

KOROZE KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

- porušení materiálu vlivem vnějších vlivů
- je to vždy porušení??

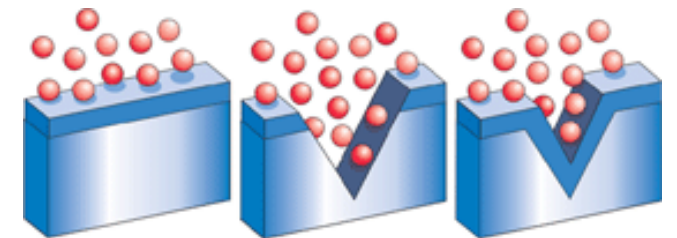


Tři „druhy chování“ kovového materiálu v korozním prostředí

- **korozí (aktivita)** – kov výrazně a rychle koroduje
- **imunita** – kov na korozní prostředí nijak nereaguje
– žádný proces neprobíhá (ušlechtilé kovy)
- **pasivita** – schopnost některých kovů zkorodovat jen v povrchové vrstvě, která je natolik hutná, že uzavře přístup korozního prostředí ke zbytku kovu
 - pasivní vrstva je schopna se sama obnovit
 - schopnost pasivace mají Al, Ti, Cr, Ni, Cu...
 - železo (ocel) se pasivuje jen při vysokém pH (např. v betonu)



zlatá římská mince nalezená po 1500 letech



Na čem záleží, zda se koroze kovu rozběhne? A jak rychle bude kov korodovat?

- typ materiálu: ocel, měď, zinek...
 - standardní potenciál E^0 : kov má sklony korodovat (Fe) či být ušlechtilý (Au)
 - povaha korozního produktu – hutný, pórovitý, rozpustnostný? Adheze k povrchu?
- korozní prostředí: voda – pH, rozpuštěné složky (kyslík, soli, kyseliny), teplota, proudění

Termodynamické faktory

Bude či nebude korodovat

- kov – jeho standardní potenciál E^0
- obsah kyslíku a agresivních složek v prostředí
- pH

Kinetické faktory

Jak rychle bude korodovat

- povaha korozních produktů
- proudění – přísun agresivních složek
- teplota
- povrch kovu: drsný, hladký

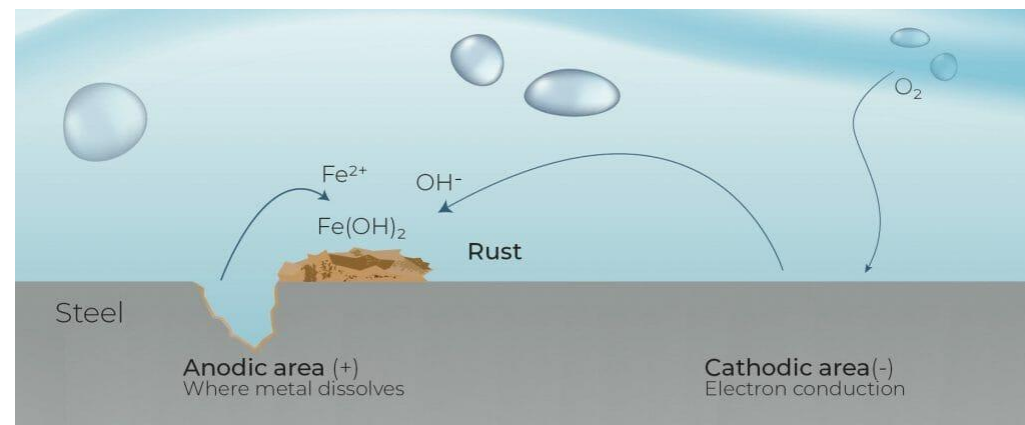
Protikorozní ochrana – pracuje jak s kinetickými, tak termodynamickými faktory

Vznik korozního článku (anody a katody)

- korozní článek vznikne tehdy, když se na povrchu kovu vytvoří anodická a katodická místa
- anoda a katoda: liší se **elektrochemickým potenciálem**

Nernstova rovnice

- výpočet elektrochemického potenciálu E elektrody
- probíhající proces se vždy píše ve směru **redukce**



měděný drát v roztoku měďnaté soli:



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

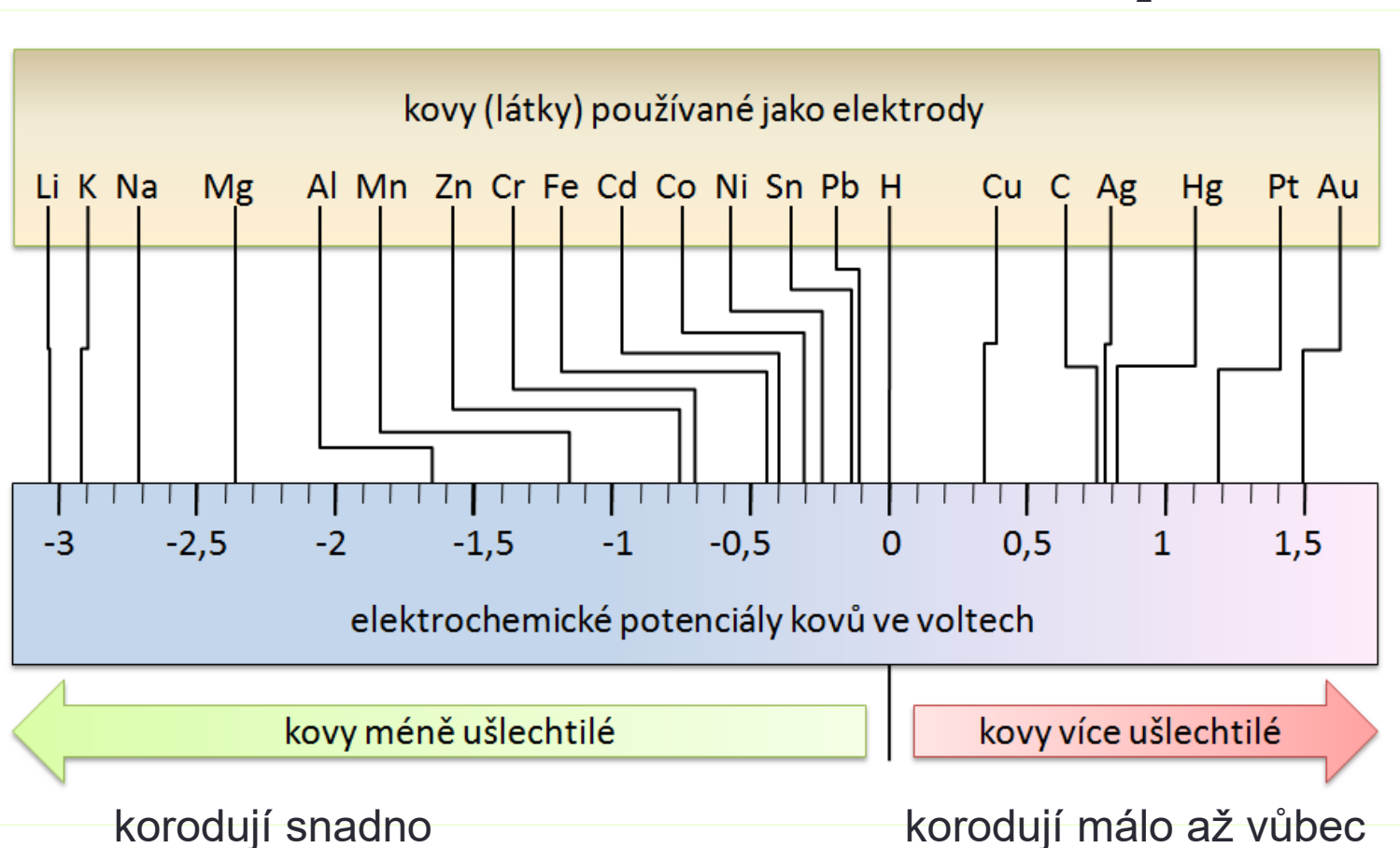
standardní potenciál

n ...počet vyměněných elektronů
 F ...Faradayova konstanta (96487 C/mol)
 a ...aktivita redukované a oxidované formy

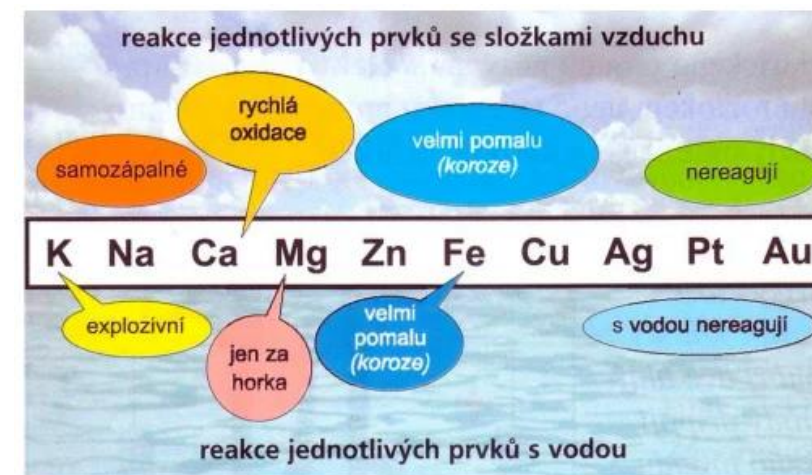
Standardní potenciály E^0

- souvisí s termodynamikou dané reakce – jak moc spontánně probíhá
- seřazené podle vodíku: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$ $E^0 = 0 \text{ V}$

konvenčně přisouzená hodnota



0,33 V



Nernstova rovnice

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

Aktivita látky v roztoku: (v podstatě)...její koncentrace

Aktivita plynu: jeho parciální tlak

Aktivita pevné látky: 1

Aktivita vody: 1

Příklad: měděný drát v roztoku Cu^{2+} o koncentraci 0,0056 mol/l



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} = 0,33 - \frac{8,314 * 298}{2 * 96487} \ln \frac{1}{0,0056} = 0,263 \text{ V}$$

Vznik korozního článku

Jak poznám, že vzniklý článek je korozní?

