

DRUHY KOROZE KOVOVÝCH MATERIÁLŮ, PROTIKOROZNÍ OCHRANA

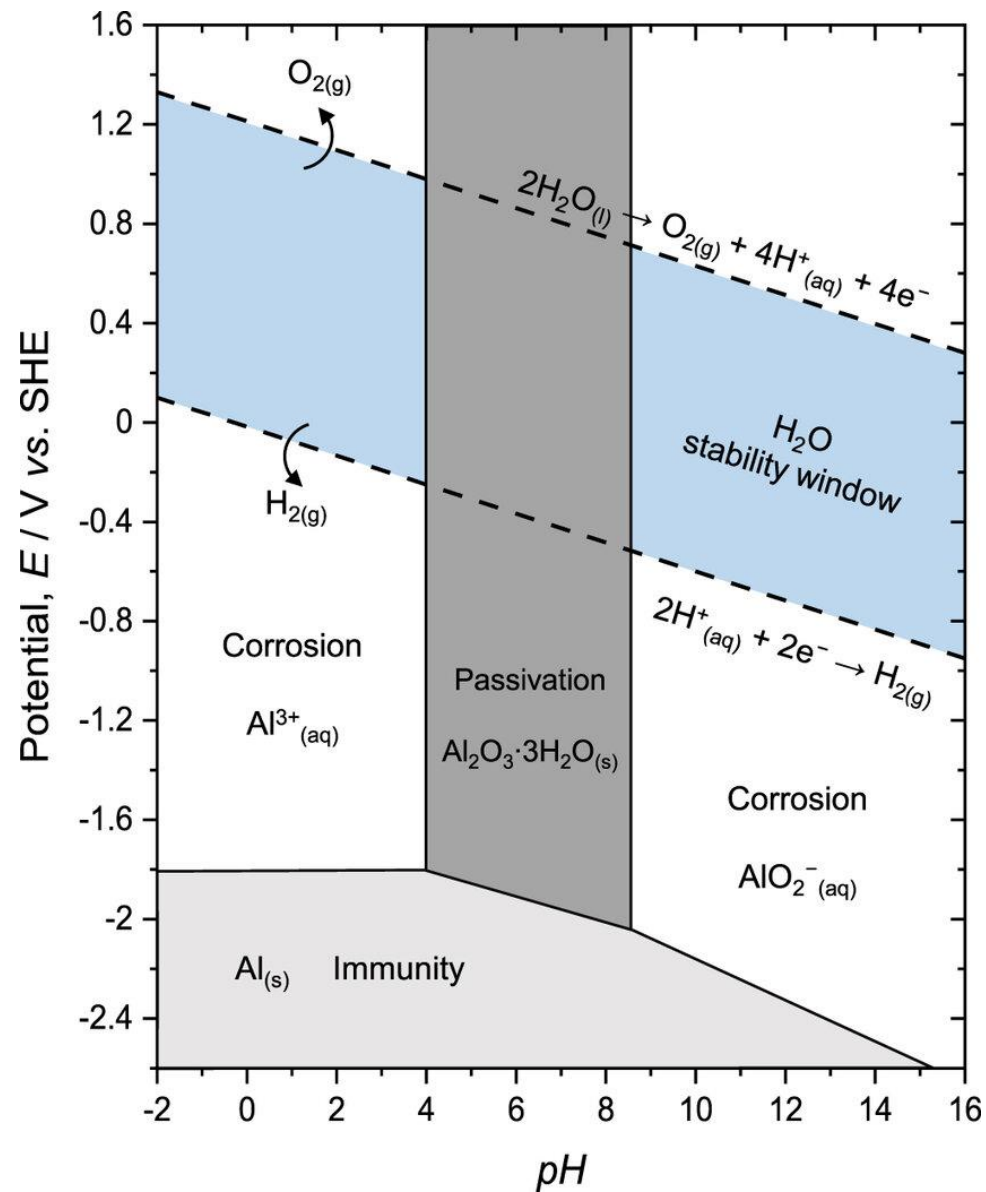
- ❑ diagramy dle Pourbaixe jednotlivých kovů
- ❑ druhy koroze kovů
- ❑ protikorozní ochrana

objemová expanze oceli při korozi



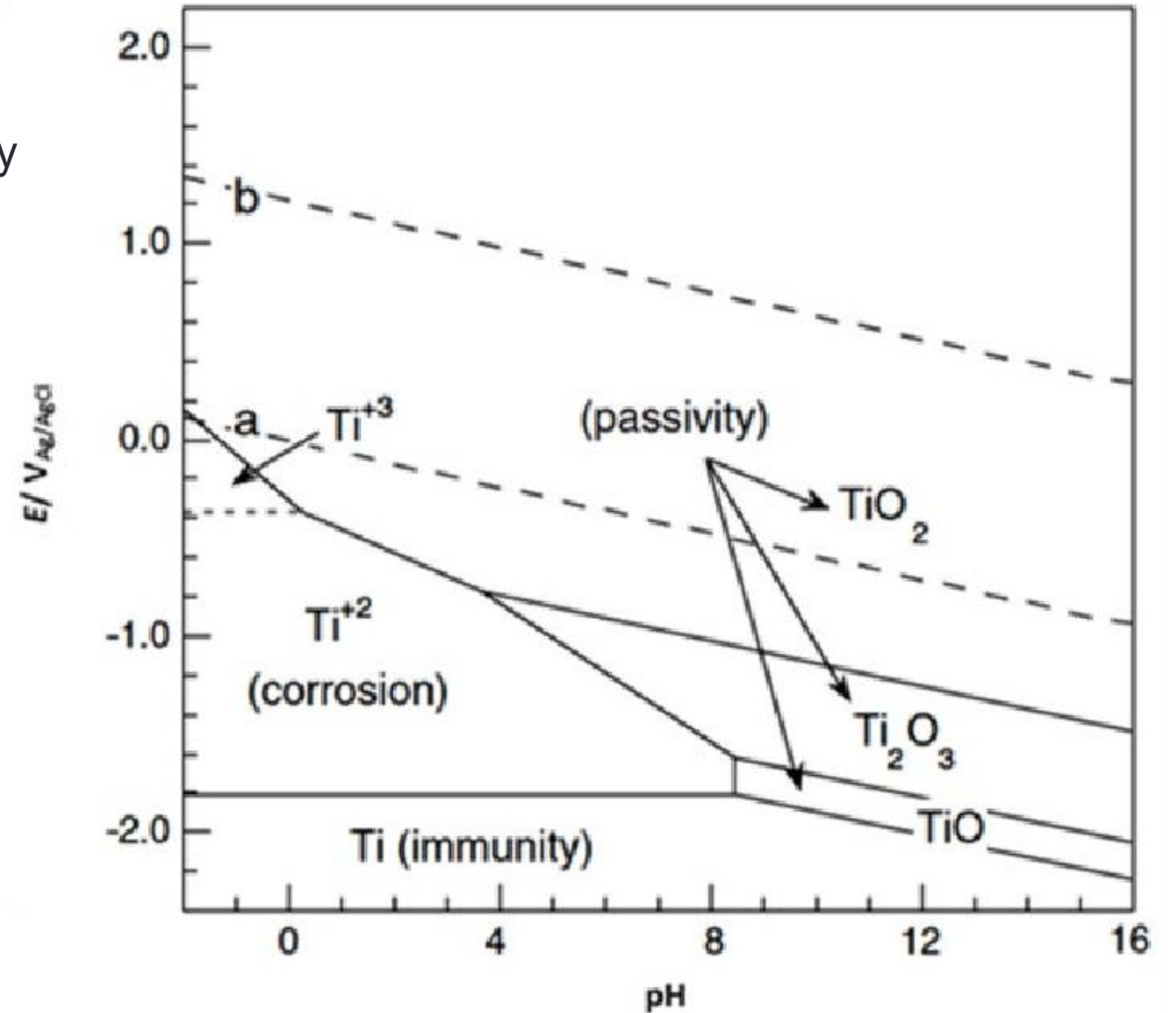
Hliník

- Hliník – základ širokého spektra „lehkých slitin“
- Pasivní v oblasti pH 4-9, mimo tuto oblast koroduje – vznikají rozpustné hlinité soli (v kyselinách) nebo rozpustné hlinitany v hydroxidech – např. NaAlO_2
- velmi citlivý na chloridy



