

## Koroze kovů

### 1) kov v roztoku vlastní soli

Rovnovážný potenciál, měření proti něčemu,

vodíková elektroda!,

solný můstek,

### **řada potenciálů kovů, Nernstova rovnice**

### 2) Článek – spojení dvou poločlánků (nejprve ve standardním stavu),

přesun elektronů (zdroj energie),

vznik potenciálu (kladnější – zápornější),

Zn, Fe v roztoku NaCl – každý zvlášť, pak vodivé spojení – přesun elektronů na ocel, Zn koroduje. (rozdíl stand. 0,32 V),

výměna Fe za Cu – rychlejší, (rozd. stand. 1,1, Pozor, hodnoty jiné! Nestandardní roztok! Jen o vysílání jontů.

Přepětí – rozdíl rov. pot. v dan. prostř. a skutečného, dáno přítomností druhého kovu příp. vnějšího zdroje.

Eta kladné – oxidace (solný můstek, stand. roztoky:  $(-0,76 - (-0,44)) - (-0,76) = +0,44$  oxidace, z pohledu. Železa  $(-0,44 - (-0,76)) - (-0,44) = -0,76V$  redukce.

Na elektrodě – mohou být i jiné reakce, např.  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ , taky svůj potenciál, **Nernst-Peters vztah**.

### 3) 2 kovy v kontaktu ve vodě- ustavení potenciálu, zastavení koroze.

**Nutno odebírat elektrony z katody – protony na vodík a rozpuštěný kyslík na  $OH^-$ .**

I tak to nestačí, rozhoduje rychlost přenosu náboje, odvádění korozních produktů, vznik vodíku (na ušlecht. kat. snižuje její E),

hromadění elektronů v povrchu – totéž.

Anoda – zejm. transport kationu do roztoku (míchání, přítomnost sekundárních reakcí)- výsledek-polarizace elektrod.

Depolarizace – depol. reakce, míchání atd.

### 4) Makročlánek – děje popsané v 3) svary, spoje, šrouby aj.

5) popis termodyn – viz nernst,

$$dG = zFE,$$

**kinet-Farad. Zákon – proud/úbytek,**

**ja na přepětí, J k podobně,**

$$j_a + j_k = 0,$$

**butlerova -volmerova rovnice,**

**obrázek polarizační křivky (proud hustota vztah s proudem),  $j_a = -j_k$ , při Ekor.**

**Měření - Tafelův diagram, interpolace (j v absolutní hodnotě, při různých potenciálech, v potenciostatu,)**

**úplná křivka polarizace, - za pasivním stavem (při překročení určitého potenciálu) je ještě transpasivní stav – masivní rozpouštění, prudký nárůst korozního proudu.**

**definice koroze**

6) teorie mikročlánků a fluktuací mikro:

hranice zrn, modifikace mříže, nečistoty, tvářené/netvářené, namáhané/nenamáhané, žíhané, nežíhané.

Diferenční aerace – vodní hladina, trubka v zemi

7) vzhled

rovnoměrná, důlková, bodová, selektivní, interkryst, transkryst., nitková

8) dle prostředí –

město, moře venkov,

roční období expozice,

půda (bakterie), voda, plyn → chemická koroze

9) faktory

– pH (amfoter., bazic.),

stimulace depolarizace kyslíkem, přítomnost železitých iontů:  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ ,

inhibitory pokryjí kov nerozpustnou vrstvou (pasivují),

pohyb roztoku – přívod kyslíku, strhávání ochranných vrstev

10) teplota – vyvaření/nevyvření, repolarizace

11) bludné proudy – tramvaje, vlaky

12) pnutí, únava

13) Pourbaix diagram –

Diagram pH vs. Potenciál, svislice – dány reakcemi závislými jen na pH, rovnoběžky – dány reakcemi závislými jen na redoxním potenciálu. Šikmé: závisí na obojím. Oblasti – aktivní, pasivní, imunní,

výhoda proti tabulce (Beketovově řadě) – oblasti pasivity,

přímky vodíku a kyslíku – oblast stability vody,

Volba styku dvou kovů – jeden imunní, jeden pasivní,

14) Ochrana –

volbou materiálu, konstrukčním řešením,

elektrochemicky: katodicky- imunní stav, anodicky – pasiv. vrstva povrchovou úpravou.

Úprava – povlaky bariérové, anodické, pasivační,

Předúprava – očištění mechan, odmaštění, moření (dekapování). Nanášení, pasivace.