článek = dvě místa s rozdílnými potenciály = anoda a katoda

Určím jeho napětí:

pokud $U > 0$, probíhá koroze

Anoda = probíhá oxidace



$$E_a = 0,263 \text{ V}$$

Katoda = probíhá redukce

Nejběžnější redukční reakce v korozi:



redukce vzdušného kyslíku

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} = 0,401 - \frac{8,314 * 298}{4 * 96487} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{a_{\text{O}_2}} =$$

$$= 0,401 - \frac{8,314 * 298}{4 * 96487} \ln \frac{(10^{-(14-pH)})^4}{20000} = 0,819 \text{ V}$$

$$E_k = 0,819 \text{ V}$$

$$U = E_k - E_a = 0,819 - 0,263 = 0,556 \text{ V}$$

Korozní prostředí C1-C5

- prostředí obklopující kovovou konstrukci
- **atmosférická koroze – probíhá na vzduchu**
 - vlhkost, SO₂, chloridy

Stupeň korozní agresivity	Korozní rychlost r_{corr} uhlíkové oceli [$\mu\text{m}/\text{rok}$]
C1	$r_{\text{corr}} \leq 1,3$
C2	$1,3 < r_{\text{corr}} \leq 25$
C3	$25 < r_{\text{corr}} \leq 50$
C4	$50 < r_{\text{corr}} \leq 80$
C5	$80 < r_{\text{corr}} \leq 200$
CX	$200 < r_{\text{corr}} \leq 700$

STUPNĚ KOROZNÍ AGRESIVITY ATMOSFÉRY A PŘÍKLADY TYPICKÝCH PROSTŘEDÍ DLE ČSN EN ISO 12944-2

TŘÍDA ODOLNOSTI	VNITŘNÍ PROSTŘEDÍ	VENKOVNÍ PROSTŘEDÍ
C1 velmi nízká	NE	Vytápěné budovy s čistou atmosférou (kanceláře, školy, obchody, hotely)
C2 nízká	Atmosféry s nízkou úrovní znečištění, převážně venkovské prostředí	Nevytápěné budovy, kde může docházet ke kondenzaci (sklady, sportovní haly)
C3 střední	Městské a průmyslové atmosféry s mírným znečištěním oxidem siřičitým, přímořské prostředí s nízkou sanilitou.	Výrobní prostory s vysokou vlhkostí a malým znečištěním ovzduší (výrobní potravin, prádelny, pivovary, mlékárny)
C4 vysoká	Průmyslové prostředí a přímořské prostředí s mírnou sanilitou	Chemické závody, plavecké bazény, loděnice a doky na mořském pobřeží
C5-I Velmi vysoká (průmyslová)	Průmyslové prostředí s vysokou vlhkostí a agresivní atmosférou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší
C5-M Velmi vysoká (přimořská)	Přimořské prostředí a vysokou sanilitou	Budovy nebo prostředí s převážně trvalou kondenzací a s vysokým znečištěním ovzduší

Korozní prostředí I. až IV.

- **koroze ve vodě a v půdě**
 - pH, chloridy, celková síra, sírany, agresivní CO₂

větší vodivost = více iontů v prostředí
= intenzivnější průběh koroze

Tab. 13.2 Agresivita půd a vod na ocel dle ČSN 03 8375

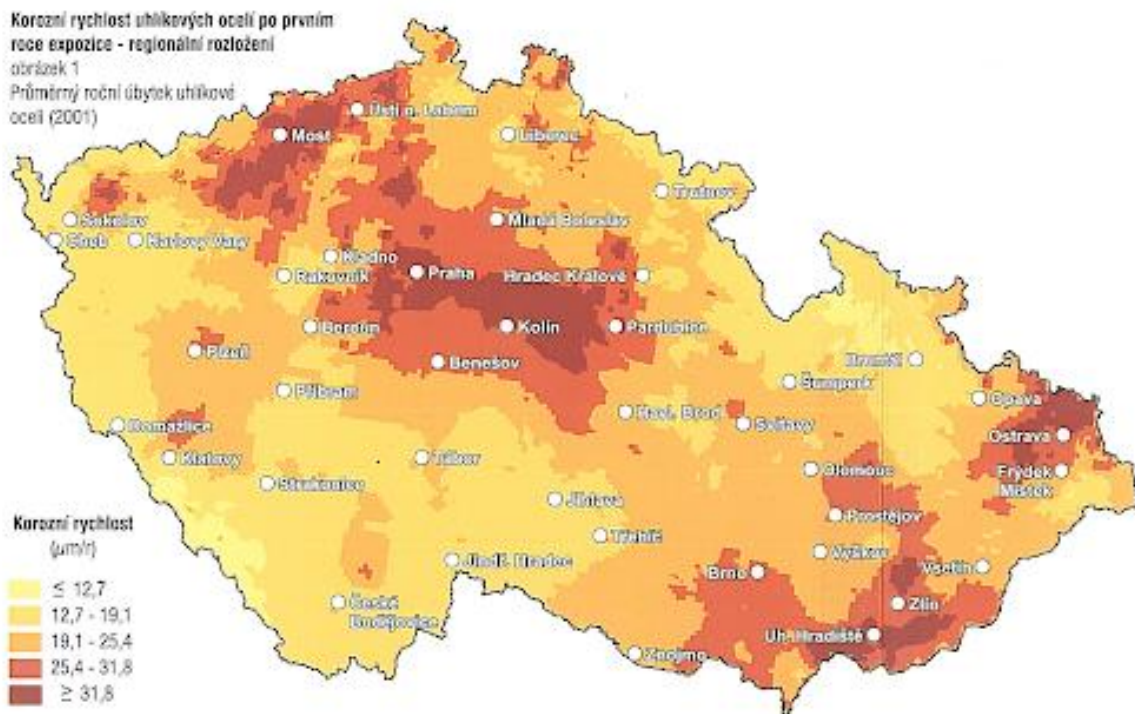
Agresivita prostředí	Reakce vody (pH)	V horninách		Ve vodách			Hustota proudů v půdě, v cizím proudovém poli (μA.m ⁻²)	
		Obsah celkové síry (%)	Obsah Cl (%)	Obsah SO ₃ +Cl (mg.dm ⁻³)	Agresivní CO ₂ (mg.dm ⁻³)	Zdánlivý měrný odpor půdy(Ω.m)		Vodivost vody (μS.cm ⁻¹)
velmi nízká I.	6,5 až 8,5	<0,1	<0,02	<100	0	>100	<100	<0,1
střední II.	8,5 až 14	0,1 až 0,2	0,02 až 0,05	100 až 200	0	50 až 100	200 až 100	0,1 až 3,0
zvýšená III.	6,0 až 6,5	0,2 až 0,3	0,05 až 0,1	200 až 300	5	23 až 50	430 až 200	3,0 až 100
velmi vysoká IV.	<6,0	>0,3	>0,1	>300	5	<23	>430	>100

Koroze bludnými proudy

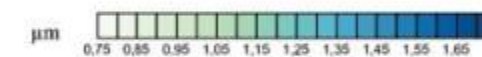
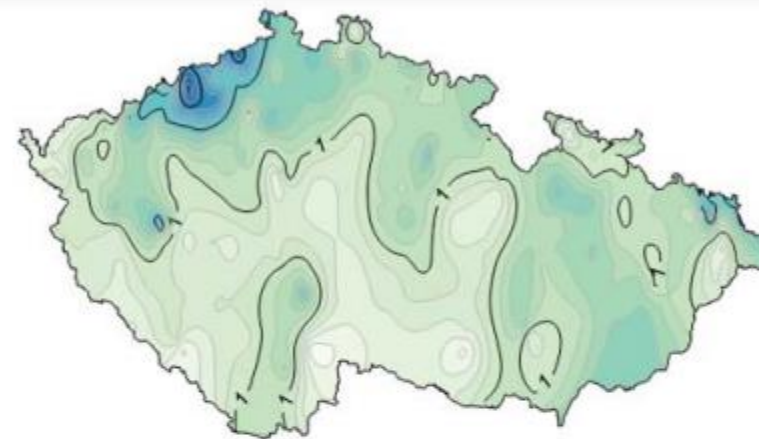
Mapy korozní agresivity