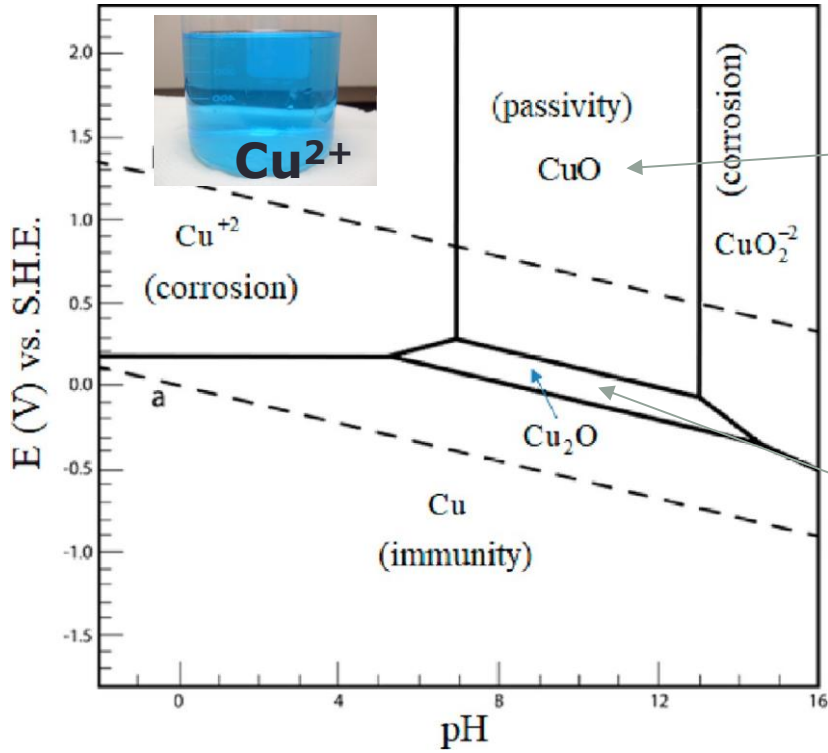
Titan

- velmi široká pasivní oblast TiO_2
- dobře funguje i v prostředí chloridů – lodě, ponorky
- biokompatibilní



Měď

Systém Cu – H₂O



velká
oblast
imunity

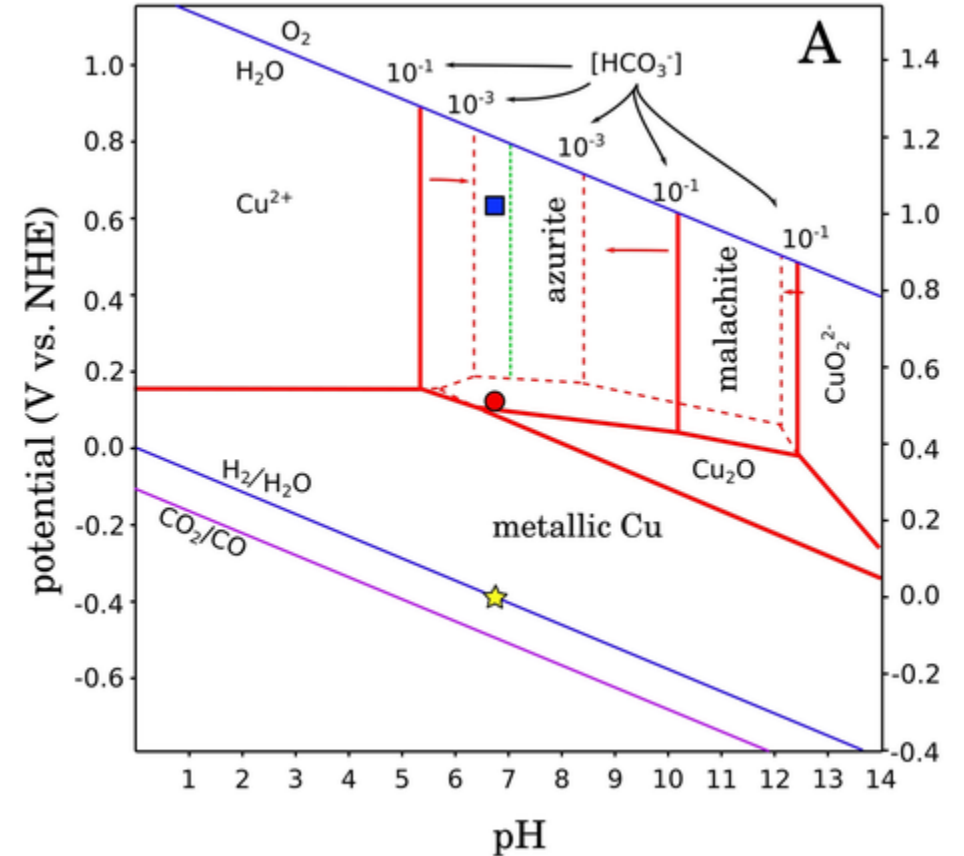


Systém Cu – H₂O – CO₂

Azurit
 $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$



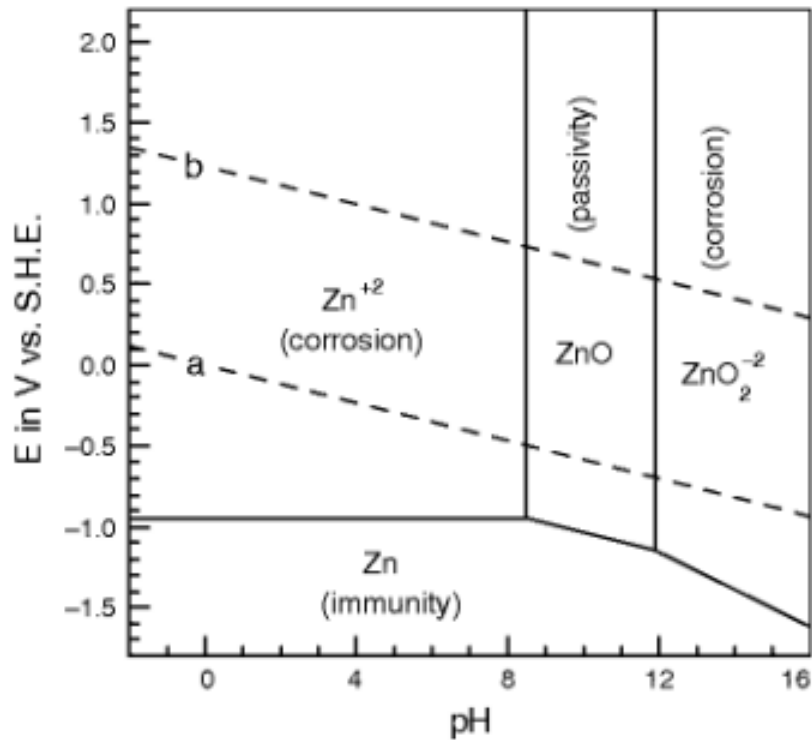
Malachit
 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$