15) chemická koroze –

v plynech, bez výměny elektronů, zejména oxidace,

struktura okují.

**Pilling Bedworth pravidlo o krycí schopnosti oxidů**

Další: sirná prostředí (desetiny procent – SO<sub>2</sub>- sulfidy), oxid uhelnatý: nauhličení oceli, vodík- vodíková křehkost

16) svařování –

oblouk, plamen,

tavení materiálu, nebo materiálu a pomocné elektrody,

vysoká pevnost.

Hodnotí se: čistota, tvrdost, metalografie,

HAZ – heat affected zone

### 17)pájení

měkké soldering (Sn) do 500°C,  
nenamáhané (elektronika)

tvrdé (brazing) mosaz, pevné, konstrukční.

Navíc pájka, analýza jako u svař.

Snaha eliminovat olovo.

### 18)mechanické spojování –

nýtování nýtem,

clinčování – prorážení dvou plechů do sebe –

struktura – deformace za studena, protáhlá zrna.

<i>Kov</i>	<i>Elektrodová reakce</i>	<i>E<sup>o</sup> [V]</i>
Hořčík	Mg → Mg <sup>2+</sup> + 2 e	- 2,37
Niob	Nb → Nb <sup>3+</sup> + 3 e	- 1,86
Hliník	Al → Al <sup>3+</sup> + 3 e	- 1,66
Titan	Ti → Ti <sup>3+</sup> + 3 e	- 1,21
Vanad	V → V <sup>2+</sup> + 2 e	- 1,18
Mangan	Mn → Mn <sup>2+</sup> + 2 e	- 1,18
Zinek	Zn → Zn <sup>2+</sup> + 2 e	- 0,76
Chrom	Cr → Cr <sup>3+</sup> + 3 e	- 0,74
Železo	Fe → Fe <sup>2+</sup> + 2 e	- 0,44
Kadmium	Cd → Cd <sup>2+</sup> + 2 e	- 0,40
Nikl	Ni → Ni <sup>2+</sup> + 2 e	- 0,25
Molybden	Mo → Mo <sup>3+</sup> + 3 e	- 0,20
Cín	Sn → Sn <sup>2+</sup> + 2 e	- 0,14
Železo	Fe → Fe <sup>3+</sup> + 3 e	- 0,04
Měď	Cu → Cu <sup>2+</sup> + 2 e	+ 0,34
Měď	Cu → Cu <sup>+</sup> + e	+ 0,52
Stříbro	Ag → Ag <sup>+</sup> + e	+ 0,80
Platina	Pt → Pt <sup>3+</sup> + 3 e	+ 1,19
Zlato	Au → Au <sup>+</sup> + e	+ 1,68

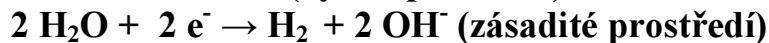
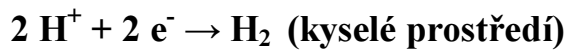
$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,2303 \cdot z \cdot F} \cdot \log a_{Me^{z+}}$$

kde  $R$  je molární plynová konstanta,  $8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $T$  teplota, K  
 $a_{\text{Me}^{z+}}$  aktivita kovových iontů v roztoku,  $\text{mol.dm}^{-3}$

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,2303 \cdot z \cdot F} \cdot \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

kde v logaritmickém členu je poměr aktivit oxidované ( $a_{\text{ox}}$ ) a redukované formy ( $a_{\text{red}}$ ) reagující látky

### Depolarizace



Kinetika elektrochemické koroze

V elektrochemických úvahách odpovídá elektrický proud ve smyslu Faradayova zákona rychlosti reakce :

$$\frac{m}{\tau} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I$$

kde je  $m / \tau$  rychlost reakce, tj. materiálový efekt zkorodovaného kovu  $m$  za čas  $\tau$ ,  $\text{kg.s}^{-1}$

$I$  proud, A

$M$  molární hmotnost atomu kovu,  $\text{kg.mol}^{-1}$

$z$  počet elementárních nábojů nesených ionty kovu

$F$  Faradayova konstanta,  $96\,494 \text{ C.mol}^{-1}$ .

Proud, vztažený na jednotku plochy povrchu kovu je proudová hustota  $J$  ( $\text{A.m}^{-2}$ ).

