

11. Koroze

Konstrukční materiály jsou namáhány nejen mechanicky, ale jsou vystaveny i vlivům agresivního prostředí. Odhady říkají, že 3 – 5 % hrubého národního produktu v průmyslově vyspělých zemích musí být věnováno na kompenzaci korozních ztrát.

Pod pojmem *koroze* chápeme postupné chemické nebo fyzikálně chemické znehodnocování materiálu za působení okolního kapalného či plynného prostředí. Korozi podléhají zejména kovy, ale nejenom kovy. I takové materiály jako polymery, stavební hmoty, sklo, textilie rovněž korodují.

Podle charakteru procesů dělíme korozi na *chemickou*, *elektrochemickou* a *biologickou*.

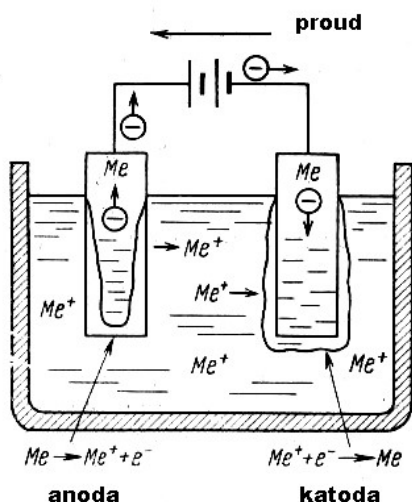
11.1. Chemická koroze.

Podstatou chemické koroze je rozpouštění daného materiálu v korozivním tekutém médiu. Taková koroze končí buď úplným rozpuštěním materiálu, nebo nasycením rozpouštějící kapaliny. Jako příklad uvedeme několik druhů chemické koroze:

- a) Chemická koroze v tekutých kovech: kovy v kapalném skupenství napadají a rozpouštějí nejdříve oblasti s vyšší hodnotou vnitřní energie, jako jsou např. hranice zrn, sváry, zdeformované úseky materiálu apod. (je v nich zpravidla vyšší hustota dislokací, které jsou bránou pro vstup koroze). V takových místech pak může dojít k lomu (korozní lom). Takto mohou být napadány jak kovy, tak i materiály keramické (např. tekutým lithiem).
- b) Selektivní rozpouštění (vyluhování) jedné ze složek soustavy. Jako příklad může sloužit tzv. dezincifikace, pozorovaná u mosazí s obsahem Zn vyšším, než 15 wt.%. Jak Zn, tak i Cu jsou rozpouštěny např. v teplé vodě (z takové mosazi jsou vyráběna lůžka ventilů vodovodních kohoutků). Atomy zinku zůstanou ve vodě rozpuštěny, kdežto atomy mědi jsou přemístěny zpět do mosazi. Výsledkem je vznik porézního a mechanicky méně odolného povrchu mosazi, která pak již neplní svůj účel. Dalším příkladem je tzv. grafitická koroze šedé litiny, způsobená selektivním rozpouštěním atomů železa ve vodě, nebo vlhké půdě. Zbylé, grafitem více nasycené oblasti dané součástky mohou být zdrojem poruch, které mohou vést ke značným škodám (vodovody, plynovody, ropovody).
- c) Koroze keramik: Keramické nádoby, obsahující tekuté kovy před jejich zpracováním mohou být narušovány struskou, která vzniká na povrchu kovu. Ta může reagovat s keramikou tak, že se vytvoří snadno rozpustné sklo.
- d) Chemická koroze polymerů: Některá, zejména organická rozpouštědla mohou snadno difundovat do nízkomolekulárních termoplastických polymerů, zahrátých nad teplotu skelného přechodu. Rozpouštědlo po proniknutí do polymeru způsobí snížení přitažlivých sil mezi molekulárními řetězci, což se makroskopicky projeví jako zvětšování objemu polymeru (bobtnání). V extrémních případech to může vést ke vzniku trhlin v polymeru. Významnou roli hraje i chemická struktura monomerů, z nichž se polymer skládá. Například skupina CH_3 v řetězci polypropylenu může být mnohem snadněji odstraněna (rozpuštěna) z řetězce, než tomu je v případě chloridů (polyvinylchlorid) a fluoridů (teflon). Proto je teflon zatím z hlediska koroze nejodolnějším ze všech polymerů (což se využívá v chemickém průmyslu).