Zinek

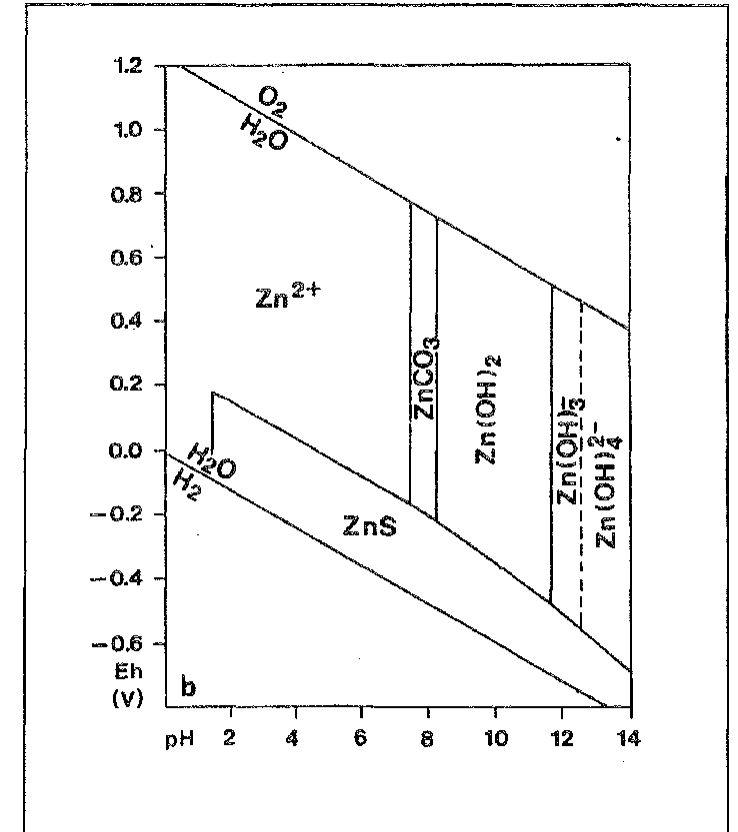
- pozinkování oceli – nejběžnější protikorozní ochrana oceli
- samotný Zn se pasivuje od pH = 8 až 12
- při pH = 7 koroduje – na oceli se chová jako obětovaná anoda
- v přítomnosti CO_2 vzniká ZnCO_3 – při pH = 7 nerozpustný a pasivující

Zn – H₂O



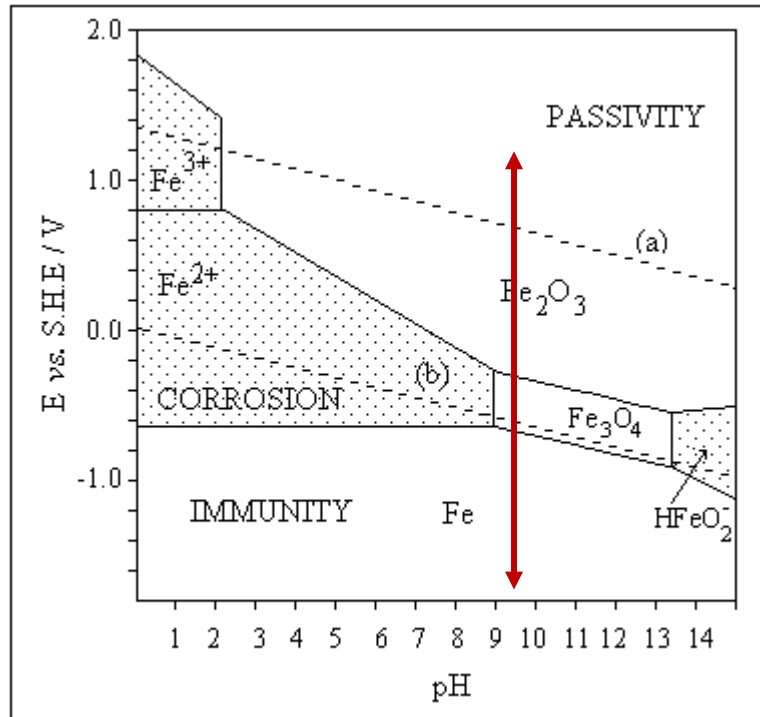
Titanzinek: 99 % Zn, 0,8 % Cu, 0,2 % Ti

Zn – CO₂ – H₂S – H₂O



Železo – ocel, litina

Fe – H₂O

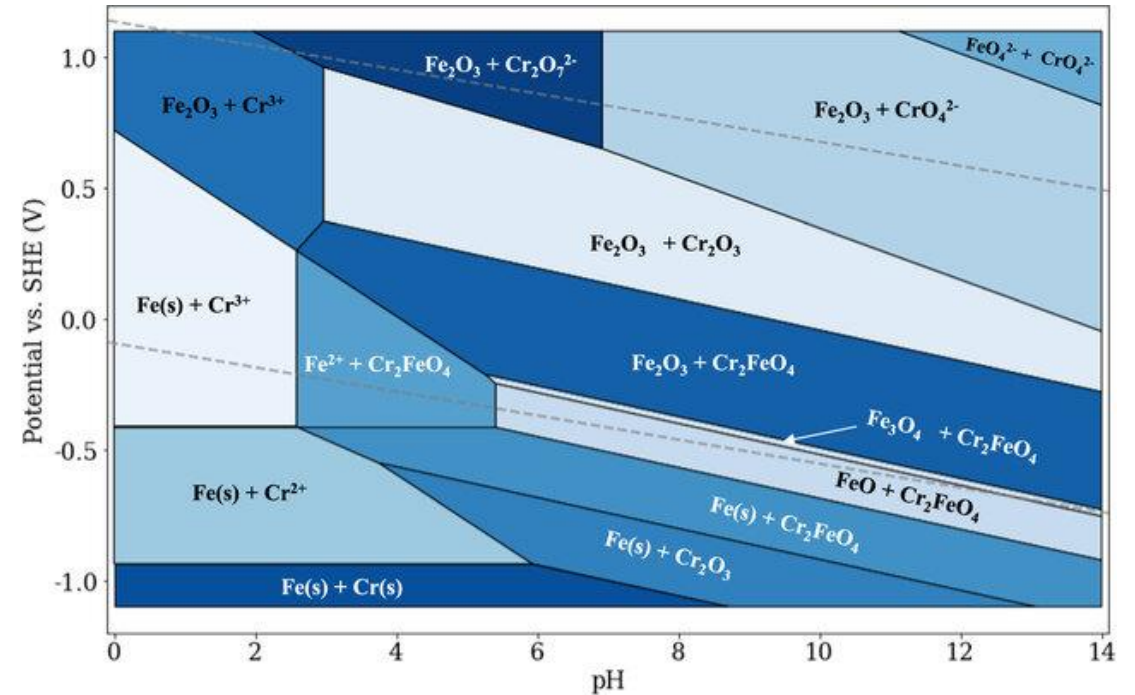


železobeton: „korozí ocelové výztuže probíhá při pH < 9,5 - ?

- hranice ve skutečnosti není ostrá
- pH 9,5 – barevný přechod indikátoru
- jaký bude v betonu potenciál E ?

Spíš nízký – málo O₂.

Korozivzdorná ocel Fe-Cr (ve skutečnosti ještě Ni)

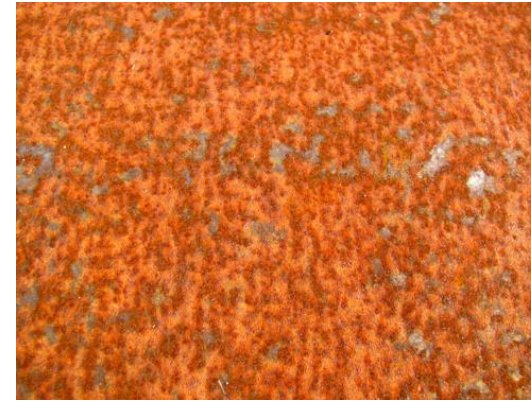


Pasivní oblast se posouvá k pH = 3

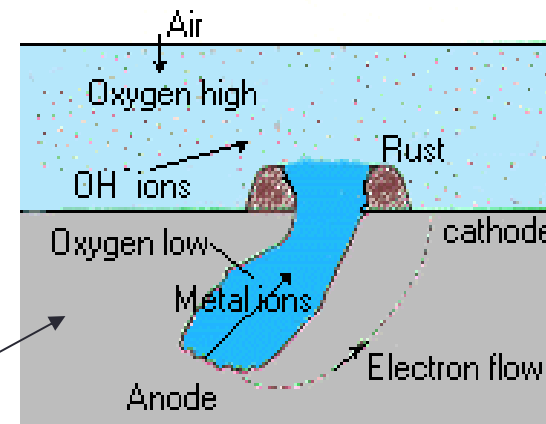
pasivaci podporují: OH⁻, CrO₄²⁻, PO₄³⁻
korozí podporují: Cl⁻, F⁻, NO₃⁻