Přepětí  $\eta$  charakterizuje hnací sílu korozního procesu, ale současně s jeho vzrůstem se urychluje i elektrodová reakce v příslušném směru, a to podle exponenciálních funkcí :

Anodický děj :

$$J_A = J_0 \cdot \exp \left[ \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right]$$

Katodický děj:

$$J_K = - J_0 \cdot \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right]$$

kde

$J_A, J_K$  jsou anodická, resp. katodická proudová hustota ( $A \cdot m^{-2}$ )

$J_0$  je výměnná proudová hustota, charakterizující rychlost dílčího děje ( $A \cdot m^{-2}$ )

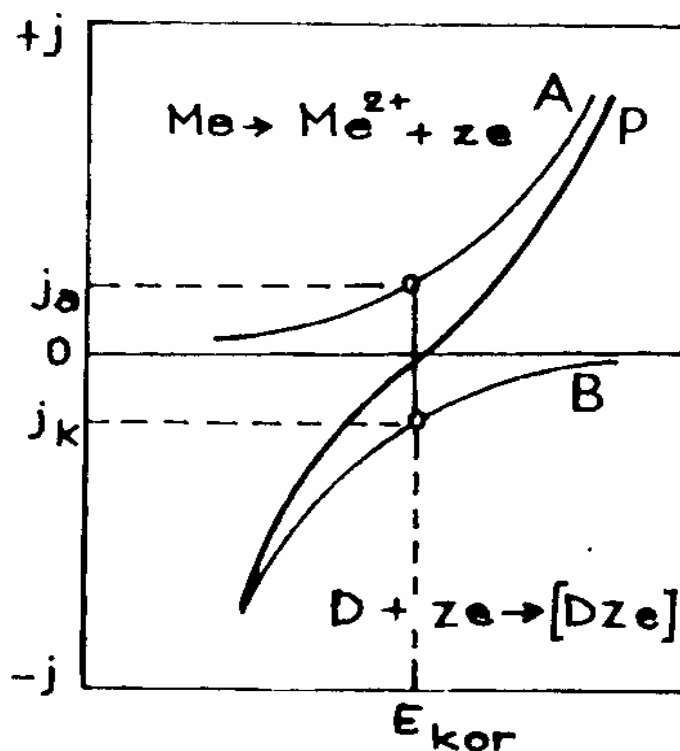
$\alpha$  je koeficient přenosu náboje.

$$J_A + J_K = 0$$

Butlerova-Volmerova rovnice, popisující rychlost elektrodové reakce vyjádřenou proudovou hustotou  $J$  v závislosti na hodnotě potenciálu  $E$ :

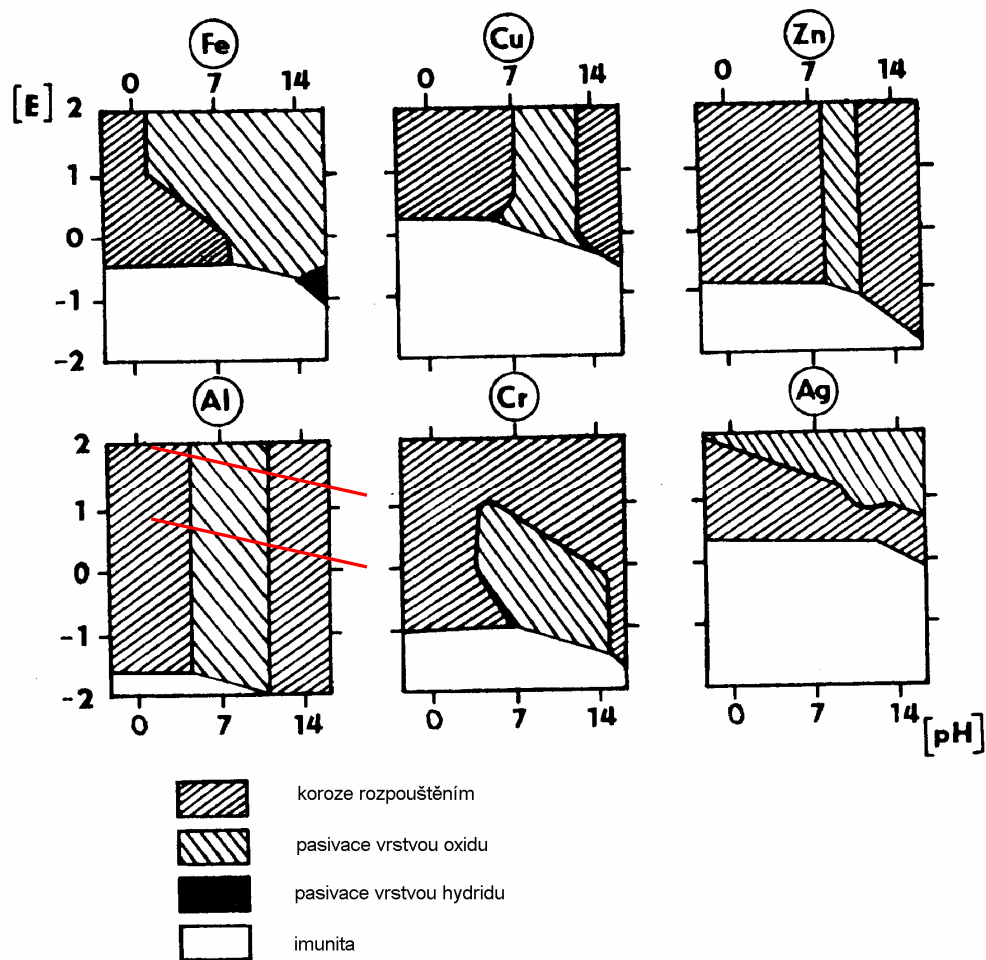
$$J = J_0 \cdot \left[ \exp \left( \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right) \right]$$