Pomůcka pro návrh protikorozní ochrany

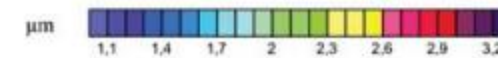
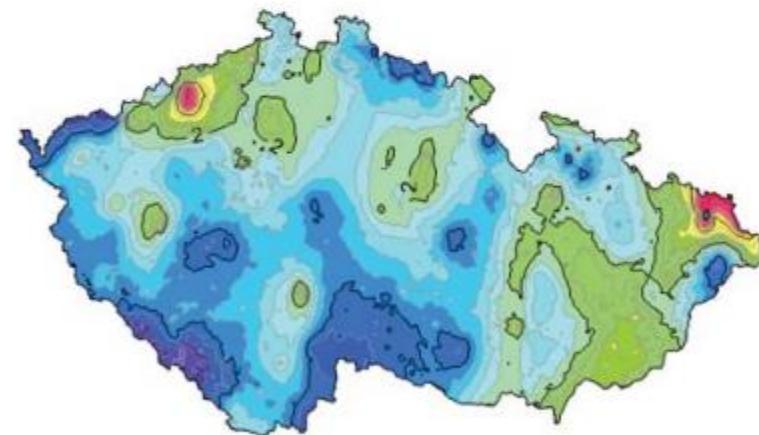
Bere se v úvahu: klimatické podmínky (teplota, vlhkost srážky), obsah SO₂ a chloridů



Uhlíková ocel – běžná konstrukční ocel, bez ušlechtilých legur



a) bez depozice Cl⁻



b) s depozicí Cl⁻

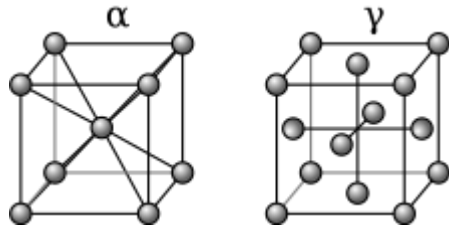
Korozní úbytky **zinku** v μm/rok

Pozínek: uhlíková ocel pokrytá vrstvou zinku pro lepší korozní odolnost

Krok stranou: struktura oceli

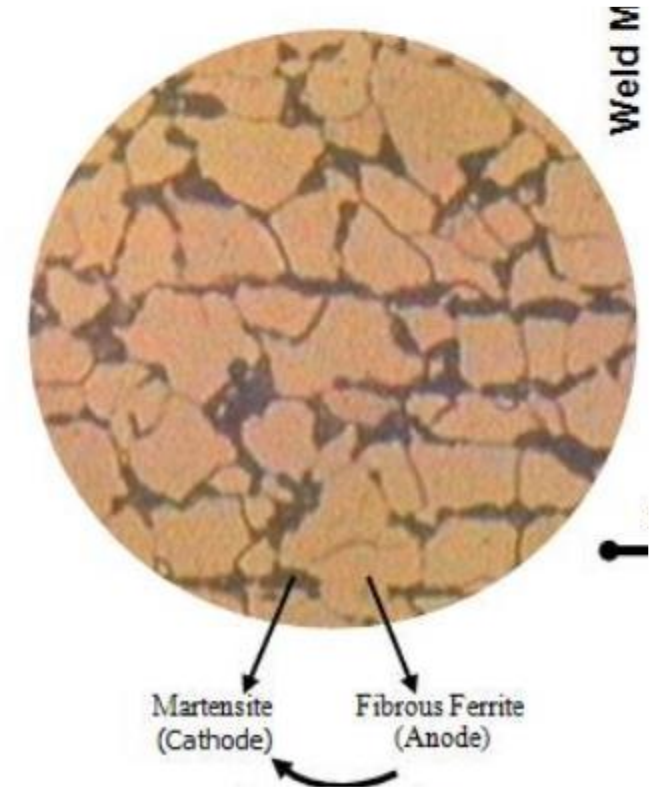
- Uhlíková ocel: Fe + < 2,1 % C (další prvky < 1 %)
- Slitinová ocel: příměs jiných prvků > 1 % (Cr, Ni, Mn...)

Čisté Fe:



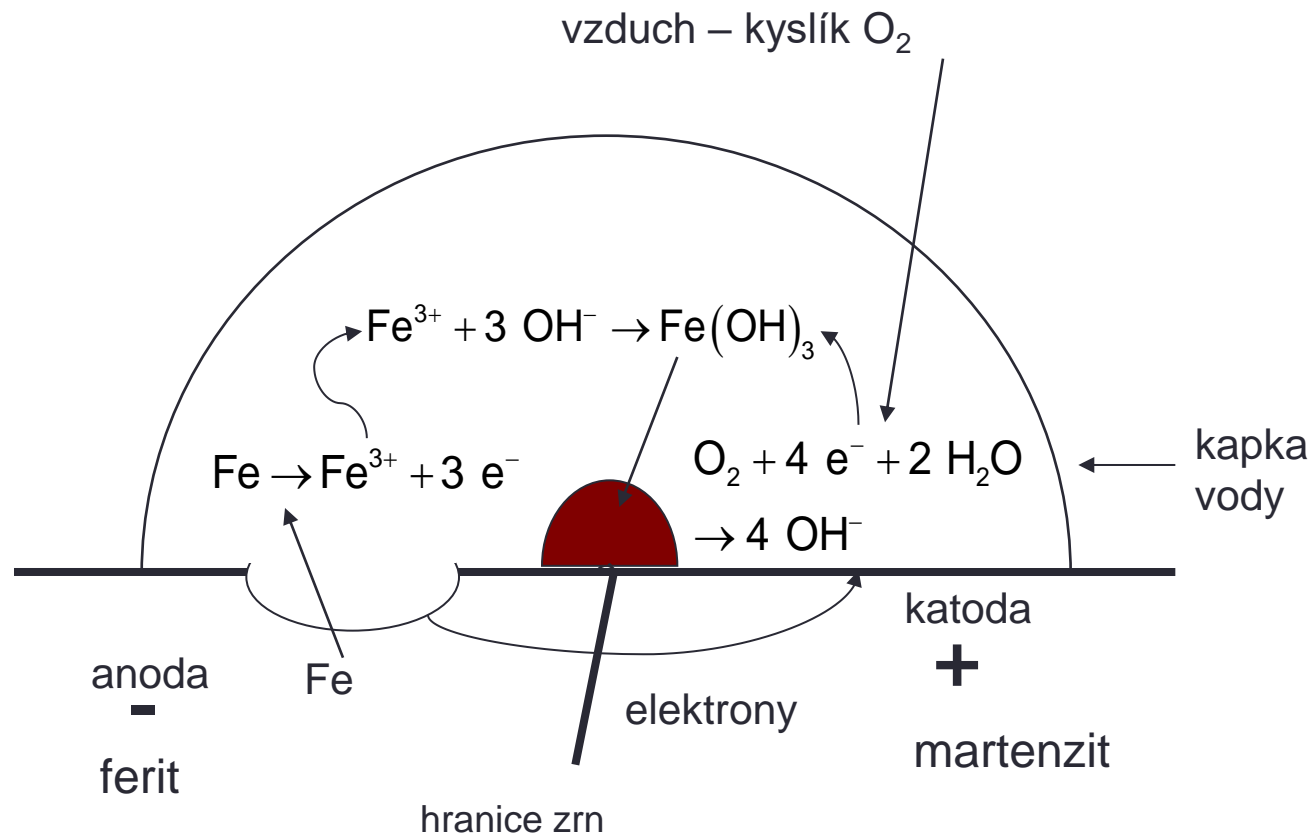
Systémy Fe + C: α-ferit
cementit
austenit
perlit
martenzit

roztok C v α-Fe
sloučeniny Fe_3C
roztok C v γ-Fe
ferit + cementit
přesycený α-ferit: **obsahuje více C**



Vzniká rozdíl potenciálů mezi feritem a martenzitem – korozní článek

Vznik korozního mikročlánku na povrchu oceli (neutrální prostředí)