Druhy koroze kovů

- plošná (rovnoměrná) koroze:
 - na celém povrchu
 - vzniká na velkém množství mikročlánků pokrývajících povrch – heterogenity ve složení
 - primitivní ochrana – vyleštění povrchu



- štěrbinová koroze:
 - v závitech, spojích, trubkovnicích
 - kvůli gradientu koncentrace kyslíku vzniká **koncentrační článek**



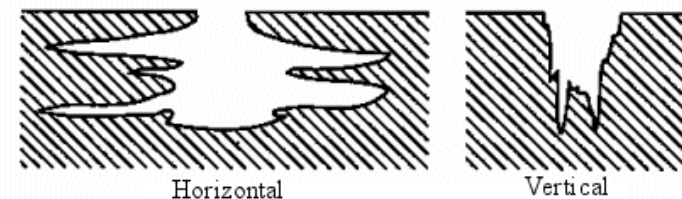
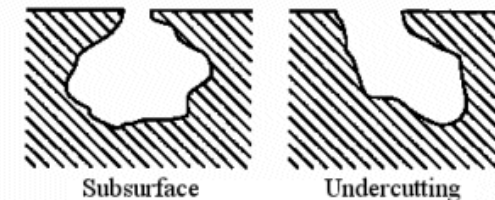
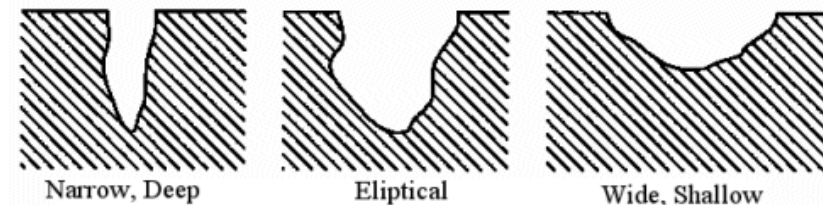
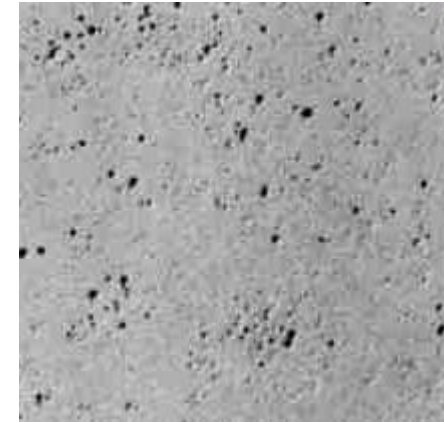
Druhy koroze kovů

- **bodová koroze – pitting**

- hliník, korozivzdorná ocel
- vzniká v místě se slabší pasivní vrstvou
- vzniká opět koncentrační články
- chloridy – podporují vznik
- dusičnany – podporují pasivaci korozivzdorné oceli – brání pittingu

- pitting resistance equivalent – schopnost oceli odolávat pittingu (vyšší PREN – lepší odolnost)

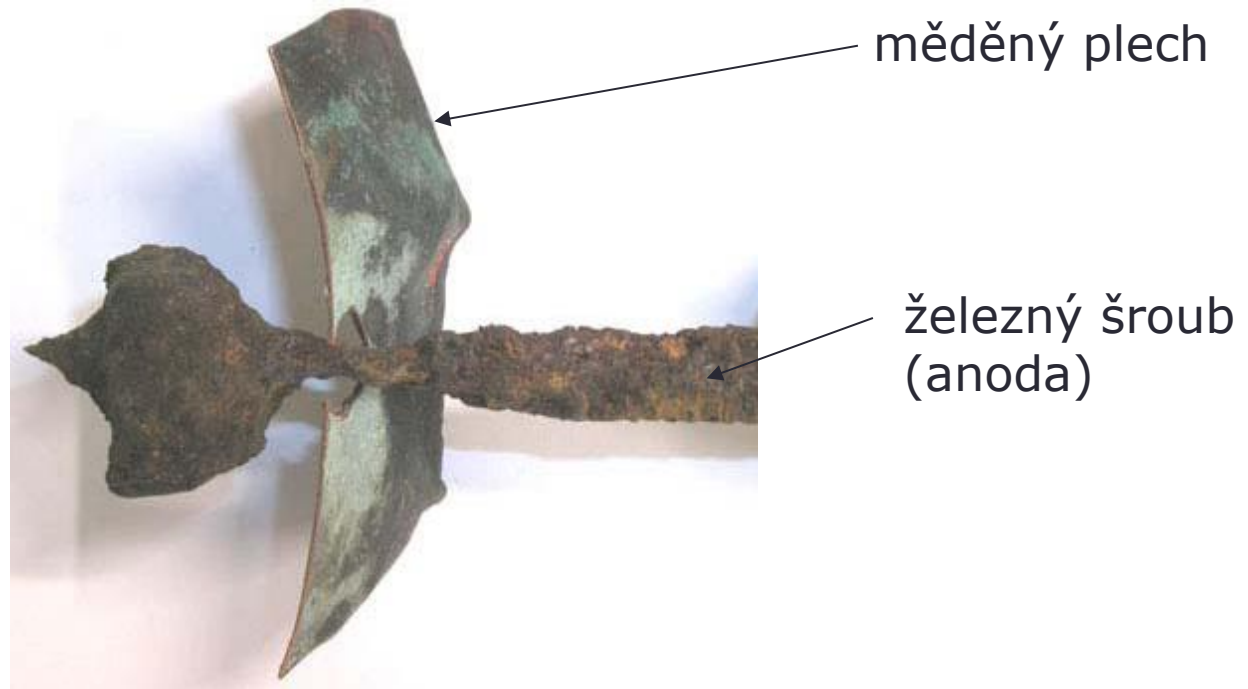
$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 * \% \text{Mo} + 16 * \% \text{N}$$



pitting podle ASTM

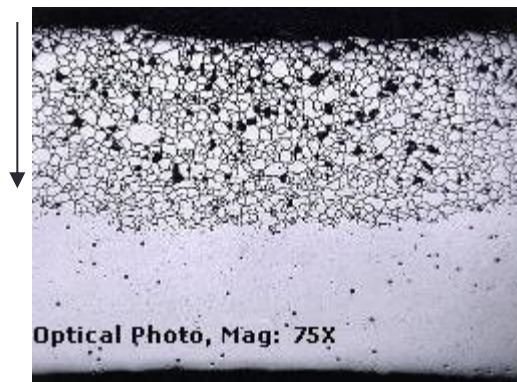
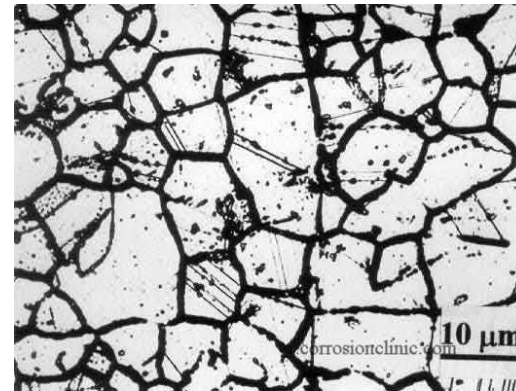
Druhy koroze kovů

- působením makročlánků
 - při kontaktu dvou materiálů s rozdílným potenciálem
 - ochrana – vhodná volba materiálů



Druhy koroze kovů

- mezikrytalová koroze
 - vzniká po tepelném zatížení (zpracování nebo sváření)
 - **korozivzdorné oceli**
 - dojde k přechodu Cr do karbidů = Cr se neúčastní na pasivaci-koroze na hranicích krystalů (zrn)
 - klesá pevnost oceli, praskání
 - ochrana – dokonalé odstranění uhlíku při výrobě oceli