11.2. Elektrochemická koroze.

K elektrochemické korozi dochází nejčastěji u kovů tak, že atom kovu ztratí elektron a vzniklý kladný iont přechází do roztoku a tak vznikají chemické produkty, typické pro tento druh koroze. Elektrochemická koroze probíhá nejčastěji ve vodním prostředí, případně v prostředí, obsahujícím vodní páry. Zjednodušeně se dá říci, že vzniká miniaturní elektrický obvod s elektrickým článkem, dodávajícím do něho elektrický proud, který formuje obě elektrody a mění složení elektrolytu. V tomto obvodu anoda dodává elektrony do obvodu a katoda je přijímá. Na katodě dochází ke specifickým chemickým reakcím (usazování, polarizace apod.). Iony kovu opouštějí anodu a buď zůstávají v elektrolytu, nebo se usazují na anodě.



Obr.11.1.. Fyzikální princip elektrochemické koroze

Princip elektrochemické koroze lze demonstrovat pomocí Obr.11.1. Dvě elektrody ze stejného materiálu (např.Cu) jsou ponořeny do vhodného elektrolytu (např. CuSO₄) a elektrické napětí mezi nimi udržuje baterie. Z rozboru jednoduchých chemických reakcí plyne, že levá elektroda (anoda) nerozpouští (koroduje) a odevzdává elektrony do obvodu. Příslušná chemická reakce probíhá podle rovnice



Pravá elektroda (katoda) získá elektron podle rovnice



Výsledkem je tedy rozpouštění anody a usazování se kovu na katodě. Tento děj má bohaté technické využití (čištění kovů, galvanoplastika, pokovování, atd.).

