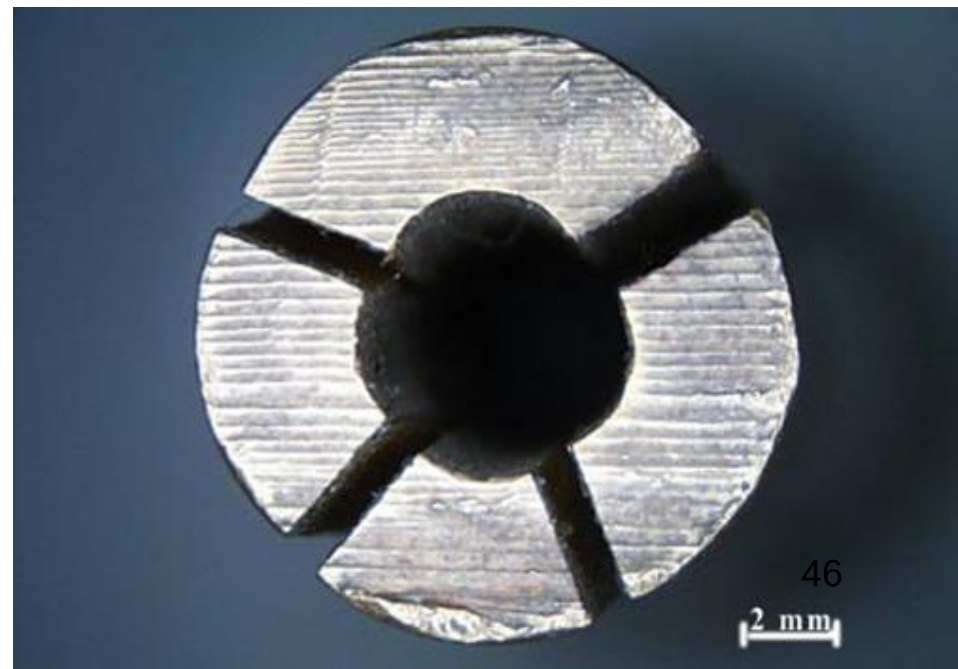
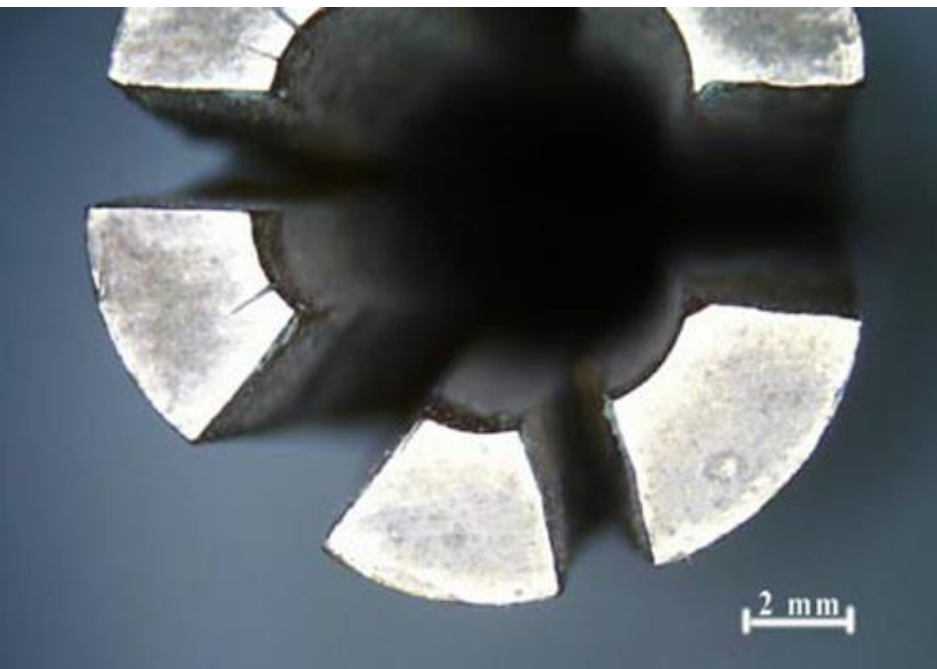
Mosaz Ms63