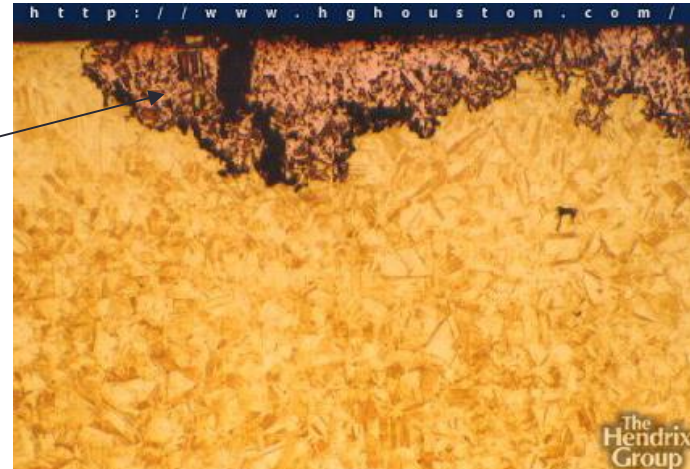


Druhy koroze kovů

□ selektivní koroze

- koroduje jen jedna složka slitiny
- odzinkování mosazi (Cu+Zn) – zinek je oxidován (rozpouští se) a zůstane jen houbovitá měď – nízká pevnost
- málo proudící vodní okruhy
- ochrana: obsah Zn pod 15 %, legování As, P

- odcínování bronzu,
- **spongióza litiny**



Druhy koroze kovů

☐ **korozní praskání**

- vzniká v materiálu namáhaném tahem za zvýšené teploty v určitém prostředí

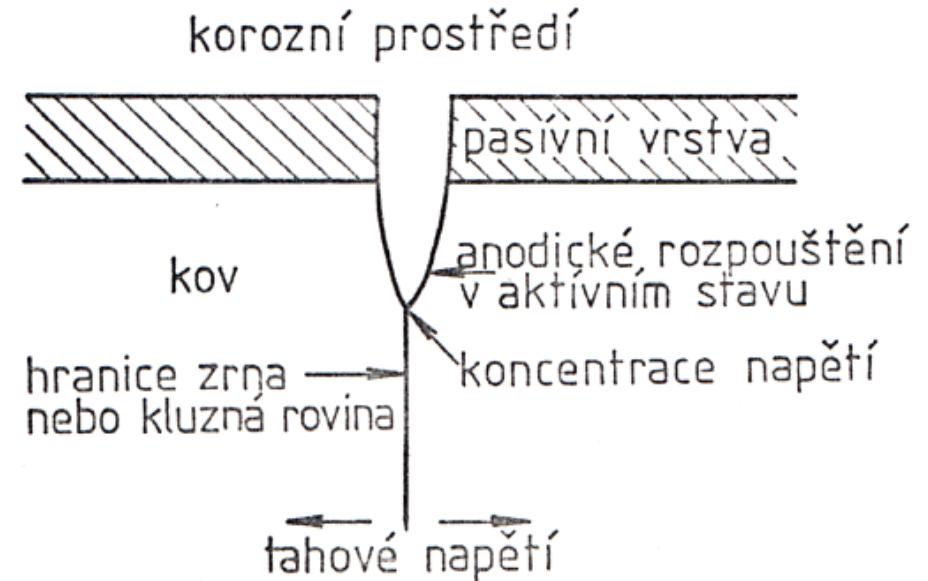
(specifické podle materiálu)

- na čele trhliny vzniká konc. článek

trhlina se šíří mezi krystaly kovu

- ☐ uhlíková ocel v půdě (CO_2) - plynovody
- ☐ mosaz+vlhko+amoniak
- ☐ ocel+hydroxidy
- ☐ korozivzdorná ocel+chloridy

- ☐ korozní únava – při cyklickém namáhání tahem

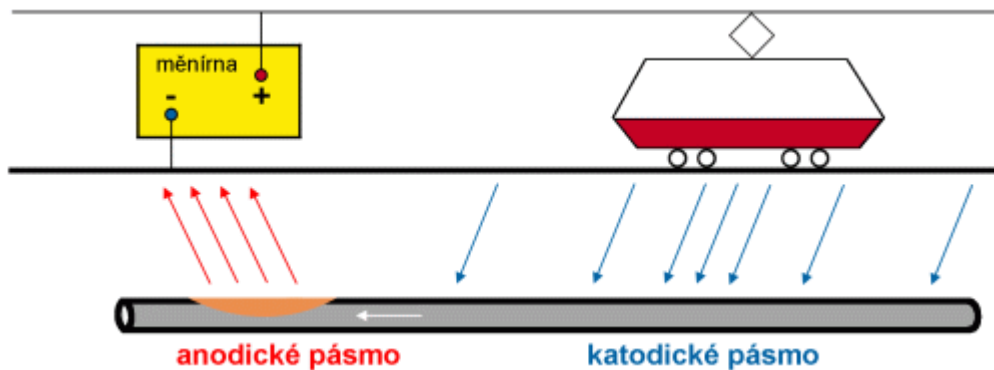


trubka výměníku

Druhy koroze kovů

□ koroze bludnými proudy

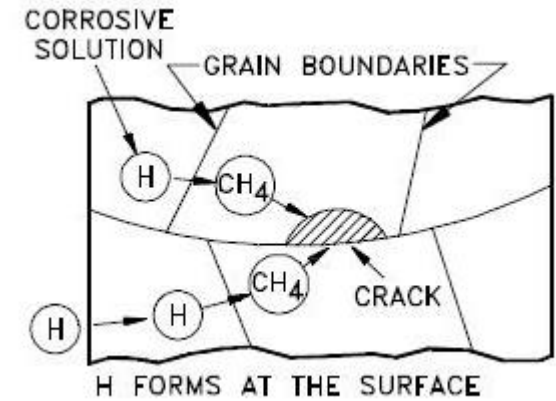
- v okolí elektrických drah na **stejnoseměrný proud**: tramvaje, metro, některé železnice
- omezení: kvalitní koleje (minimum proudu teče zemí); případně opačná polarita (- v troleji: Ostrava, Brno)



Koroze bez elektrochemické reakce

Vodíkové křehnutí

- pod 200 °C: atomární vodík (vzniká při galvanickém pokovování, při svařování vlhkého kovu) difunduje do materiálu, kde na vhodných místech tvoří H_2 plyn – objemová expanze – trhliny, dutina, puchýř
 - uhlíkové oceli citlivé
 - Ni legované oceli odolné
- nad 200 °C: vodík reaguje s uhlíkem z oceli na metan - puchýře



vodíkové puchýře

Atmosférická koroze a protikoroziční ochrana

- korozivzdorná ocel – pasivace Cr a Ni – vadí chloridy
- uhlíková ocel: nutná ochrana
 - prostředí s obsahem síranů (průmysl, moře) a chloridů urychluje korozi – vznikají rozpustné korozní produkty
- litina: jako uhlíková ocel, jen zdánlivě korozně odolnější – protože se používá na tlustostěnné výrobky
- zinek (titanzinek): pasivuje se při neutrálním pH $ZnCO_3$, zároveň funguje jako katodická ochrana oceli (při pozinkování)
- měď, hliník: viz Pourbaix
- olovo: velmi odolné, problém toxicity
- cín: dobře odolává organickým kyselinám - potravinářství

Protikoroziční ochrana kovových materiálů

-Vhodná **volba konstrukčního materiálu** pro dané prostředí

-**Leštění materiálu** – méně nerovností a nehomogenit na povrchu zlepšuje odolnost (méně mikročlánků a pórů pro koncentrační články)

- **Ochranné povlaky**

- Nátěrové hmoty
- Povlak korozivzdorného kovu (Cu, Zn, Cr, Ni...)
- Anorganické povlaky – smalty, eloxování