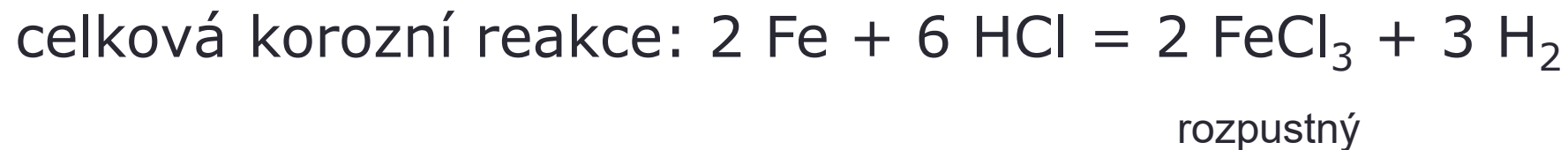
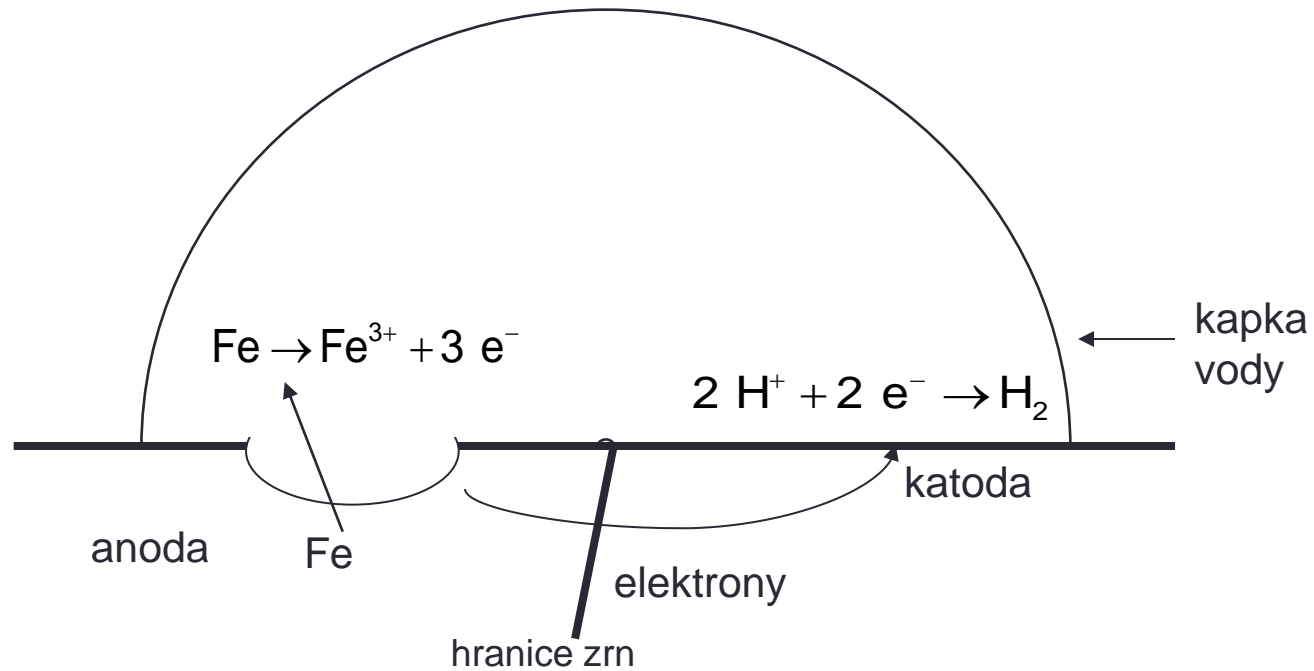
- Na kontaktu dvou zrn (kystalů, fází) rozdílného složení
- rozdílné složení = rozdílné potenciály
- = vznik článku



rovnoměrná koroze



Vznik korozního mikročlánku na povrchu oceli (kyselé prostředí)



Vznik koncentračního korozního článku

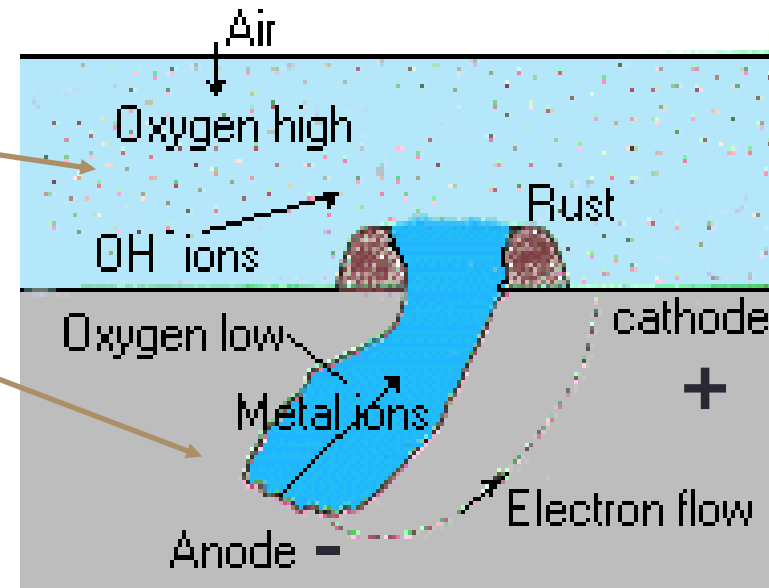
- rozdíl potenciálů vznikne kvůli rozdílnému složení elektrolytu na různých místech povrchu kovu

Např. rozdílné koncentrace rozpuštěného kyslíku: $O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$

Povrch: elektrolyt je nasycen kyslíkem, potenciál je zde vysoký, probíhá redukce O_2

Dno póru: nízká koncentrace kyslíku (cesta sem mu z povrchu trvá dlouho, potenciál je nízký, probíhá oxidace – rozpouštění kovu

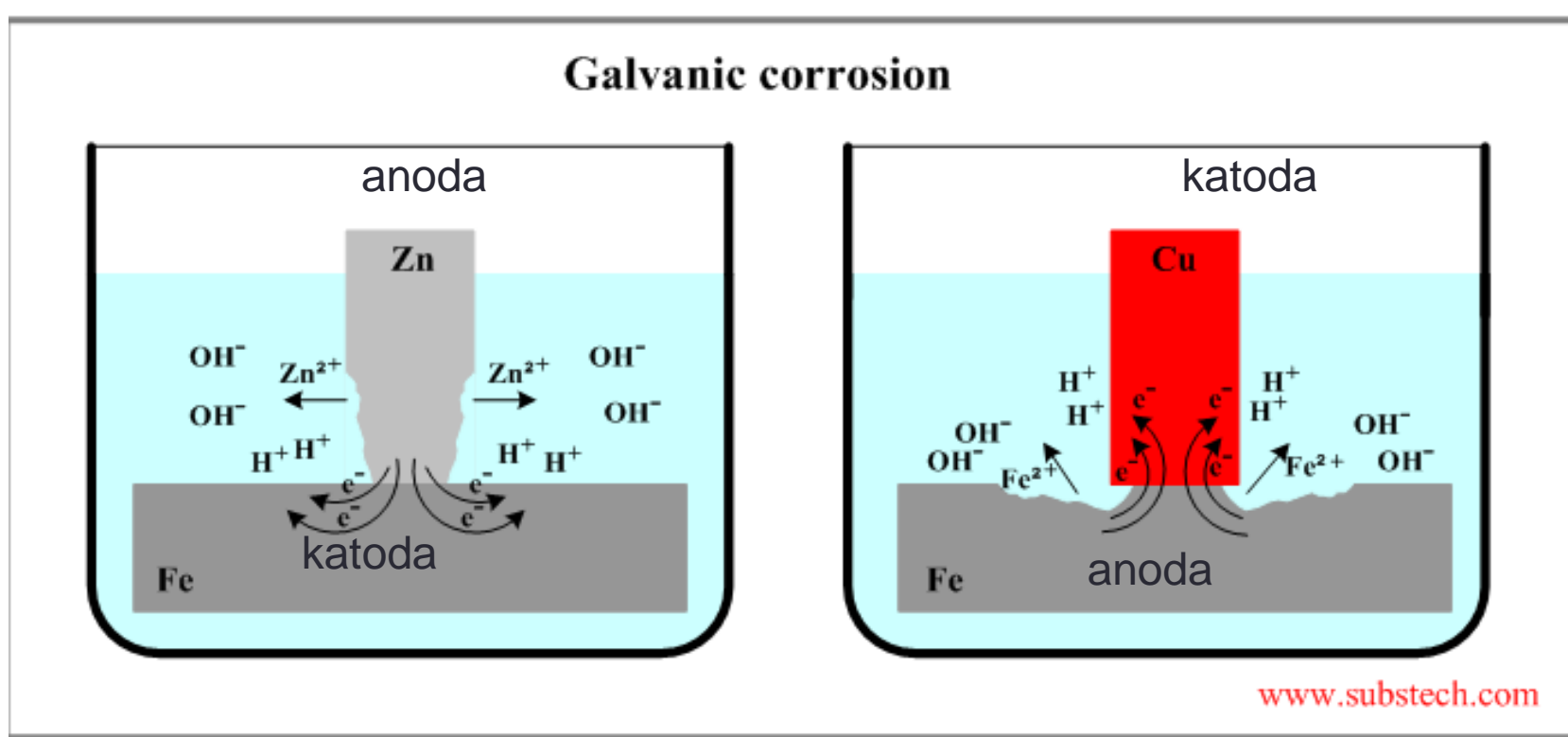
Koncentrační články vznikají ve štěrbinách, pórech – nejsou okem viditelné, jsou tedy „základní“ a snadno dojde k „náhlé“ fatální destrukci materiálu.