Trubka

**-průměr 10 mm, tloušťka stěn 3 mm,
délka 80 mm**

Prostředí: skladová atmosféra pod přístřeškem

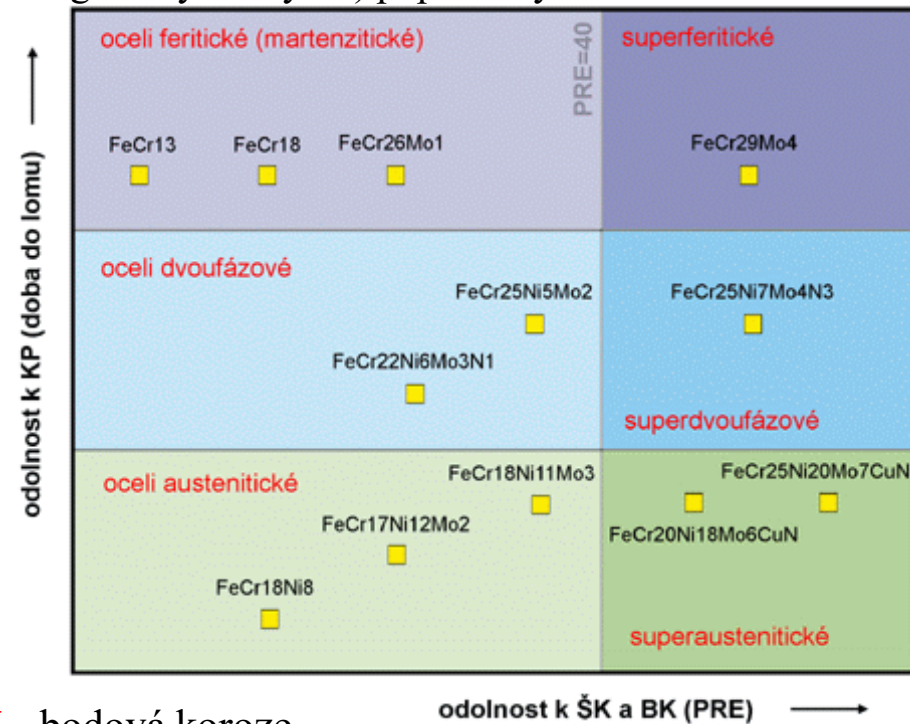
Doba expozice: více než 1 rok



Korozní praskání

Příklady:

- **Louhová křehkost oceli**
 - **dříve:** parní kotle z uhlíkové oceli, alkalizovaná voda k potlačení rovnoměrné koroze (pH nad 9) nýtované spoje: zkoncentrování hydroxidu přehřátím – lom tahově namáhaných nýtů → výbuch
 - **nyní:** svary na zásobnících, do kterých se dostává teplý hydroxid sodný
 - ochrana: anodická
- **Sezónní praskání mosazi** (Indie v období monzunů)
 - **dříve:** mosazné nábojnice s velkým vnitřním pnutím (v místě zalisování projektilu) ve vlhké atmosféře za přítomnosti amoniakálních par (rozklad organických zbytků) popraskaly
 - **nyní:** při vnitřním pnutí z tváření za studena
- **KP uhlíkové oceli v půdním prostředí**
 - za přítomnosti CO_2 / HCO_3^- resp. HCO_3^- / CO_3^{2-}
 - plynovody za kompresními stanicemi, kde je zvýšená teplota
- **KP korozivzdorných ocelí v chloridovém prostředí:**
 - austenitické Cr, Ni korozivzdorné oceli - náchylné
 - oceli dvoufázové - šíření trhliny se zastavuje na feritickém zrna
 - oceli feritické - odolné



KP - korozní praskání, **ŠK** - šěrbinová koroze, **BK** - bodová koroze

3. Charakter prostředí

Koroze:

- atmosférická
- v plynech
(chemické děje, vliv nečistot...)
- v kapalinách
nejrozšířenější forma koroze:
(elektrochemické děje, vliv nečistot, eroze, kavitace, mikroorganismy ...)
- v půdách
(elektrochemické děje ...)
- v betonech
- v organismech ...

Atmosférická koroze

- Elektrochemická koroze v atmosféře: až 60 % korozních ztrát
- **Stupeň ovlhčení** → tloušťka kondenzované vlhkosti: voda s rozpuštěnými složkami atmosféry a aerosoly
 - **aerosoly**: malé (10 nm až 10 μm) částice v plynu: pevné (dým) nebo kapalné (mlha)
- **Rosný bod** - relativní vlhkost vzduchu 100 %: pokles teploty → kondenzace
 - změna teploty ve dne a v noci → **srážení par**: kapičky rosy = elektrolyt
- **Kritická korozní vlhkost** ~ 60% relativní vlhkosti
 - vyšší vlhkost: vznik slabé vrstvičky elektrolytu (5 až 150 nm)
 - vliv nerovností povrchu a přítomnosti usazených tuhých částic
- Vliv kyslíku: tenké vrstvy vlhkosti kladou minimální překážky pro jeho difúzi
- Zvýšení účinku: SO₂, CO₂, CO, NaCl, H₂S, HCl, Cl₂, NO₂, NH₃, prach, popílek ...

Typ atmosféry	rychlost koroze Fe [mg.dm ⁻² .d ⁻¹]	podmínky
Neagresivní	0 - 5	poušť
Velmi mírná	10 - 30	suchý venkov, tropické vnitrozemí
Mírná	30 - 100	přímoří, město
Agresivní	100 - 150	tropy, průmyslové závody
Velmi agresivní	nad 150	mořský příboj, chemický průmysl

Koroze v plynech

- Plyn + kov $\rightarrow$ vznik chemických sloučenin
- Technická praxe:
koroze v plynech za vysokých teplot
 - metalurgie, chemický průmysl...
- Vlivy:
 - chemické složení plynného prostředí
 - teplota
 - tlaku plynu (resp. parciálního tlaku oxidační složky)