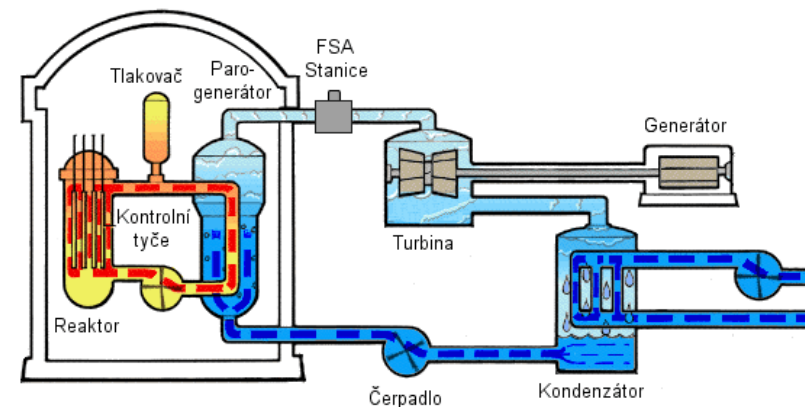
- **úprava korozního prostředí**

- **Elektrochemická ochrana**

- Katodická
- Anodická

Úprava korozního prostředí

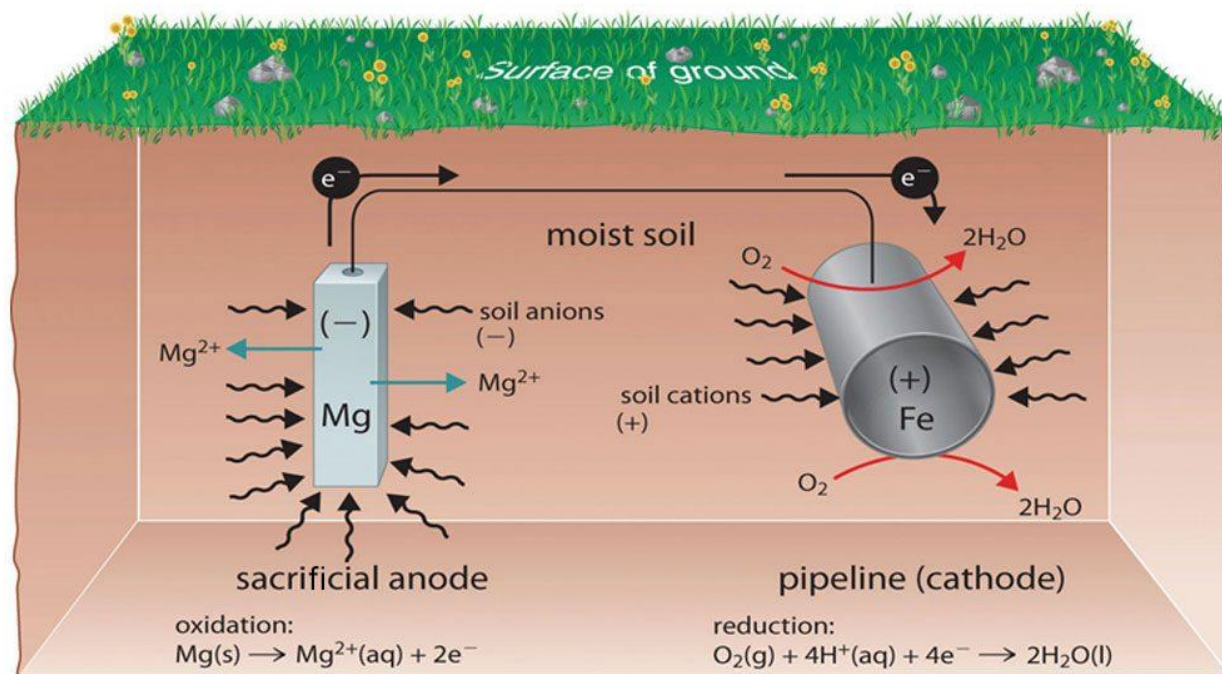
- zejména v energetických okruzích: elektrárny, teplárny
- odstranění rozpuštěného **kyslíku** z vody: probublávání inertem (dusík), redukce kyslíku hydrazinem (N_2H_4)
- odstranění chloridů: iontová výměna
- alkalizace vody (posun do pasivní oblasti)
- snížení teploty (pokud možno) = nižší rychlost koroze
- nižší rychlost proudění vody v potrubí – nižší eroze potrubí
- přidavek **pasivačního činidla** – (např. chromany CrO_4^{2-}) – druh závisí na pH roztoku a materiálu potrubí – často směsi iontů
- adsorpční inhibitory: org. látky (aminy) adsorbované na povrchu potrubí – omezují korozní děje



Elektrochemická protikoroziční ochrana

Katodická **pasivní** ochrana

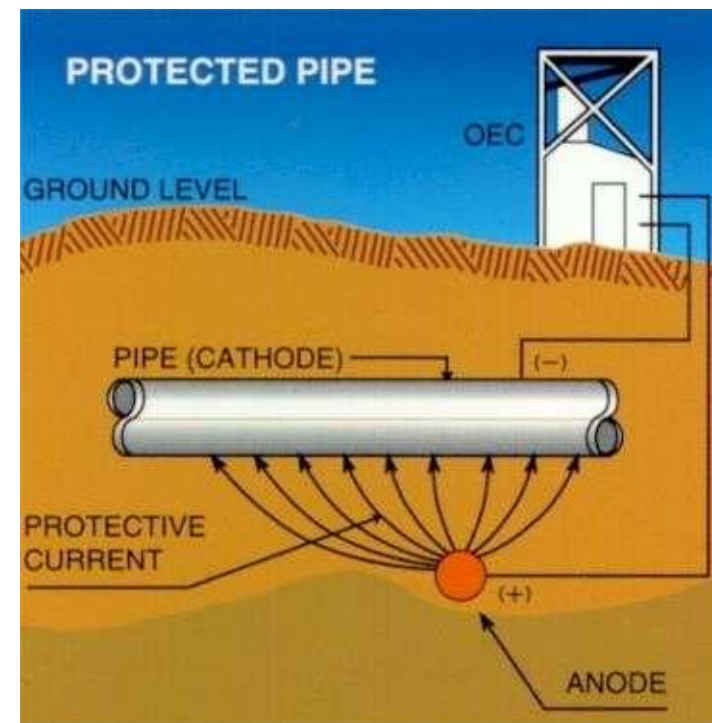
- ❑ chráněná ocelová konstrukce se spojí s méně ušlechtilým kovem, se kterým vytvoří **galvanický článek** – méně ušlechtilý kov je anoda (rozpouští se), ocel je katoda (probíhá redukce O_2)
- ❑ anoda (Mg, Zn vrstva, Al v moři) „obětovaná“ – rozpouští se
- ❑ proud teče samovolně
- ❑ lodě, nádrže na vodu



Elektrochemická protikorozní ochrana

Katodická **aktivní** ochrana

- ❑ chráněná ocelová konstrukce se spojí se zdrojem stejnosměrného proudu a anodou - vytvoří **elektrolytický článek**: anody FeSi (+) jsou umístěny podél potrubí, které je katodou (-)
- ❑ protékající proud se řídí tak, aby bránil všem korozním procesům (na základě měření potenciálu potrubí vůči ref. elektrodě)
- ❑ plynovody, ropovody, **ocelová výztuž v betonu**



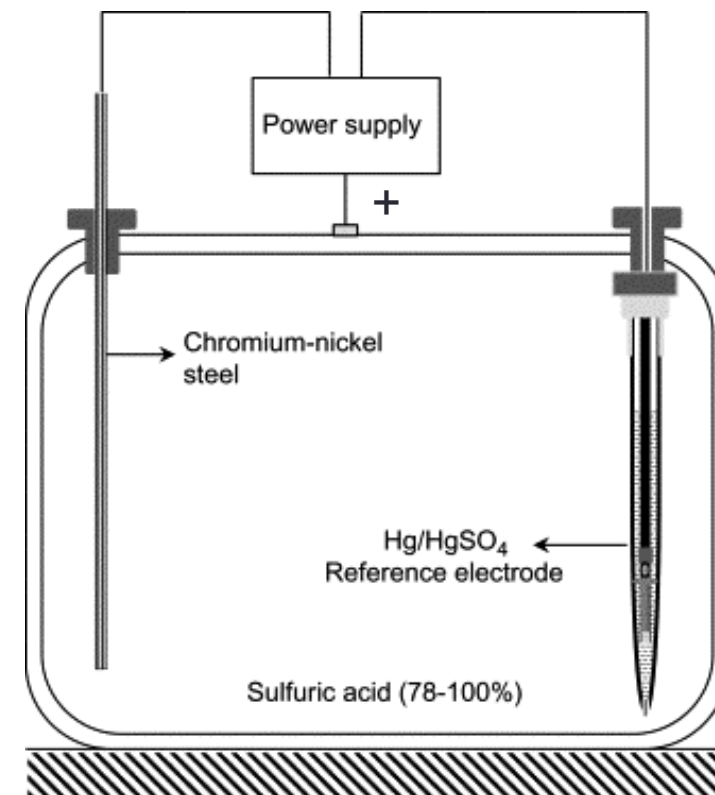
Elektrochemická protikorozi ochrana

Anodická aktivní ochrana

Na chráněný předmět se vkládá **anodický – kladnější, oxidační** –potenciál – dochází k tvorbě pasivní vrstvy na povrchu předmětu (*umělá koroze, podobně fungují dusičnany na nerez-oceli*)