Korozní makročlánek (galvanická koroze)

- článek vzniklý na kontaktu dvou odlišných kovů

$$E^0_{\text{Zn/Zn}^{2+}} < E^0_{\text{Fe/Fe}^{2+}} < E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$$



- princip využívaný v protikorozní ochraně jako „obětovaná anoda“

Galvanická koroze pro kutily

(kompatibilita kovových materiálů)

měděný plech

železný šroub
(anoda)



Velký díl (např. plech)	Vhodná kombinace	Malý díl (např. šroub)
uhlíková ocel a litiny	ano	uhlíková ocel a litiny, nerez, zinek a pozinkovaná ocel
	ne	hliník, měď
zinek a pozinkovaná ocel	ano	zinek a pozink, nerez
	ne	uhlíková ocel a litiny, hliník, měď
hliník	spíše ano	hliník, nerez
	ne	uhlíková ocel a litiny, zinek a pozinkovaná ocel, měď
měď	spíše ano	měď, nerez
	ne	hliník, zinek a pozinkovaná ocel, uhlíková ocel a litiny
nerez	ano	nerez
	ne	měď, uhlíková ocel a litiny, zinek a pozinkovaná ocel, hliník

Materiál	Hliník (Al)	Olovo (Pb)	Měď (Cu)	Zinek legovaný titanem (TiZn)	Korozi-vzdorná ocel (nerez)	Zinkový žárový povlak oceli	Uhlíková ocel
Hliník (Al)	+	O	-	+	+	+	-
Olovo (Pb)	O	+	+	+	+	O	-
Měď (Cu)	-	+	+	-	+	-	-
Zinek legovaný titanem (TiZn)	+	+	-	+	+	+	-
Korozi-vzdorná ocel (nerez)	+	+	+	+	+	+	+
Zinkový žárový povlak oceli	+	O	-	+	+	+	-
Uhlíková ocel	-	-	-	-	+	-	+

Vysvětlivky:

⊕ Materiály můžete kombinovat.

○ Materiály raději nekombinujte.

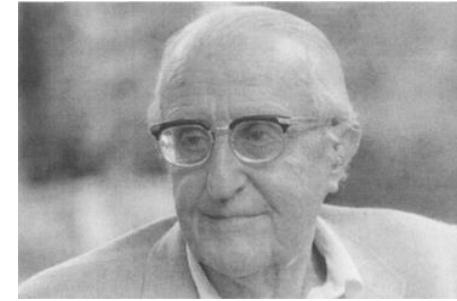
— Materiály rozhodně nekombinujte, jejich kontakt za přítomnosti vody povede ke korozi.

Diagramy dle Pourbaixe

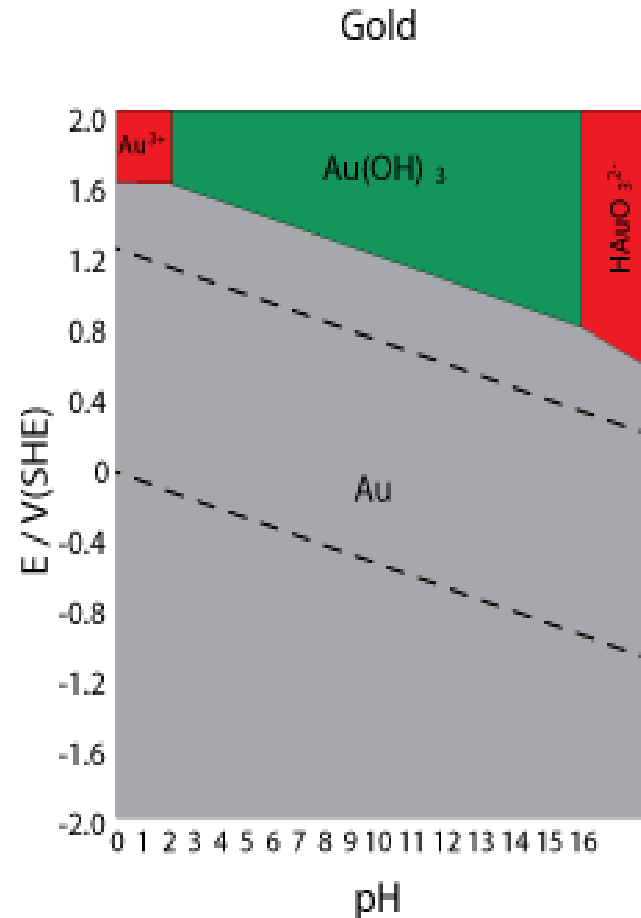
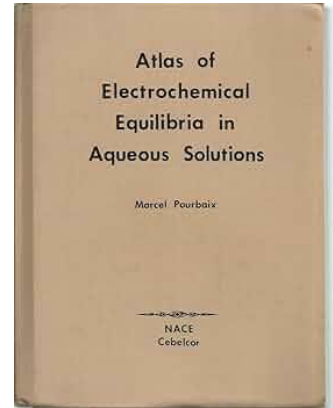
- Snaha popsat **termodynamické** faktory koroze materiálu v prostředí
- Charakterizace korozního prostředí – z hlediska termodynamiky:
- Kyselost-zásaditost prostředí **pH**
- **ORP** oxidačně-redukční potenciál

Diagram vyjadřuje oblasti:

- a) imunity-koroze-pasivace
- b) vzniku různých korozních produktů



Marcel Pourbaix
1904-1998



Měření elektrochemického potenciálu



...měděný drát v roztoku 0,0056 mol/l Cu^{2+}

Nernstova rovnice: výpočet rovnovážného elektrochemického potenciálu E

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} = 0,33 - \frac{8,314 * 298}{2 * 96487} \ln \frac{1}{0,0056} = 0,263 \text{ V}$$

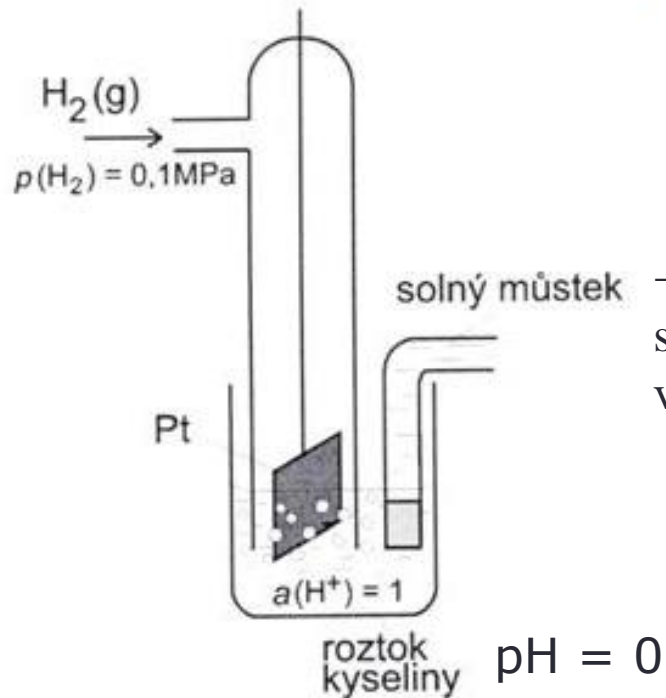
Měření: samotný jeden potenciál je neměřitelný – musíme měřit rozdíl dvou potenciálů = napětí

1. elektroda – náš měděný drát – jeho potenciál závisí na koncentraci mědi v roztoku
2. elektroda – **referenční elektroda** – má stálý potenciál, bez ohledu na okolní prostředí