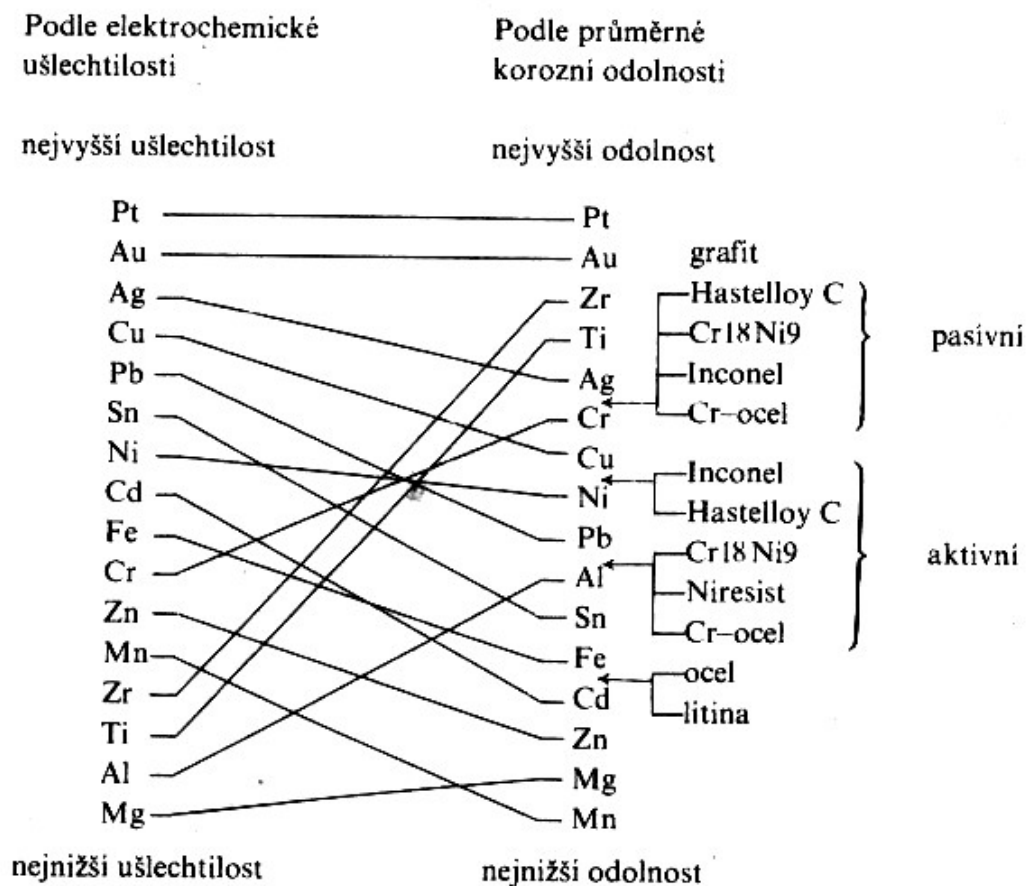
11.2.1. Elektrodové potenciály

Již od dob významného italského fyzika A. Volty je známo, že ponoříme-li čistý kov do elektrolytu, vznikne mezi nimi elektrické napětí (související s pojmem *výstupní práce* – viz např. [7, 8]). Postupně byla sestavena řada kovů a jejich tzv. *elektrodoých potenciálů*. Potenciál má tu významnou vlastnost, že jej lze vztáhnout k libovolné hodnotě, kterou pak pokládáme za nulovou (je to nejčastěji potenciál vodíku).

V Tab.11.1 a 11.2. jsou uvedeny elektrické potenciály většiny kovů. Vidíme z nich, že existuje kvalitativní souvislost mezi pojmy elektrodový potenciál a korozivzdornost (resp. ušlechtilost). Na Obr.11.2 je uveden jako příklad tzv. Danielův článek, sestávající ze dvou elektrod (Cu a Zn), ponořených do vhodných elektrolytů (H_2SO_4 a $CuSO_4$), oddělených tenkou průlinčitou přepážkou. Z Tab.11.2. plyne, že elektromotorické napětí takového článku má velikost $+0,34 - (-0,76) = 1,10$ V. Z téhož obrázku plyne, že zinková elektroda se bude rozpouštět a měděná se bude naopak pokrývat mědí. Jinými slovy, jedná se o korozi zinkové elektrody.

kov	Elektrodový potenciál (V)
$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	-3.05
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	-2.37
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	-1.66
$Ti \rightarrow Ti^{2+} + 2e^-$	-1.63
$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e^-$	-1.63
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0.76
$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	-0.74
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0.44
$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	-0.25
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	-0.14
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	-0.13
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0.00
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0.34
$4(OH)^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	+0.40
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	+0.80
$Pt \rightarrow Pt^{4+} + 4e^-$	+1.20
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+1.23
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+1.50

Tab.11.1. Elektrodový potenciál kovů (převzato z [2]) .



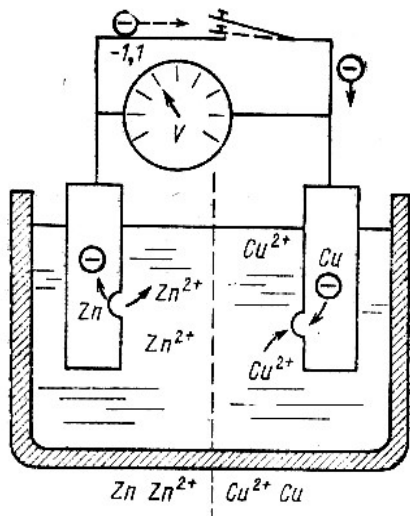
Tab.11.2. Seřazení kovů podle ušlechtilosti a korozní odolnosti (převzato z [11])

Zobecníme – li takový jev, můžeme říci, že v každé dvojici kovů, umístěných do elektrolytu méně ušlechtilý kov tvoří anodu a rozpouští se (koroduje). V praxi může k takové korozi dojít tehdy, spojíme – li např. části ocelového potrubí měděnými spojkami (Obr.11.3). V takovém případě koroduje ocel, jako méně ušlechtilý kov.