Třielektrodové zapojení:
Anoda – nádrž
Katoda nerez ocel
Referenční – měří napětí
pro kontrolu proudu



Použití – nádrže na chemikálie z korozivzdorné oceli – anodická ochrana udržuje pasivní vrstvu Cr_2O_3 nebo $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Kovové povlaky

- ochranná vrstva ušlechtlejšího kovu na oceli: bariéra proti koroznímu prostředí, může být „obětovanou anodou“ – zinek
- vytvoření kovového povlaku:
 1. plátování – naválcování plechu ušlechtlejšího kovu (Al)
 2. galvanické pokovování
 3. bezproudové pokovování
 4. žárové pokovování
 5. vakuové pokovování (plasty)

Kovové povlaky

Galvanické pokovování

- ❑ ušlechtilejší kov se vylučuje galvanicky – pomocí elektrického proudu
- ❑ kromě iontů příslušného kovu (Cu, Cr, Zn, Au, Sn, Ni) jsou v galvanické lázni: příslušná kyselina (HCl nebo H_2SO_4 – pro vyšší vodivost) a řada přísad: leskutvorné, vyrovnávací..

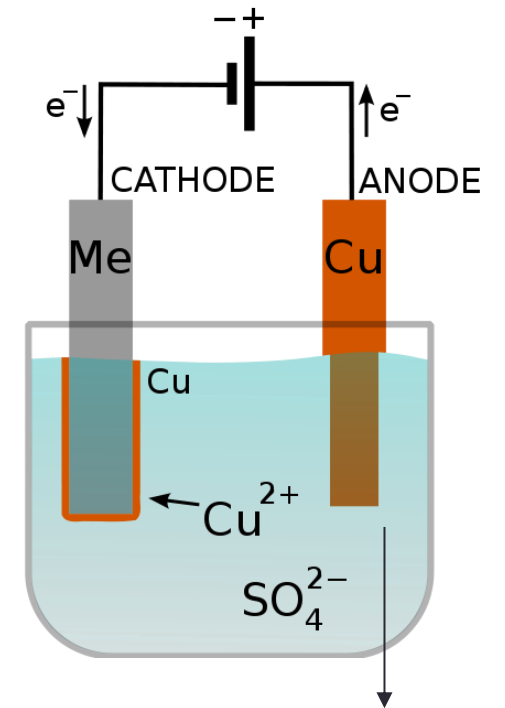
Cu: musí se lakovat – změny vzhledu

Ni: dekorace („stříbro“)

Au: elektrické kontakty

Zn: korozní ochrana

Cr: tvrdost = otěruvzdornost, vzhled



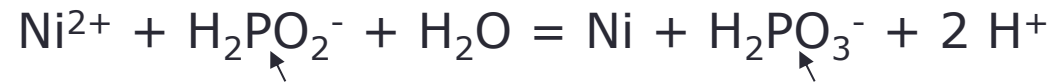
anoda: kov, kterým se pokovuje
- udržuje se jeho koncentrace v lázni



Kovové povlaky

Bezproudové pokovování

- bezproudové niklování z roztoku – autokatalytický proces, nikl se vylučuje na povrchu – kov, plast



redukční činidlo: fosforan P⁺

fosforitan P³⁺

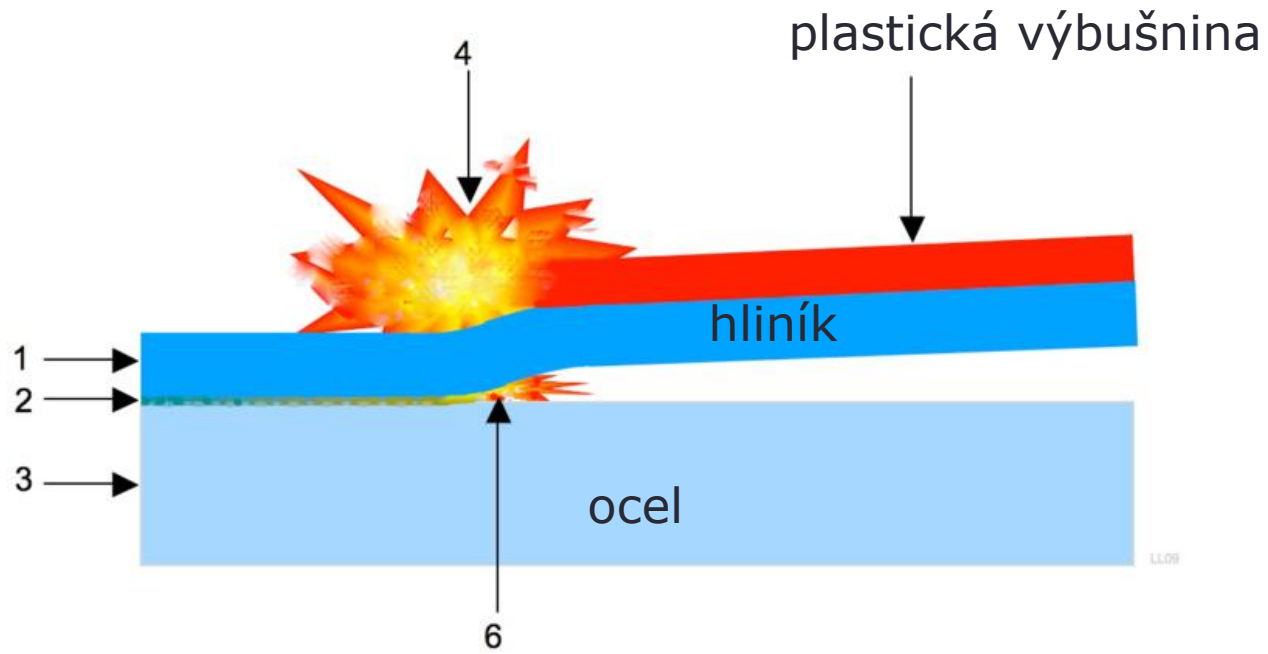


Mini kit USD 89.99

Kovové povlaky

Plátování

- ❑ naválcování nebo navaření výbuchem
- ❑ velké měřítko, jednoduchá geometrie – plechy, dna tlakových nádob a reaktorů



Kovové povlaky

Žárové pokovování

- ❑ chrání kov se nanáší v roztaveném stavu
- ❑ nástřik (Al, teplota tání 660 °C) nebo ponoření (Zn 420 °C, Pb 328 °C)

Al povlaky: korozní ochrana Al slitin, možnost aplikovat **in situ**
Pb povlaky (a Pb slitiny) – do prostředí H_2SO_4