Měření elektrochemického potenciálu

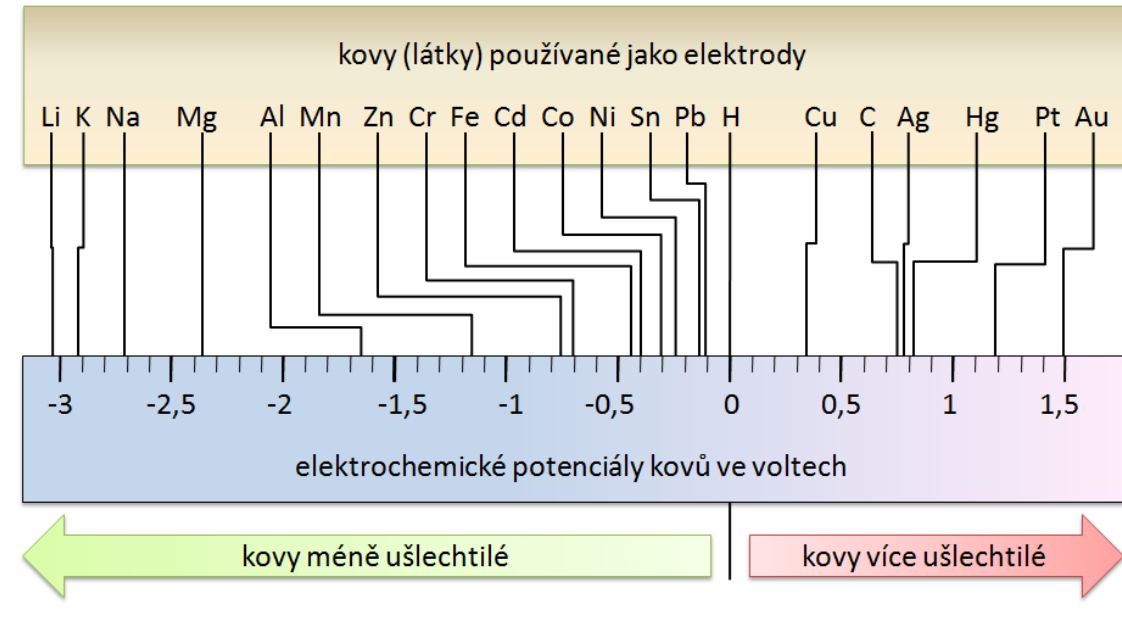
Referenční elektrody

- standardní vodíková elektroda (SHE)



→ vodivý kontakt s druhou elektrodou v článku

konvence: pro tlak vodíku 0,1 MPa a aktivitu $\text{H}^+ = 1$ je **$E = 0\text{ V}$**



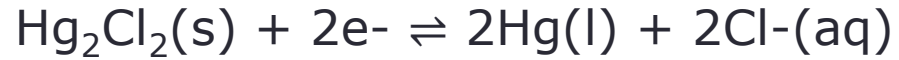
$$E^0 = 0\text{ V}$$

Je tato referenční elektroda praktická na měření?

Měření elektrochemického potenciálu

Referenční elektrody

- kalomelová

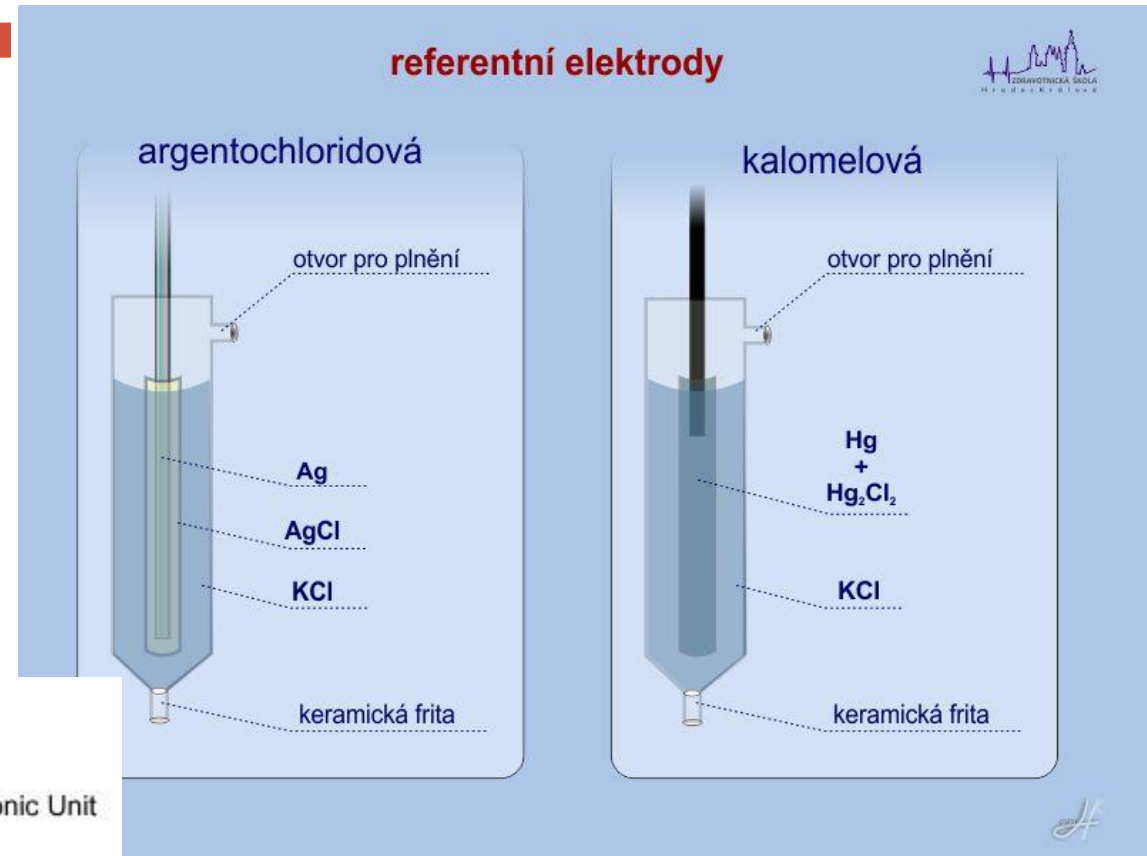
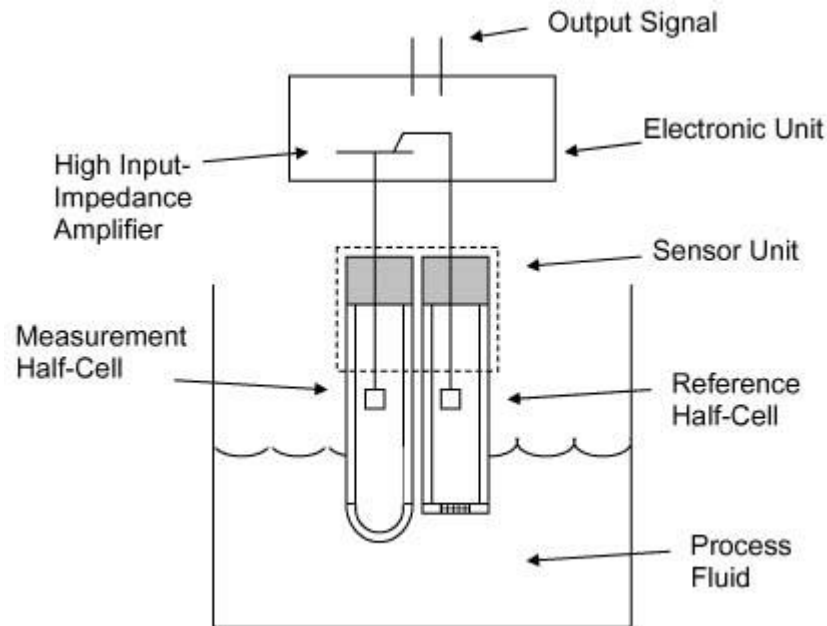


- chlorido-stříbrná



Měření ORP potenciálu

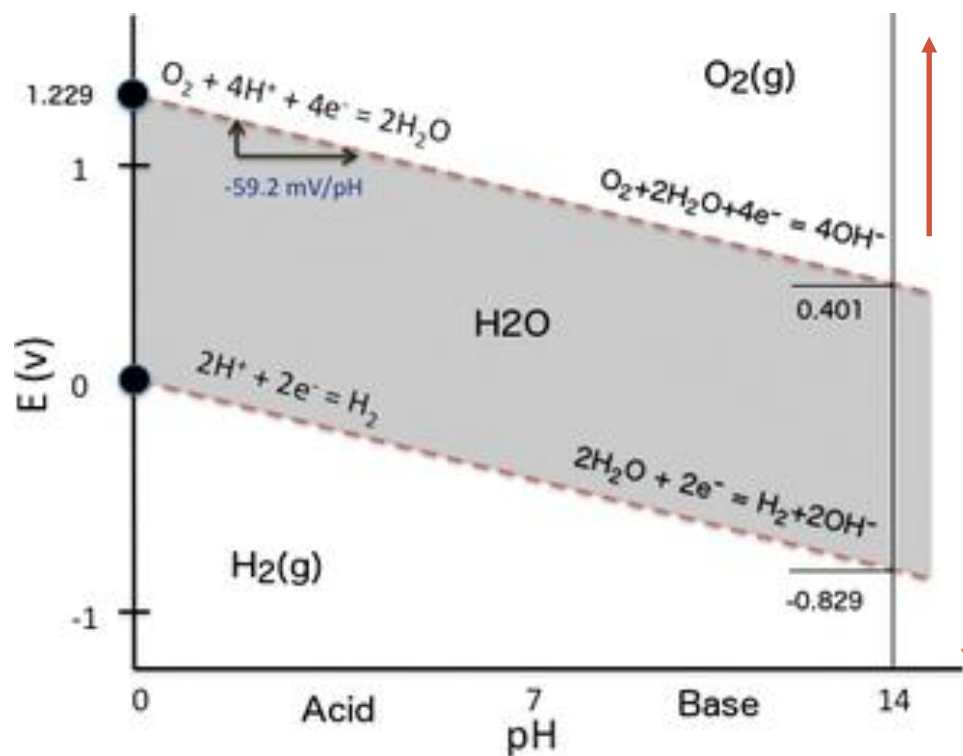
- kombinovaná elektroda:
jedna „tyčka“ v sobě
obsahuje měrnou i
referenční elektrodu