$$J_a = -J_k = J_{kor}$$



Elektrochemická koroze kovů je samovolný proces vzájemné interakce kovu s okolním elektrolyticky vodivým prostředím, při kterém ionizace atomu kovu a redukce oxidační složky korozního prostředí probíhají současně a jejich rychlosti závisejí na hodnotě elektrodového potenciálu kovu.

## Pourbaixovy diagramy



$$E_{O_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

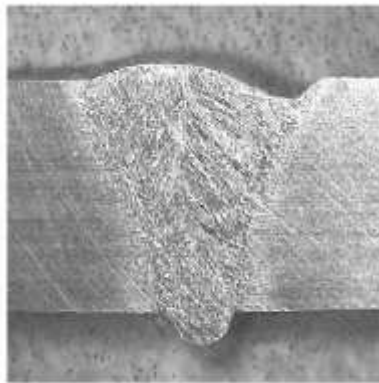
$$E_{H_2} = 0,00 - 0,059 \text{ pH}$$



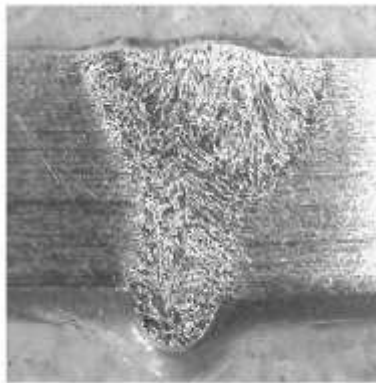
### Pilling-Bedworthův poměr

<i>Kov</i>	<i>Oxid</i>	$V_{ox}/V_k$	<i>Kov</i>	<i>Oxid</i>	$V_{ox}/V_k$	<i>Kov</i>	<i>Oxid</i>	$V_{ox}/V_k$
Li	Li <sub>2</sub> O	<b>0,57</b>	Cd	CdO	<b>1,27</b>	Mo	MoO <sub>2</sub>	<b>2,18</b>
Na	Na <sub>2</sub> O	<b>0,59</b>	U	UO <sub>2</sub>	<b>1,96</b>	Mo	MoO <sub>3</sub>	<b>3,45</b>
K	K <sub>2</sub> O	<b>0,48</b>	U	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	<b>3,12</b>	W	WO <sub>2</sub>	<b>1,86</b>
Mg	MgO	<b>0,79</b>	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>1,31</b>	W	WO <sub>3</sub>	<b>3,36</b>
Ca	CaO	<b>0,63</b>	Ti	TiO <sub>2</sub>	<b>1,76</b>	Fe	FeO	<b>1,77</b>
Sr	SrO	<b>0,66</b>	Zr	ZrO <sub>2</sub>	<b>1,60</b>	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<b>2,09</b>
Ba	BaO	<b>0,73</b>	Sn	SnO <sub>2</sub>	<b>1,33</b>	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>2,14</b>
Cu	Cu <sub>2</sub> O	<b>1,67</b>	Pb	PbO	<b>1,15</b>	Co	CoO	<b>1,75</b>
Cu	CuO	<b>1,74</b>	Nb	NbO	<b>1,57</b>	Co	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<b>2,00</b>
Ag	Ag <sub>2</sub> O	<b>1,58</b>	Nb	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>2,81</b>	Co	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>2,42</b>
Be	BeO	<b>1,67</b>	Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>2,32</b>	Ni	NiO	<b>1,52</b>
Zn	ZnO	<b>1,58</b>	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>2,02</b>	Pt	PtO	<b>1,56</b>

$$2,5 > \frac{V_{\text{mol, ox}}}{V_{\text{mol, Me}}} > 1 \quad \text{ochranná vrstva}$$