Koroze ve vodách

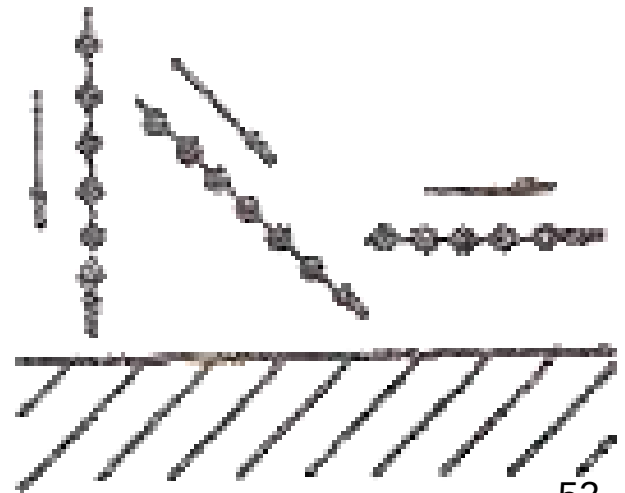
- Elektrochemický děj
- Další vlivy: přítomnost a obsah kyslíku, chemické děje, mechanické nečistoty, kavitace, mikroorganismy ...
- Koroze nekovových materiálů (plasty ...)
- Vody tvrdé – nejméně agresivní
CaCO₃ zabraňuje korozi
- Vody měkké – středně agresivní
- Vody mořské – nejagresivnější z přírodních vod
- Vody průmyslové: odpadní, chladiřenské, z chemického průmyslu...

Erozní koroze

- **rychle proudící prostředí:** plyn, kapalina
erozní porušování pasivní nebo ochranné vrstvy
→ zvýšená korozní rychlost kovu
- zvýšení erozního působení:
proudící plyn + pevná (písek ...) nebo kapalná (voda ...) fáze
proudící kapalina + pevná (písek ...) nebo plynná (pára ...) fáze
- projev: rýhy, vlnky, kapkovité a podkovovité důlky na povrchu kovu

Příklad:

- mosazné potrubí kondenzátorů:
chladícím médium:
voda znečištěná mechanickými částicemi
- potrubí z uhlíkové oceli:
vodní pára s kapkami vody od turbín

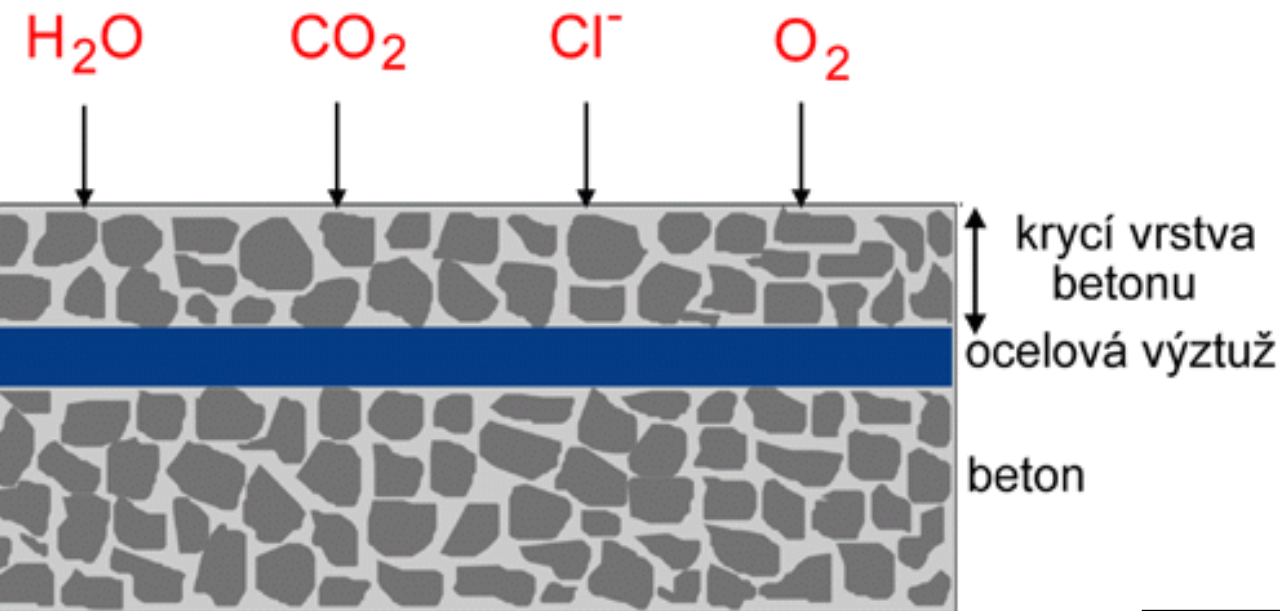


Koroze v půdách

- **Půda:** fáze tuhé (minerály), kapalné (voda), plynné (kyslík, dusík, oxid uhličitý...)
- **Elektrolyt** s rozpuštěnými plyny a solemi
- Koncentrace solí: zlomky procent až 4 %
- **Koncentrace vodíkových iontů:**
pH (potential of hydrogen - potenciál vodíku) - **vodíkový exponent**
pH - záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity **a** oxoniových kationtů
$$pH = -\log(a(H_3O^+))$$