K elektrochemické korozi nedochází pouze v případě vodivého spojení dvou kovů. I ten stejný kov, nebo slitina může korodovat, vzniknou – li v něm tzv. *galvanická korozní dvojice* (články). Mohou to být oblasti lišící se chemickým složením, čistotou povrchu, fyzikálně – metalurgickým zpracováním, apod. Situaci lze stručně shrnout tak, že oblast, ve které je „nahromaděno“ více energie (dislokace a jiné poruchy, apod.) je vždy anodou a tedy koroduje. V Tab.11.3. je tato situace názorně shrnuta.

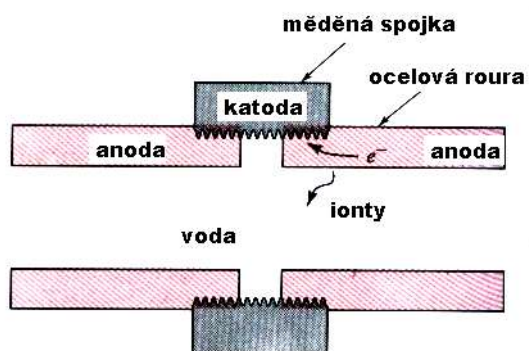
Druh korozní dvojice (článku)	Příklad z praxe	Anoda	Katoda
Kontaktní korozní dvojice	Perlit	Ferit	Cementit
Strukturní korozní dvojice.	Hranice zrn	Hranice zrna	Vnitřek zrna
	Malá a velká zrna	Malá zrna	Velká zrna
	Deformované úseky	Deformovaná oblast	Nedeformovaná oblast
	Mechanické napětí	Zatížená oblast	Nezatížená oblast
Koncentrační a aerační dvojice		Zředěný elektrolyt	Koncentrovaný elektrolyt
	Aerační dvojice	Nízký obsah O ₂	Vysoký obsah O ₂
	Čistota a oxidace	Úsek zoxidovaný, nebo znečištěný	Úsek s čistým povrchem

Tab.11.3. Přehled korozních dvojic

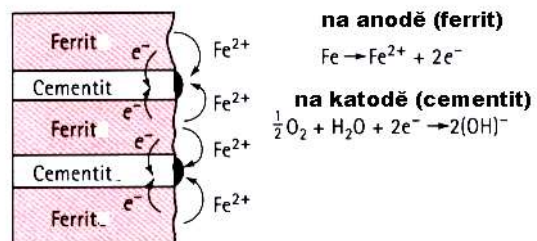


Obr.11.2. Danielův článek

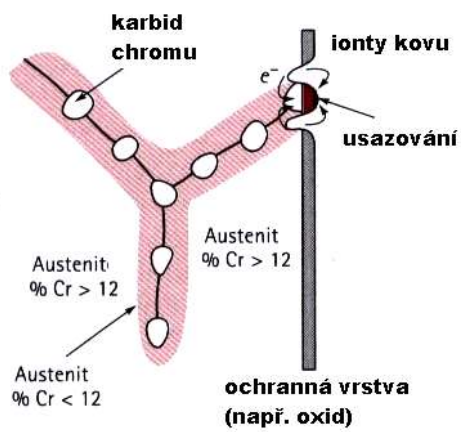
Názorně jsou některé takové dvojice uvedeny na Obr. 11.3 – 11. 8.



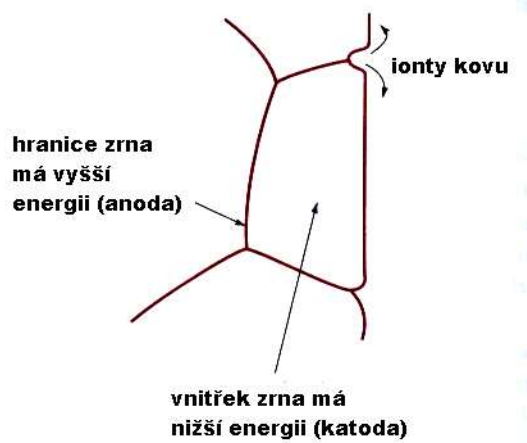
Obr.11.3. Korozí ocelového potrubí, spojeného měděnými spojkami.