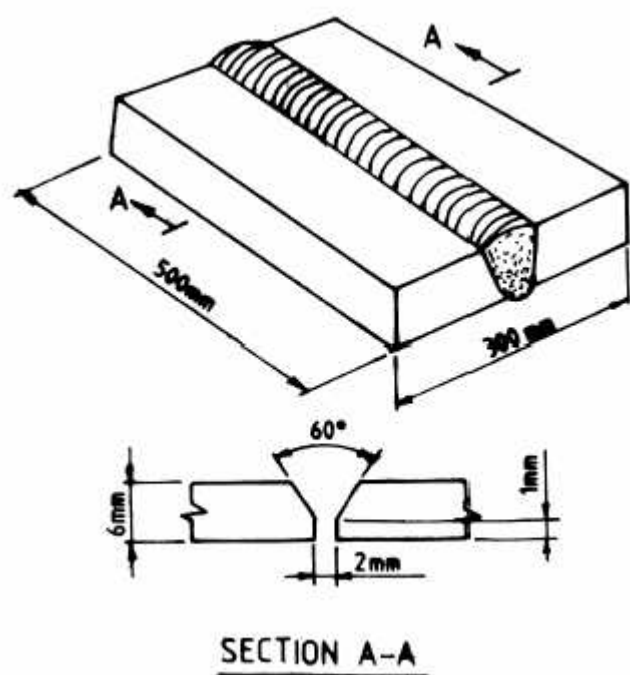
(a)



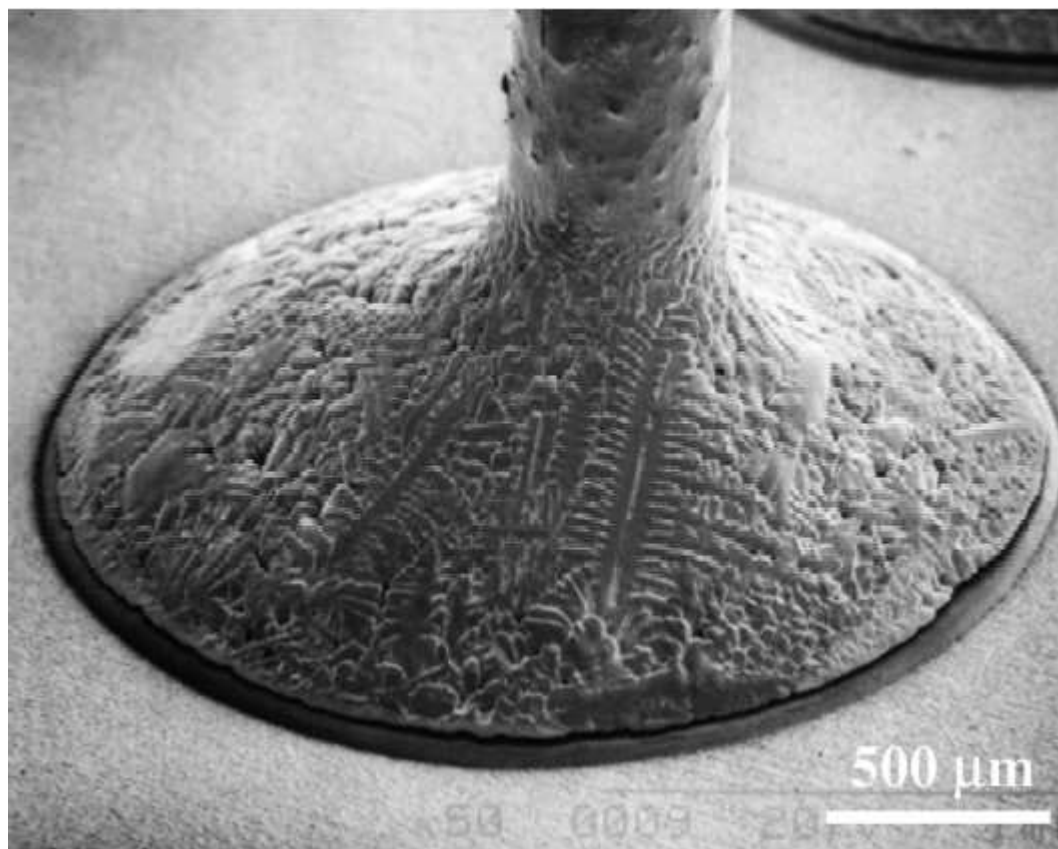
(b)