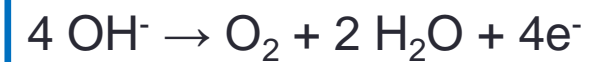
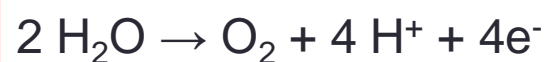
Význam oxidačně-redukčního potenciálu korozního prostředí

- změřený potenciál platinové elektrody v daném korozním prostředí

Oblast stability vody



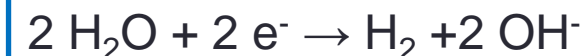
vyšší potenciál: z molekuly vody se uvolňuje kyslík (oxidace)



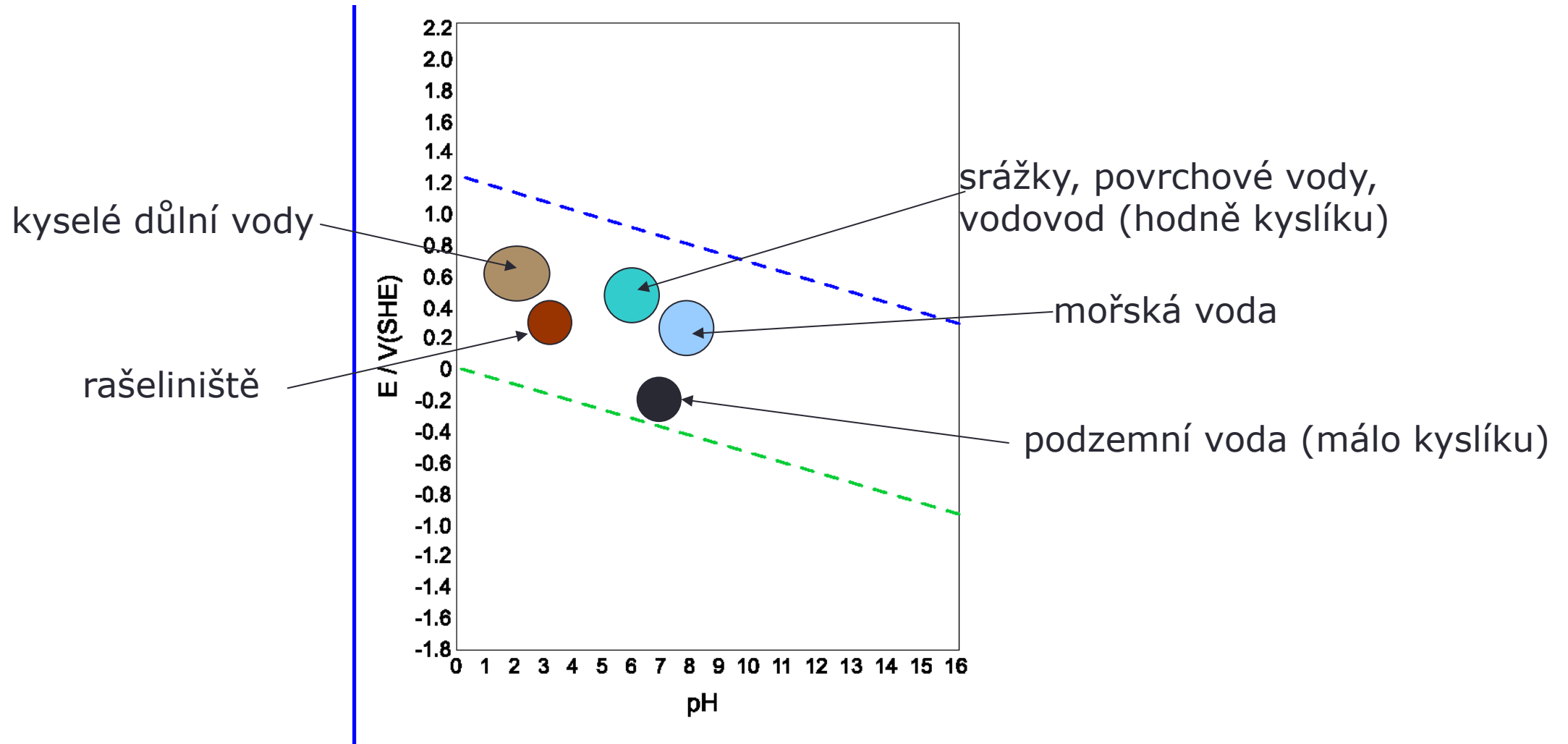
kyselé pH

bazické pH

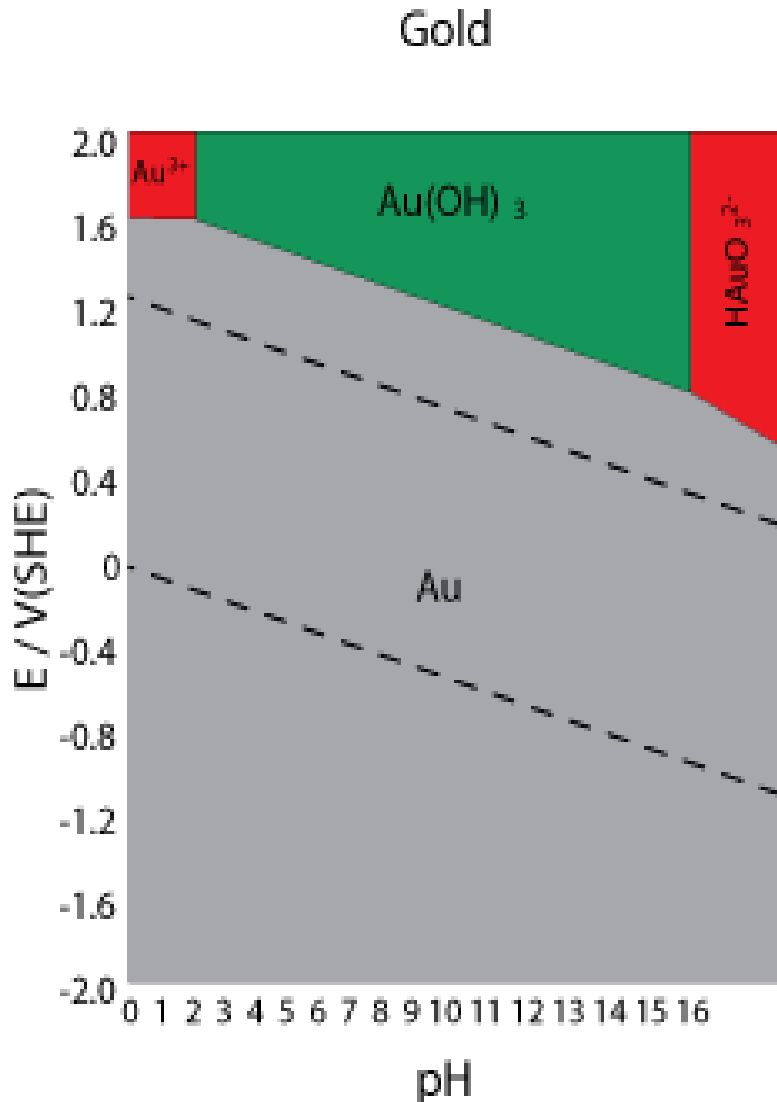
nižší potenciál: z molekuly vody se uvolňuje vodík (redukce)



Význam oxidačně-redukčního potenciálu korozního prostředí: ORP a pH některých druhů vod



Diagramy dle Pourbaixe



šedá: zlato je imunní, nic se s ním neděje

zelená: zlato se potáhne pasivní vrstvou $Au(OH)_3$

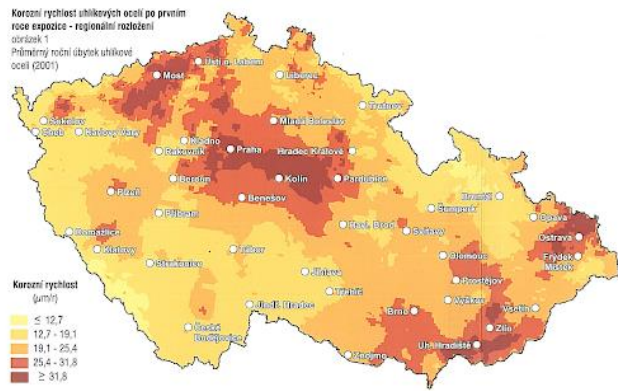
červená: zlato se rozpouští na zlatité kationty (v kyselém prostředí) a hydrogen-zlatité anionty

$pH = 16??$ tavenina NaOH

Jak se lze s kovem dostat mimo oblast stability vody?