vodný roztok: molekuly H_2O
oxoniové kationty $(H_3O)^+$
hydroxylové anionty $(OH)^-$
součin koncentrací obou těchto iontů vždy konstantní:
iontový součin vody: 10^{-14}
neutrální čistá voda: koncentrace obou iontů: 10^{-7} : $pH = 7$
kyseliny: **pH** < 7 přebytek $(H_3O)^+$: zvýšení jejich koncentrace 100×: 10^{-5} : **pH** = 5
zásady: **pH** > 7 přebytek $(OH)^-$: zvýšení jejich koncentrace 1000×: 10^{-10} : **pH** = 10
- **Bahnité půdy:** **pH** = 3
- **Hlinité až jílovité půdy:** kyselé (**pH** < 7), koroze za přístupu vodíkových iontů, důlková koroze
- **Kamenité půdy:** **pH** = 9,5
- **Písčité půdy:** nejmenší vlhkost, větší přístup vzduchu, více rovnoměrná koroze

Koroze v betonu

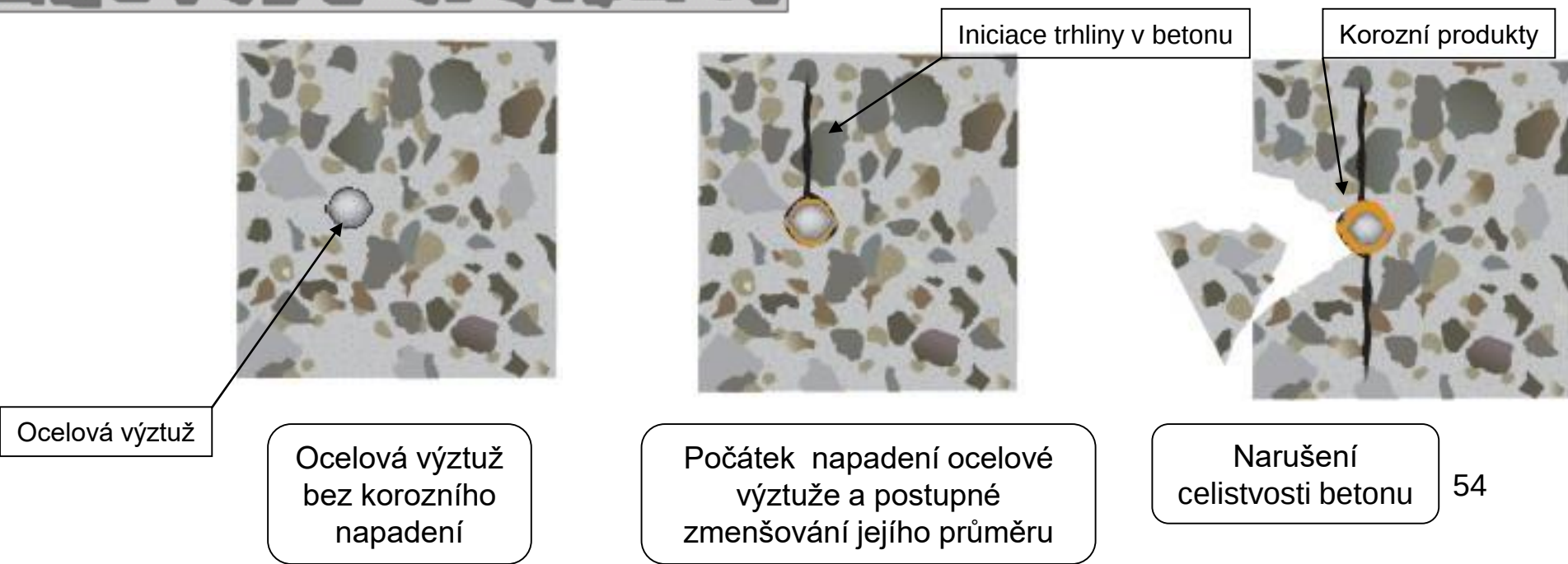


Beton: kompozitní materiál:

- pojivo: cement
- plnivo: kamenivo
- přísady, příměsi
- + voda $\rightarrow$ hydratace
 $\rightarrow$ tuhnutí

Cement:

- slínek (prášek získaný kalcinací při $1450^\circ C$ ze směsi vápence $CaCO_3$, jílu a železné rudy)
- sádrovec $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
- chemické přísady



Koroze v betonu

Beton:

Výztuže:

Pórový roztok:

pórovitý kompozit z kameniva a betonového tmelu

většinou z uhlíkové oceli – pasivní stav

- vznik z voľného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ po prúniku vody do betonu
pH 12,5 - 13,5: alkalita →