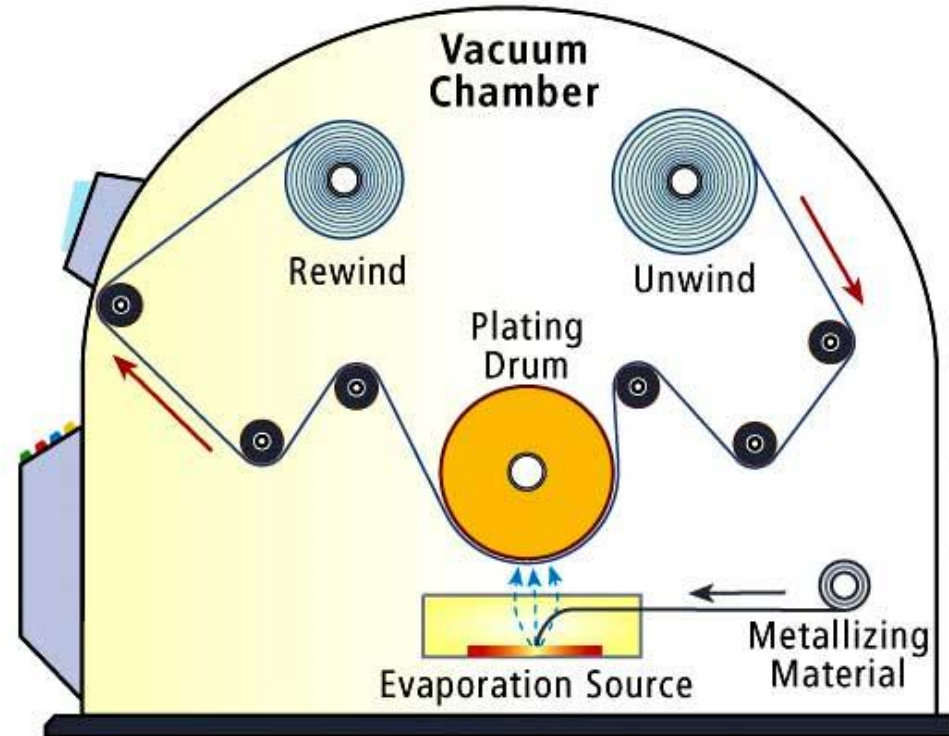
žárově zinkovaná ocel – dnes nejběžnější kovový povlak



Kovové povlaky

Bezproudové pokovování – vakuové napařování

- pokovování Al, Ni, Cu...
- nízký tlak – kov se vypařuje a kondenzuje na pokovovaném předmětu
- plasty, sklo, kovy...
- PVD: physical vapor deposition



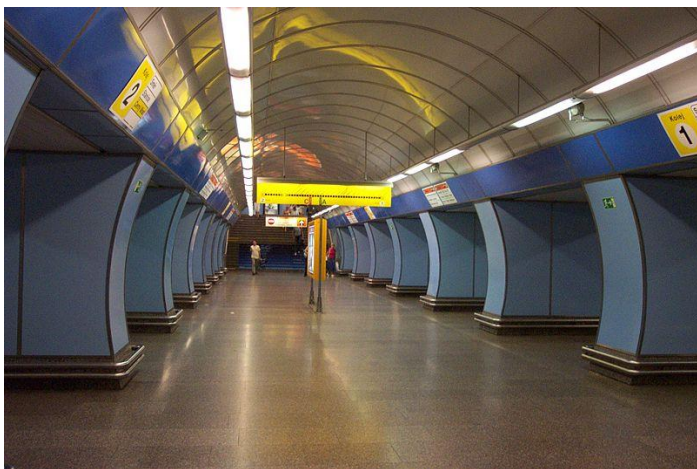
Nekovové povlaky

Smaltování

Smalt – sklovitá vrstva na bázi oxidů (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ...) taví se předem, tavenina se lije do vody – popraská, mele se na prášek
smaltování – nanášení suspenze mletého smaltu – nástřik, ponoření

Použití – ochrana oceli a litiny – nádobí, potrubí, vany, nápisy..

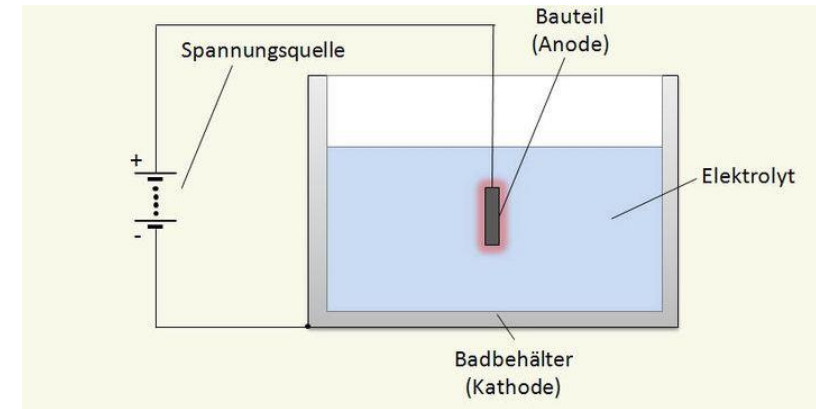
Vlastnosti – chemicky odolný, velmi kvalitní povrch – údržba, teploty do 400°C , křehký



Nekovové povlaky

Konverzní vrstvy

- na kovu se chemickou reakcí vytvoří vrstva produktu, který má kov chránit
- **eloxování hliníku** (anodizace)
elektrochemicky
vytvořená pasivní vrstva Al_2O_3
tvrdá, lze probarvovat, lesk x mat
- **chromátování** pomocí lázně s Cr^{VI}
(jed), korozně odolný podklad pod
nátěř; ocel, hliník



Nekovové povlaky

Konverzní vrstvy

- **černění oceli** (brunýrování)
- na oceli se vytvoří oxidová vrstva $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
- provádění: lázeň NaNO_2 a velmi koncentrovaného NaOH , teplota $120\text{ }^\circ\text{C}$



Nekovové povlaky Konverzní vrstvy

- patinující ocel = ocel se zvýšenou odolností vůči atmosférické korozi
- pokrývá se relativně stabilní vrstvou korozních produktů
- obsahují pod 1% různých kovů (Mn, Cu, Si..)



Atmofix, Corten (USA)



Etalon korozního poškození patinující oceli, platný pro pozemní komunikace v ČR, (hodnocení přípustnosti stupně koroze podle TP 197 MD ČR Mosty a konstrukce pozemních komunikací z patinujících ocelí)

| Stupeň koroze | Detail koroze | Charakter korozních produktů/rzi, stupeň | Pohled na mostní konstrukci |
|---------------|---------------|--|-----------------------------|
| 1 | | Tvar: puchýře, odlupování po souvislých vrstvách délky nad 25 mm Barva: tmavě hnědá, skvrny tloušťka: > 800 μm NEPŘÍPUSTNÝ | |
| 2 | | Tvar: listky, k podkladu nepřilnutá vrstva korozních produktů, vytváří důlky pod listky Barva: tmavě hnědá, skvrny tloušťka: > 400 μm, listky velikosti od 6 mm do 25 mm VYŽADUJE SLEDOVÁNÍ A MĚŘENÍ KOROZÍHO OSLABENÍ NEPŘÍPUSTNÝ | |
| 3 | | Tvar: šupiny, nepřilnuté k podkladu Barva: tmavě hnědá, skvrny tloušťka: < 400 μm, drobné šupiny velikosti od 1 do 5 mm VYŽADUJE SLEDOVÁNÍ A MĚŘENÍ KOROZÍHO OSLABENÍ NEPŘÍPUSTNÝ | |
| 4 | | Tvar: šupinky, zrnité, jemné, částečně přilnuté k podkladu Barva: středně až tmavě hnědá tloušťka: < 400 μm, drobné šupinky do 1 mm PŘÍPUSTNÝ | |
| 5B | | Tvar: tvrdá, k podkladu přilnutá vrstva korozních produktů, není možné ruční odstranění Barva: tmavě hnědá až fialová, stádium na fotografii po 30 - ti letech tloušťka: < 200 μm PŘÍPUSTNÝ, CÍLOVÝ STAV <i>Poznámka: - Celoplošně nebylo zjištěno na žádné ocelové konstrukci, pouze lokální výskyt - Hrubá struktura, strukturovaný povrch (u mostů není žádoucí, neboť usnadňuje usazování nečistot)</i> | |
| 5A | | Tvar: velmi jemná, práškovitá přilnutá rez k podkladu, počáteční stádium vývoje ochranné vrstvy (prvních 0-3 let) Barva: světlé oranžová až středně hnědá tloušťka: < 200 μm PŘÍPUSTNÝ | |

Výukové cíle

- Orientace v Pourbaixových diagramech
- Druhy koroze kovových materiálů
- Protikorozní ochrana