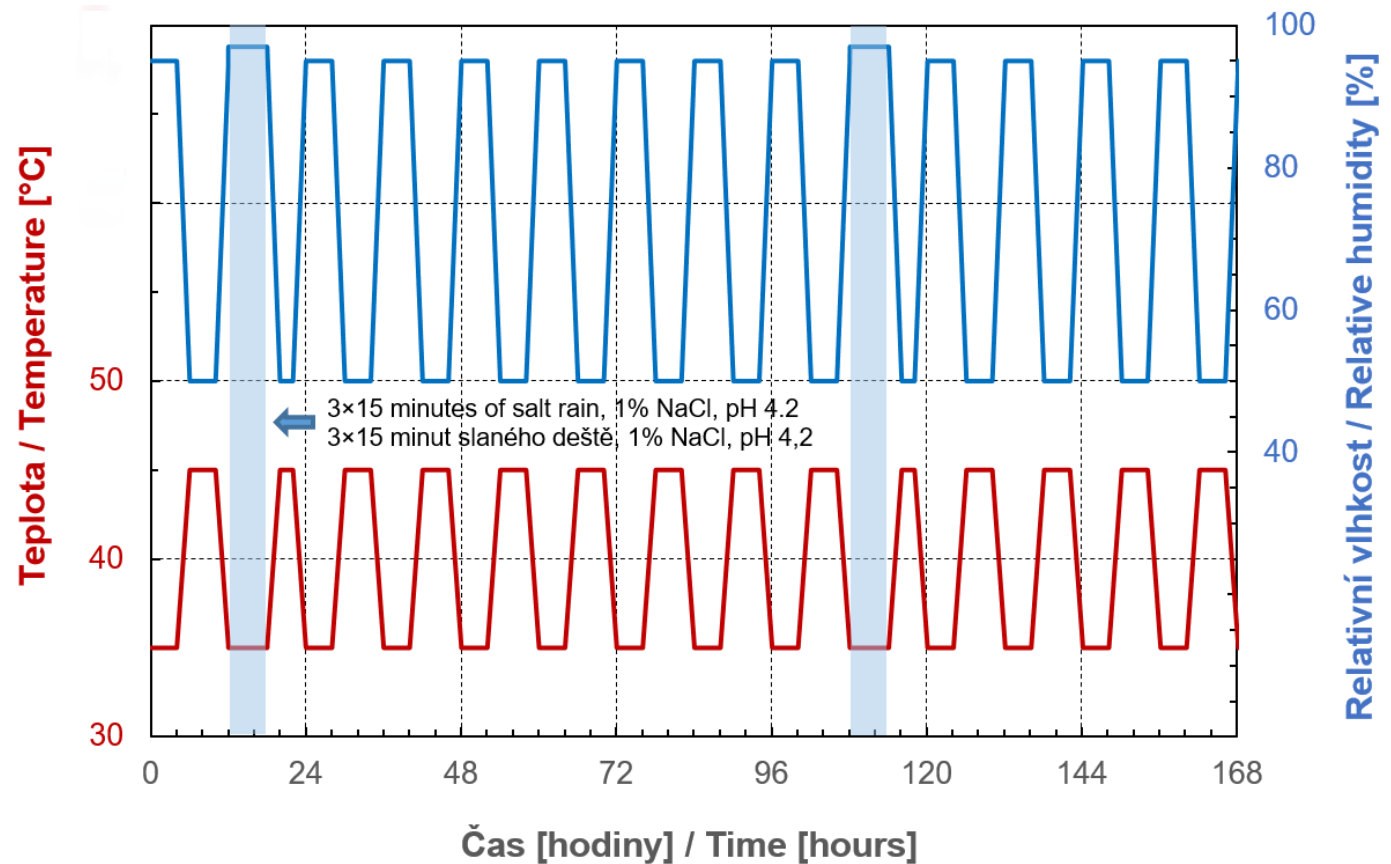
- Přítomnost oxidačního (např. chlór) nebo redukčního (např. plynný vodík) činidla
- vnější zdroj elektrického proudu – využití při protikorozní ochraně nebo při úpravě povrchů (eloxování hliníku)

Kinetické faktory koroze – jak rychle bude koroze probíhat?



Vyjádření korozního úbytku: $\mu\text{m/rok}$; $\text{g}/(\text{m}^2 \text{rok})$

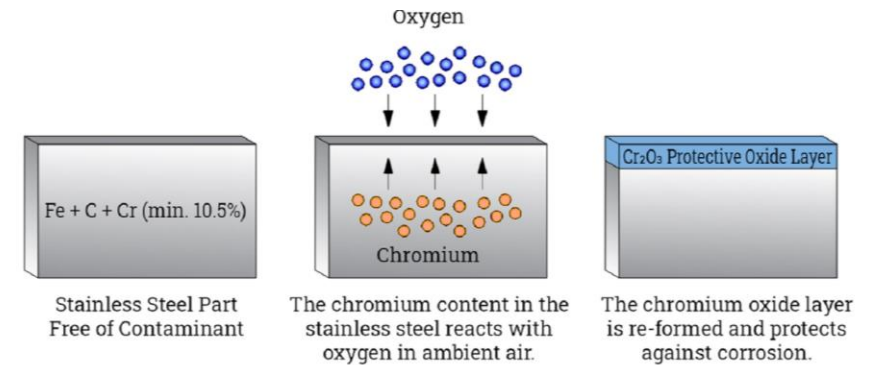
Zrychlené korozní zkoušky (dle různých norem): komora s cyklující teplotou a vlhkostí, slaná a kyselá dešť, případně SO_2



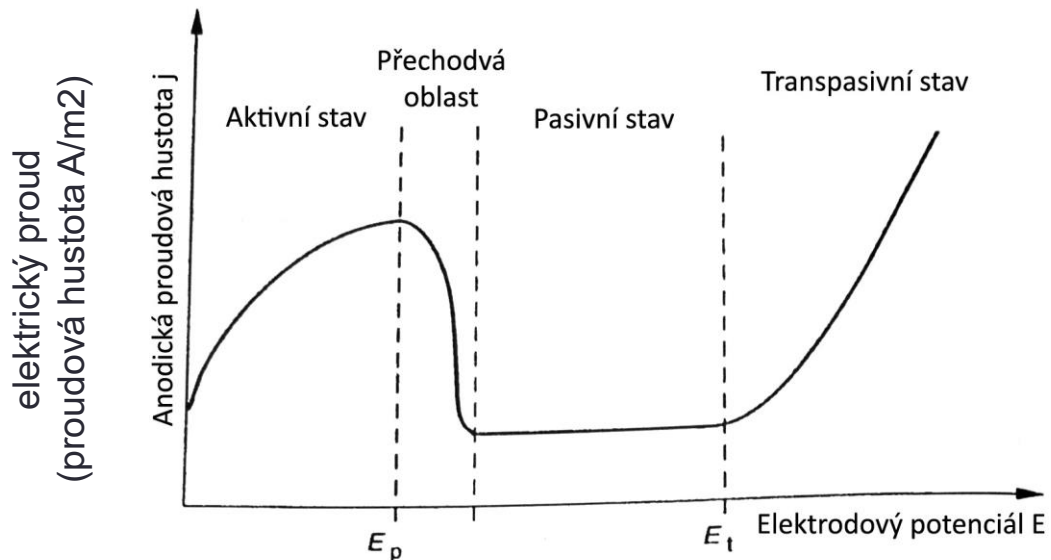
Kinetické faktory koroze – pasivace

- pasivace – tvorba kompaktní (nepropustné) vrstvy korozních produktů

Např. korozivzdorná ocel:



Polarizační křivka kovu



E_p pasivační potenciál – při něm se vytvoří pasivní vrstva

Pasivační potenciál:

- nižší lepší – snázeji kov zapasivujeme
- ovlivňujeme složením kovu – Cr v oceli

Kinetické faktory koroze – teplota a proudění

- teplota urychluje chemické procesy – včetně koroze
- rychlost proudění kapaliny: rychlejší přísun agresivních látek (kyslík, chloridy), mechanické namáhání (eroze)



Obr. 4 Vliv rozpuštěného kyslíku ve vodě na korozní rychlost nelegované oceli za různých teplot



Obr. 3 Závislost korozní rychlosti nelegované oceli ve vodě s obsahem rozpuštěného kyslíku na pH při různé teplotě.

Koroze v potrubních systémech

Datum: 14.9.2011

Autor: Ing. Jaroslav Červený, Doc. Ing. Viktor Kreibich,
CSc., ČVUT v Praze, FS, Ústav strojírenské technologie

Zdroj: přednáška TLAK 2011

- imunita – pasivita – aktivita
- Nernstova rovnice, elektrochemický potenciál
- vznik elektrochemického článku
- diagramy Pourbaix