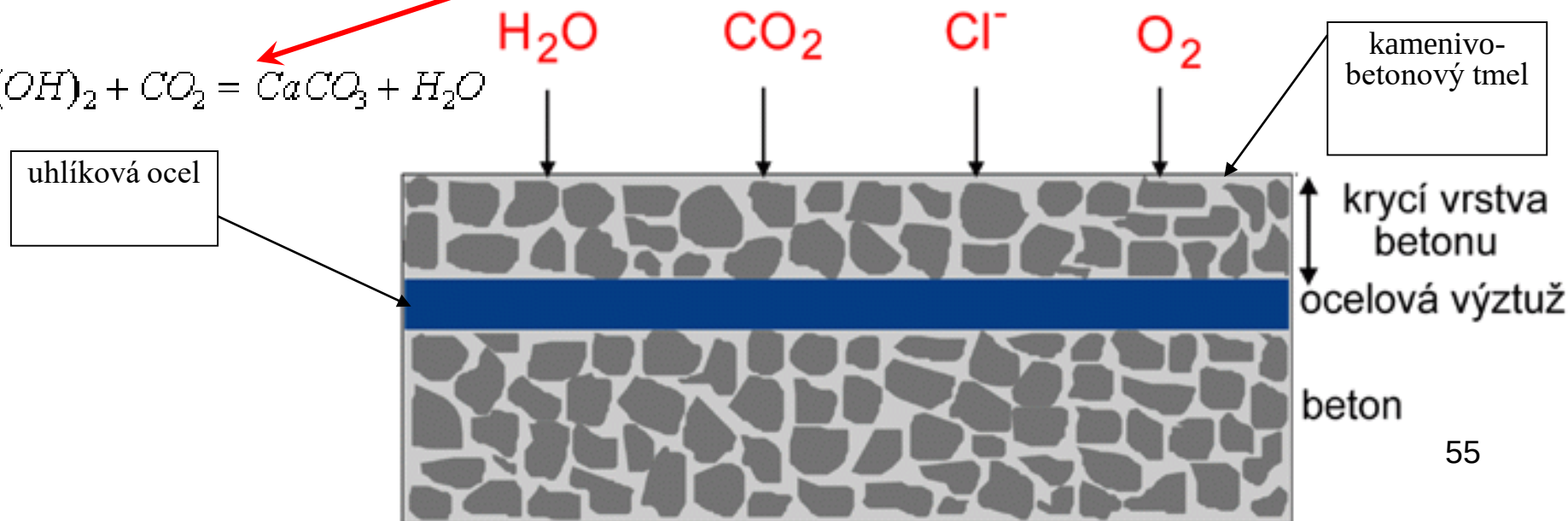
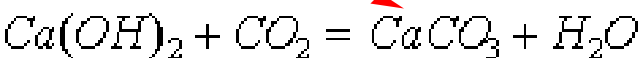
samovolná pasivace oceli → velmi malá korozní rychlost

- oxidační schopnost: dána přístupem kyslíku z atmosféry

- korozní agresivita: závisí především na přístupu CO₂ a chloridů

- průnik CO_2 z atmosféry do vlhkého betonu $\rightarrow$ reakce s $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$ přeměna na CaCO_3 (**karbonatace betonu**) $\rightarrow$ pokles pH

- prŭnik chloridŭ → aktivace oceli



Protikorozní ochrana výztuží betonu

- a) Omezení vstupu vlhkosti do betonu
- b) Omezení přístupu stimulátorů koroze do betonu
- c) Alternativní materiály pro výztuže
- d) Povlaky výztuže
- e) Elektrochemické metody
- f) Katodická ochrana preventivní, ochranná



Koroze v lidském organismu

- náhrady částí lidského organismu - působení tělních tekutin: roztoky s obsahem chloridů:
 $pH = 5,6 - 9$
- oxidační schopnost - dána hlavně obsahem kyslíku
- teplota obvykle 37°C
- náhrady kloubů a kostí (aloplastika)
- fixace zlomenin (osteosyntéza)
- zubní náhrady a výplně



Materiály pro náhrady kloubů

Požadavky:

- odolnost proti:
šěrbinové a bodové korozi, koroznímu praskání,
korozní únavě, korozně - eroznímu namáhání ...

Materiály:

- korozně odolné oceli
 - austenitické korozivzdorné oceli FeCr18Ni12-15Mo3
 - velmi nízký obsah síry ($<0,002\%$) a uhlíku ($0,02\%$)
 - tvářené za studena
- titan, nikl a jejich kombinace
 - titanové slitiny TiAl6V4, TiAlNb
- tantal, platina a jejich slitiny
- kobalt
 - slitiny CoCrMo, CoCrNiMo



4. Rozhodující vnější činitele

Koroze:

- za napětí  dle druhu namáhání:
- vibrační (opotřebení)
- bludnými proudy
 - korozní praskání
 - korozní únava
- (el. vedení - kovová zařízení v půdě)
- biologická (bakterie)