**Svar**

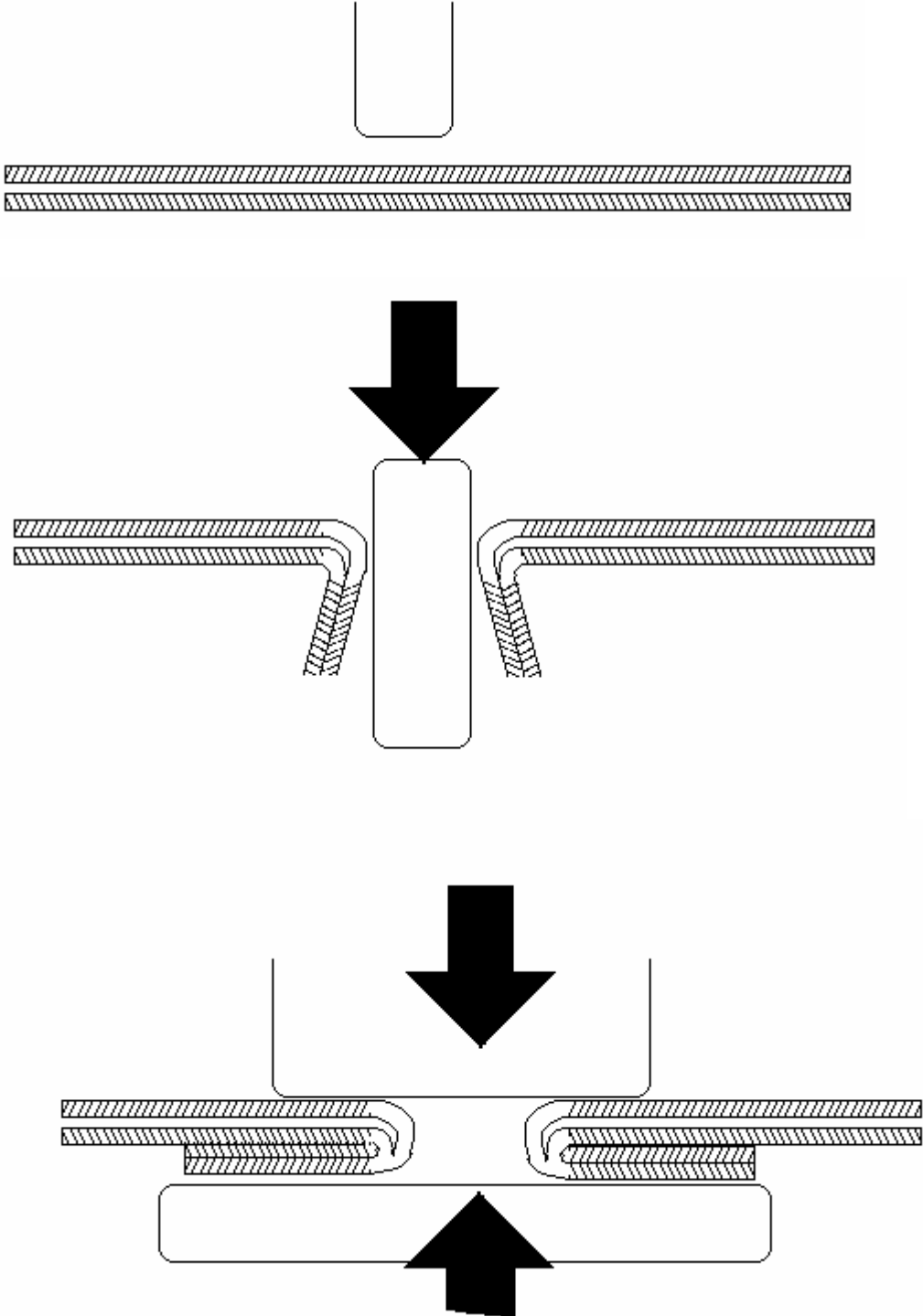
svar



Pájený spoj



**Clinchování:**



**Pohled shora:**