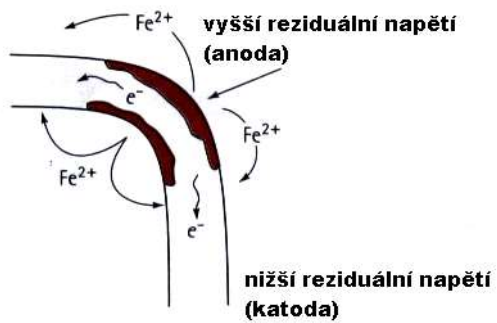
Obr.11.4. Korozí oceli



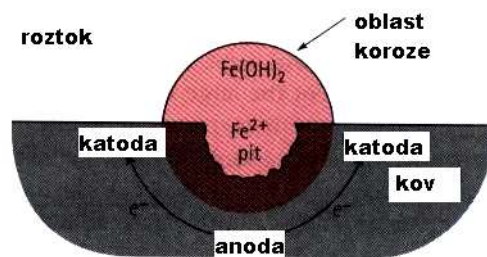
Obr.11.5. Korozie austenitu



Obr.11.6. Korozie polykrystalů



Obr.11.7. Korozie pod napětím



Obr.11.8. Korozní článek

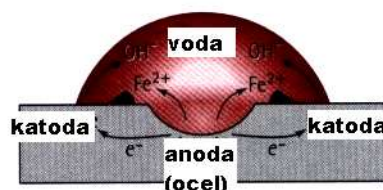
11.3. Ochrana před korozí

Na základě dosavadního stručného výkladu o korozi lze dojít k závěru, že existují tři základní druhy ochrany materiálů (zejména kovů) před korozí:

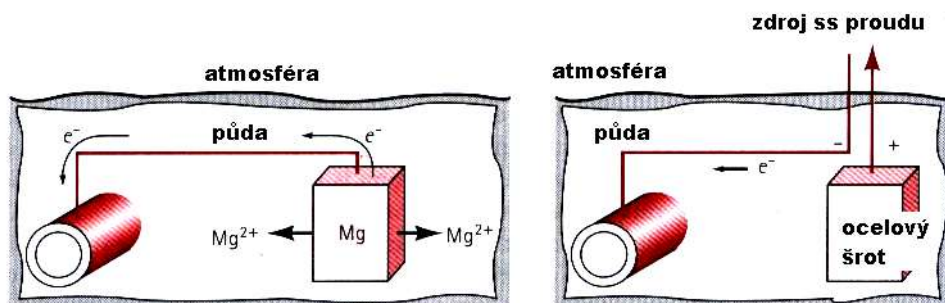
- Anodová (pasivní) ochrana, která spočívá v izolaci anody od elektrolytu (barvou, emailem, apod.).
- Katodová (aktivní) ochrana, založená na skutečnosti, že korozi je napadena vždy anoda a proto je třeba zajistit, aby součástka či celý objekt, který chceme ochránit před korozí, musí být katodou. Toho dosáhneme buď přímým připojením takové součástky či objektu na záporný pól zdroje stejnosměrného proudu (Obr. 11.11), nebo, což bývá častěji, jejím spojením s jiným, méně ušlechtilým kovem, který se stane anodou a je tak „obětován“, neboť přednostně koroduje (Obr. 11.9, 11.10).
- Třetí způsob ochrany před korozí je rovněž snadno pochopitelný. Jeho podstatou je náhrada snadno korodujícího materiálu materiálem málo nebo vůbec nekorodujícím. Je to například využívání různých nerezavějících ocelí, hliníkových slitin, titanu a jeho slitin, odstraňování vnitřních pnutí žíháním, péče o čistý povrch materiálu apod. V posledních desetiletích sem patří i náhrada kovů polymery, kompozity a keramikami.



Obr.11.9. Rozdíl mezi anodovou a katodovou ochranou (Ni – anodová, Zn – katodová ochrana)



Obr.11.10. Korozní článěk (z Obr.11.9.).



Obr.11. Dvě možnosti korozní ochrany (např. ocelového potrubí).