Korozní praskání

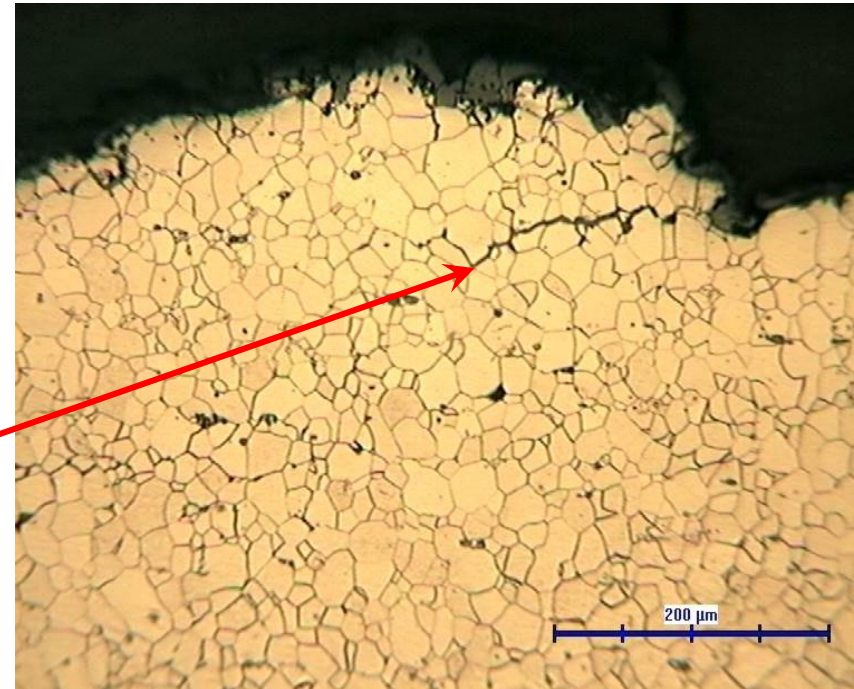
Korozní prostředí + mechanické napětí

→ transkrystalické
a mezikrystalické trhliny

→ křehký lom

Např.

- louhová křehkost
měkké uhlíkové oceli
- praskání mosazí



Korozní únava

Korozní prostředí + střídavá změna napjatosti :
synergující účinek

- a)** Plastická deformace a otupení kořene trhliny:
zvýšení teploty: změna struktury, aktivace
povrchových vrstev, vznik oxidů
- b)** Opakované porušení pasivační vrstvy

rychlost šíření trhliny:

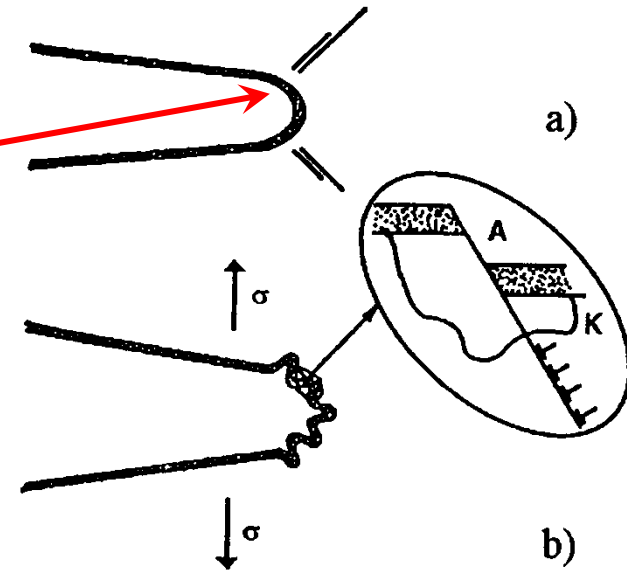
$$dc / dN = C \cdot \Delta K_I^n$$

c - délka trhliny

N - počet cyklů

C, n - konstanty

K_I - faktor intenzity napětí



A - anoda (rozpouštění)

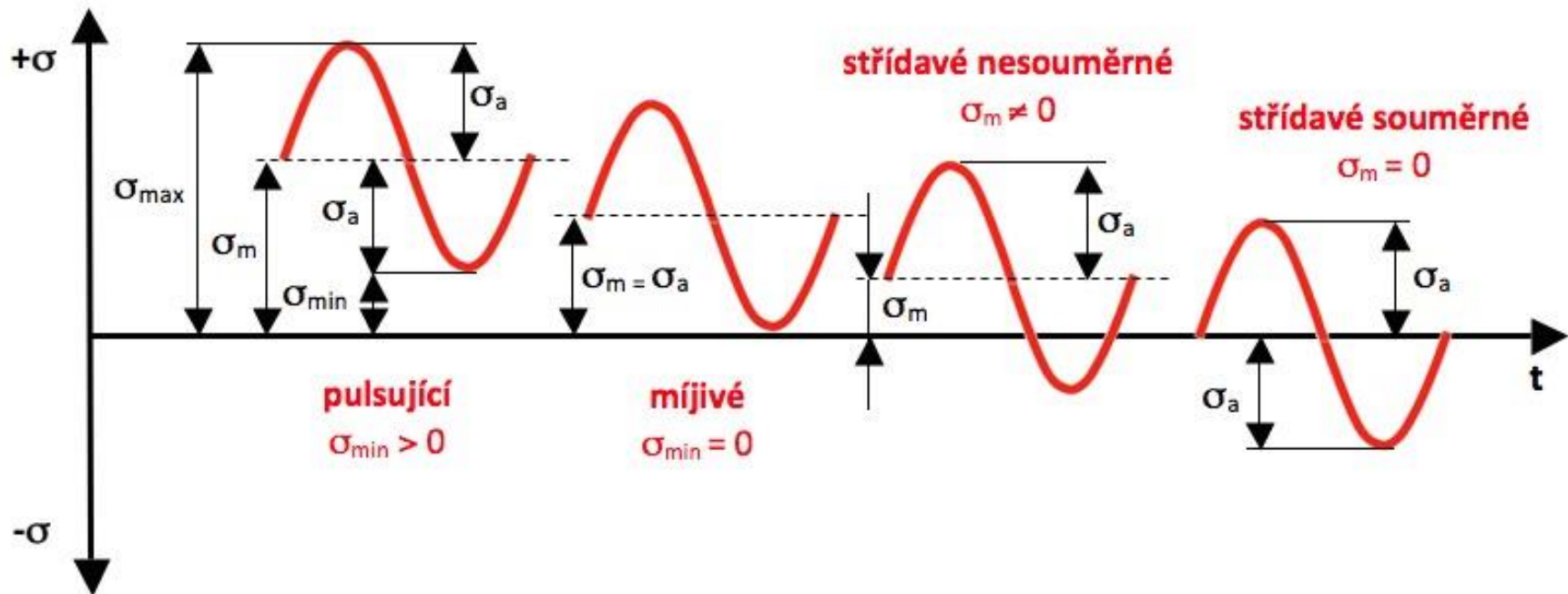
K - katoda



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Cyklické namáhání



- σ_m - střední napětí kmitu
- σ_a - mezní výkmit napětí: **amplituda**
- $\sigma_{\min}$ - minimální napětí
- $\sigma_{\max}$ - maximální napětí
- f - počet kmitů za časovou jednotku: **frekvence** [Hz = 1/s]

Korozní únava

- **Korozní prostředí + cyklické namáhání s tahovou složkou**
 - vznik trhlin i při zatížení pod mezí kluzu
- **Mez únavy σ_c** - největší opakovaná změna napětí, kterou materiál teoreticky vydrží po nekonečný počet cyklů
- **Časovaná mez únavy σ_n**
 - pro určitý smluvní počet cyklů
- Trhlina
 - šíření z nehomogenit povrchu (vruby, vměstky, hranice zrn, extruze, intruze)
 - transkystalická s tupým čelem
 - šíří se diskontinuálně (vznik striačních pásů)
- Vliv frekvence: nižší frekvence zatěžování → větší změna délky trhliny na jeden cyklus (da/dn)
- Probíhá i při nízkých frekvencích 10^{-6} Hz (1x týdně)
- Korozně únavové porušení často nízkocyklové
- Při vysokých frekvencích se nestačí uplatnit vliv korozního napadení
- Lom: pokryt korozními produkty

Wöhlerova křivka

σ_a - amplituda napětí

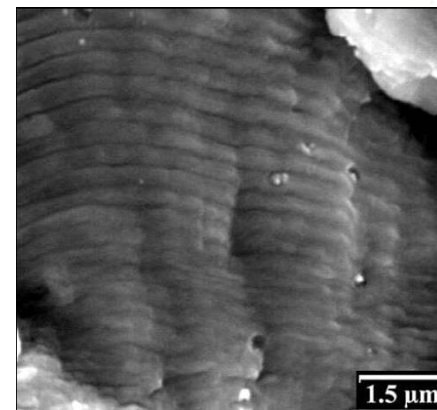
n - počet cyklů

σ_c - mez únavy

σ_n - časová mez únavy

1 - bez korozního prostředí

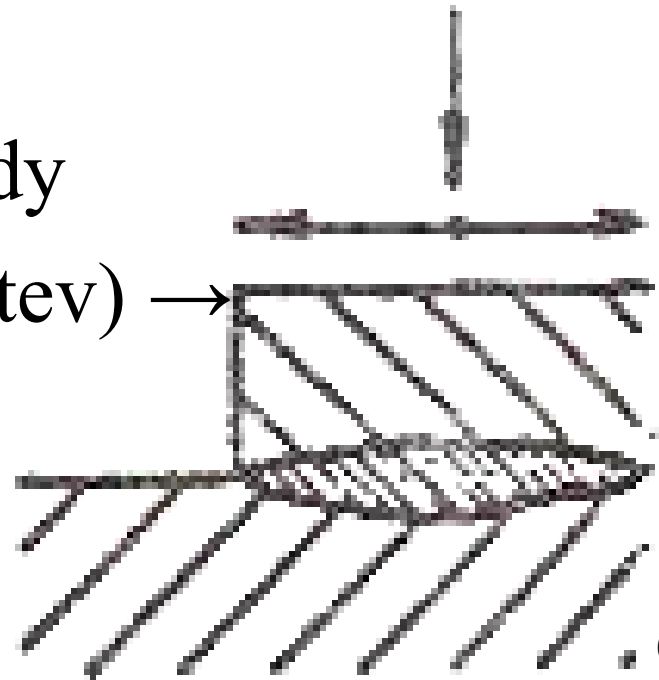
2 - v korozním prostředí



Lomová plocha se striačními pásy

Koroze vibrační

- Vznik:
styčné plochy materiálů konají
vzájemný **kmitavý pohyb o malé amplitudě**
při určitém tlaku:
- Opotřebení + oxidační pochody
(odstraňování pasivačních vrstev) →
rychlejší degradace



Koroze bludnými proudy

- **vznik:** nedostatečně izolované elektrické vodiče nebo zařízení
- půda: elektrolyt
- zdroje ss: svářecí elektrické agregáty, elektrická trakce, tramvajové dráhy, elektrifikované železnice, koleje v metru, důlní železnice ...
- ss proudy protékají půdou cestou nejmenšího elektrického odporu až několik km
- půda s menší vodivostí: proudy pokrývají větší území a opačně - není možné přesně stanovit oblast toku
- **katodové pásmo:** vstup bludných proudů do země a ze země do potrubí
- **anodové pásmo:** výstup z potrubí do půdy a z ní na konstrukce (kolejnice, měnírny ...)
- rychlejší koroze kovů ve vlhké zemině (vodovodní a plynová potrubí, kabely, mosty ...)
- korozní ztráty: při průtoku 1 A:
až 9 kg Fe, 10 kg Cu nebo 34 kg Pb ročně



Biologická koroze

- **Vznik:** za přítomnosti některých bakterií
- **Napadení:** materiály kovové i nekovové
- **Aerobní bakterie** (v prostředí s kyslíkem): redukce sulfátů (sírany) na sulfidy (sírniky) ...
- **Anaerobní bakterie** (v prostředí bez kyslíku): oxidace síry, srážení železa z roztoků...

Chemické změny prostředí

produkty korozních reakcí → stimulace koroze :

- schopnost bakterií redukcujících sulfáty využívat molekulární vodík
- vylučování pro kovy agresivních látek (kyseliny)

Fyzikální změny na rozhraní

kov - prostředí:

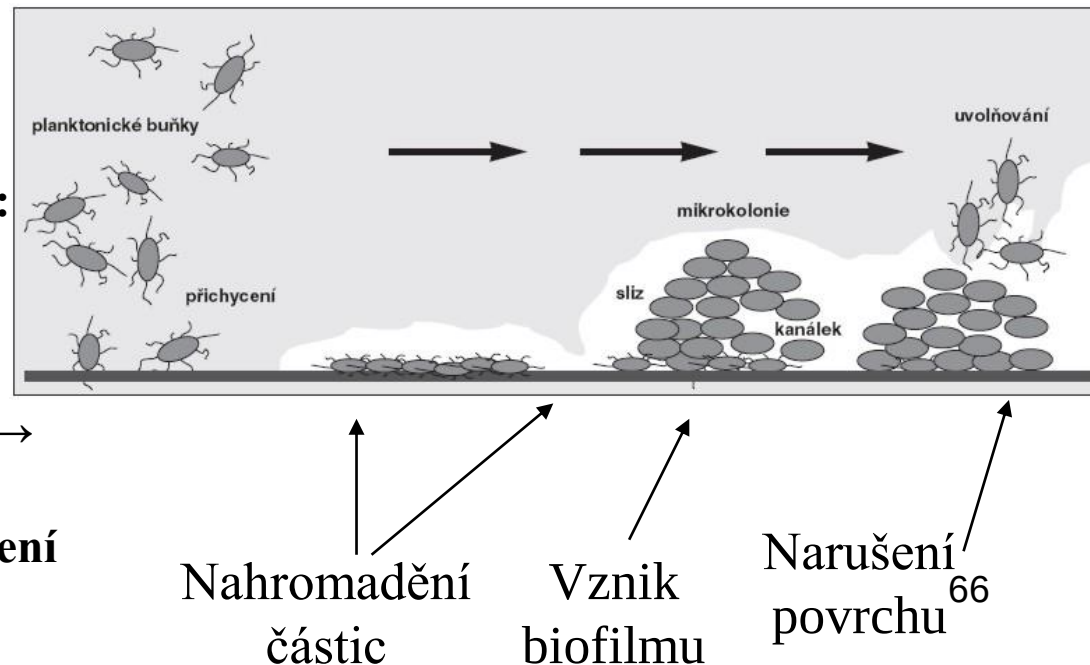
vznik heterogenit: změny prostředí:

pH, oxidační schopnost, teplota,
rychlost, charakter proudění

→ vytvoření podmínek vhodných
pro funkci koncentračního článku →

- iniciace korozního napadení
- změna rozložení korozního napadení

Výskyt: vodní a půdní prostředí



Opakovací otázky

- Jaké znáte halogeny a halogenidy? Jaké mají vlastnosti?
- Jaké znáte lehké a těžké kovy?
- Co je to pH? Jaké pH mají kyseliny a zásady?
- Které prvky vytvářejí polymolekulární řetězce? Jak se nazývají vzniklé sloučeniny?
- Co je to alotropie a polymorfie?
- Které prvky jsou inertní a co to znamená?
- Co je difúze, jak probíhá a co jí ovlivňuje?
- Jaké znáte alkalické kovy? Jaké mají vlastnosti?
- Co vyjadřuje 1 Ma (Machovo číslo)? Uveďte přibližnou hodnotu v jednotkách SI (u zemského povrchu).
- Napište vztah pro hustotu a hodnotu pro Fe a vodu, včetně jednotek.
- Co je endotermická a exotermická reakce?
- Co je to disociace a rekombinace?



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

ESF II projekt Západočeské univerzity v Plzni

reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_056/0013239



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY