

# Koroze kovových materiálů



- Kovy, mechanismy koroze, ochrana před korozí

# Kovy

  Metals  
  Nonmetals and Noble gases  
  dual properties

Period	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra		Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									
6			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
7			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

- Kovy
- Polokovy
- Nekovy

# Kovy

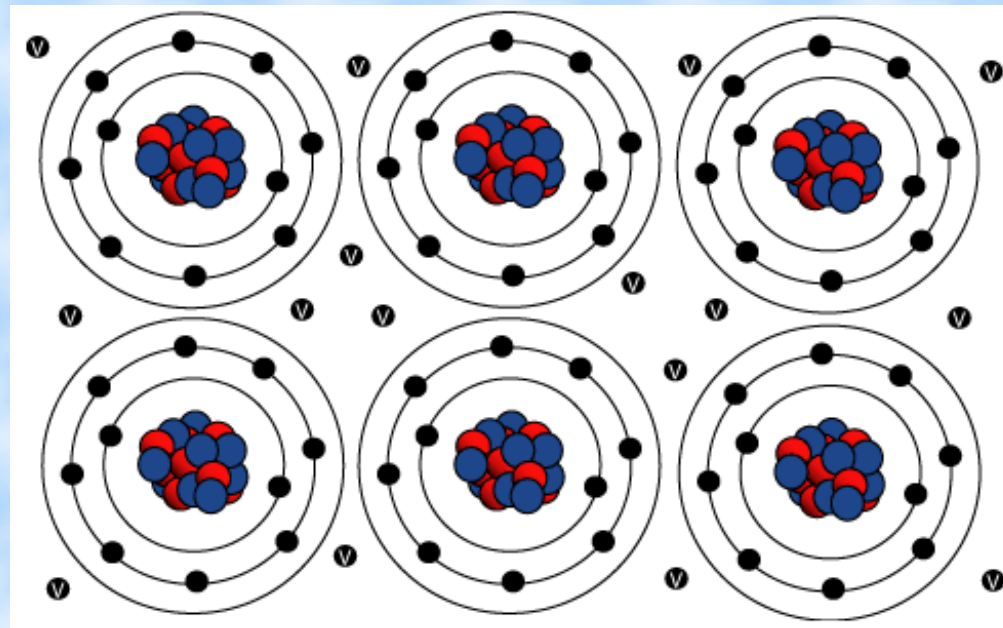
- Vysoká elektrická a tepelná vodivost
- Lesklé
- Kujné a tažné
- V přírodě se vyskytují převážně ve formě sloučenin, výjimku tvoří tzv. ryzí kovy
- Se stoupající teplotou vodivost kovů klesá, naopak při nízkých teplotách vykazují některé kovy *supravodivost*
- Pohlcují elektromagnetické záření v širokém rozsahu vlnových délek
- Ve sloučeninách vytvářejí kationty, velmi ochotně reagují s kyslíkem
- Oxidy kovů jsou zásadotvorné

# Kovy

- Alkalické kovy – 1. skupina
- Kovy alkalických zemin – 2. skupina
- Přechodné kovy – 3.-12. skupina
- Vnitřně přechodné kovy – lanthanoidy a aktinoidy
- Triely – 13. skupina: Al, Ga, In, Tl
- Tetrelly – 14. skupina: Ge, Sn, Pb
- Pentely – 15. skupina: Sb, Bi
- Chalkogeny – 16. skupina: Te, Po
- Halogeny – 17. skupina: At

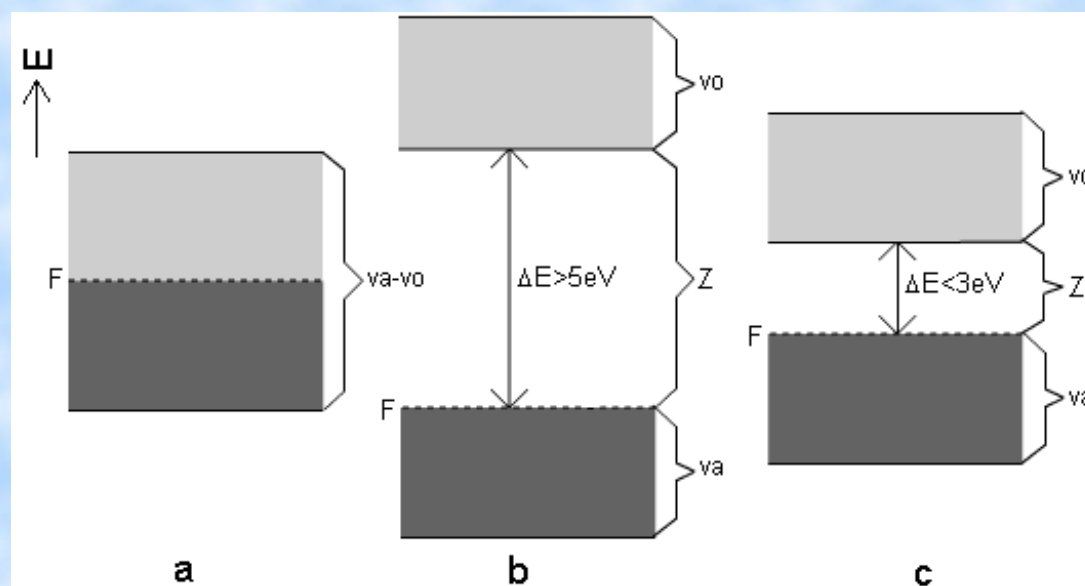
# Kovová vazba

- Tvořena valenčními elektrony náhodně rozptýlenými mezi kationty kovů
- Díky tomuto uspořádání jsou kovy dobré vodiče elektriny a tepla a jsou kujné



# Pásová teorie

- Vysvětluje vodivost v kovech
- Překryvem vazebných orbitalů jednotlivých atomů v mřížce kovu vznikají energetické pásy
- Tyto pásy představují interval energií, které mohou elektrony v kovu nabývat – *dovolené pásy*
- Oblasti energií, které se nacházejí mimo tyto pásy se nazývají *zakázané pásy*



# Slitiny

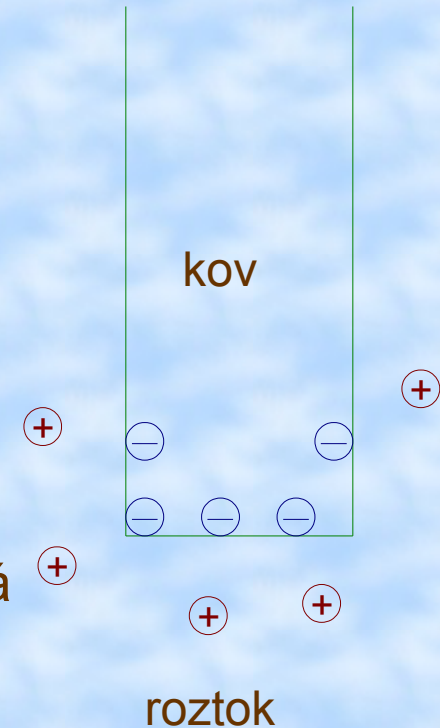
- Homogenní směs dvou a více kovů
- Nejčastěji pevná, ale může být i kapalná (Na/K, Woodův kov, Fieldův kov)
- Důležité slitiny
  - Ocel – Fe, C, další legující prvky. Obsah uhlíku musí být menší než 2,11 %.  
Při vyšším obsahu uhlíku jde o *litiny*.
  - Bronz – slitina mědi a barevného kovu (Sn, Al, Mn, Ni, Be, Pb, ...)
  - Mosaz – slitina mědi a zinku
  - Pájky – eutektické slitiny kovů, tající při nízké teplotě. Používají se k pájení
    - pevnému spojování kovových materiálů.
    - Tvrdé pájky – tají nad 500 °C, obvykle slitiny Cu, Al, Ag
    - Měkké pájky – tají pod 325 °C, slitiny cínu, často s olovem

# Elektrodový potenciál

- Každý kov vložený do vody se částečně rozpouští a ionizuje.



- Elektrony zůstávají vázány ke kovové elektrodě, která získává záporný náboj.
- Kationty kovu přecházejí do roztoku.
- Proces se zastaví samovolně, když vzniklý potenciálový rozdíl zabrání dalšímu rozpouštění kovu – ustaví se dynamická rovnováha.
- Podobná situace nastane pokud ponoříme kovovou elektrodu do roztoku její soli. Pokud je koncentrace iontů kovu dostatečně velká, bude převažovat proces zachycování iontů roztoku kovovou elektrodou a elektroda se nabije kladně.





# Elektrodový potenciál

- Potenciál  $E$  kovové elektrody je dán *Nernstovou rovnicí*.

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log[Me^{n+}]$$

kde  $E^\circ$  je *standardní elektrodový potenciál*,  $n$  je počet elektronů uvolněných při ionizaci a  $[Me^{n+}]$  je koncentrace iontů  $Me^{n+}$ .

- Standardní elektrodové potenciály jsou specifické pro každý kov.

Cs <sup>+</sup> /Cs	-3,08	Al <sup>3+</sup> /Al	-1,66	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,25
Li <sup>+</sup> /Li	-3,05	Zr <sup>4+</sup> /Zr	-1,54	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,14
K <sup>+</sup> /K	-2,92	Mn <sup>2+</sup> /Mn	-1,19	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,13
Ba <sup>2+</sup> /Ba	-2,90	Cr <sup>2+</sup> /Cr	-0,91	W <sup>3+</sup> /W	-0,11
Sr <sup>2+</sup> /Sr	-2,89	Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,76	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0,00
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,87	Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0,74	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,34
Na <sup>+</sup> /Na	-2,71	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,44	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,80
La <sup>3+</sup> /La	-2,52	Cd <sup>2+</sup> /Cd	-0,40	Hg <sup>2+</sup> /Hg	+0,85
Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,37	Tl <sup>+</sup> /Tl	-0,34	Pd <sup>2+</sup> /Pd	+0,99
Be <sup>2+</sup> /Be	-1,85	Co <sup>2+</sup> /Co	-0,28	Au <sup>3+</sup> /Au	+1,50

# Becketovova řada kovů

- Vytvořena N.N. Beketovem
- Obsahuje kovy seřazené podle hodnoty standardního elektrodového potenciálu
- Umožňuje snadno odhadnout reaktivitu a vlastnosti kovů
- Kovy se záporným potenciálem (před vodíkem) jsou *neušlechtilé*
- Kovy s kladným potenciálem jsou *ušlechtilé*

K,Na,Ca,Mg,Al,Mn,Zn,Fe,Ni,Sb,Pb   **H**   Cu,Ag,Hg,Au,Pt

# Beketovova řada kovů

- Neušlechtilé kovy reagují s kyselinami (některé i s vodou) za vzniku vodíku:
  - $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$
  - $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
- Ušlechtilé kovy dokáží oxidovat vodík a sami se redukovat:
  - $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
- Kov stojící v řadě vlevo dokáže redukovat kovy s vyšším elektrodovým potenciálem:
  - $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$

# Koroze

- Koroze je samovolné, postupné rozrušení kovů či nekovových organických i anorganických materiálů (např. horniny či plasty) vlivem chemické nebo elektrochemické reakce s okolním prostředím. Může probíhat v atmosféře nebo jiných plynech, ve vodě a jiných kapalinách, zeminách a různých chemických látkách, které jsou s materiálem ve styku. Toto rozrušování se může projevovat rozdílně; od změny vzhledu až po úplný rozpad celistvosti.
- Koroze je obrovský ekonomický problém na prevenci koroze a nápravu následků korozního poškození jsou vynakládány obrovské částky.



# Mechanismy koroze

- Koroze – přechod kovu (materiálu) do stabilnější formy
- *Chemická koroze* – přímá reakce mezi kovem a korozním činidlem v elektricky nevodivém prostředí
- *Elektrochemická (galvanická) koroze* – v systému existuje galvanický člunek, ve kterém dochází ke korozi



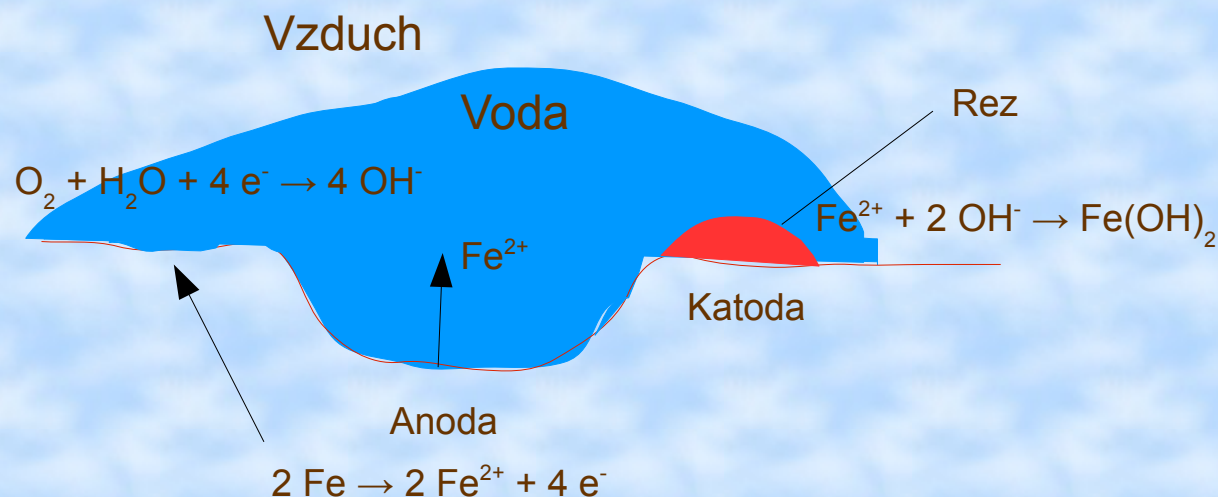
Galvanická koroze v místě kontaktu dvou různých kovů

# Chemická koroze

- Probíhá nejčastěji za vysokých teplot v suchých plynech
- Koroze roztavenými kovy – nedochází k oxidaci kovu, ale jen k rozpouštění konstrukčních kovů nebo vzniku nežádoucích fází
- Koroze organickými látkami
- Karbonylová koroze
- Nitridová koroze
- Hydridová koroze
- Vibrační koroze – koroze třením
- Kavítace – většinou fyzikální proces, ale často doprovázen chemickými změnami

# Elektrochemická koroze

- Nejčastější typ koroze kovů
- Platí zde pravidlo „Nemíchej kovy!“ („Don't mix metals!“)
- Pro vznik elektrochemické koroze musí být splněny tři podmínky:
  1. Standardní elektrodové potenciály kovů musí být dostatečně rozdílné
  2. Kovy musí být vodivě propojeny
  3. Vodivé spojení musí být realizováno pomocí elektrolytu



# Další typy koroze

- Vysokoteplotní koroze
- Koroze bludnými proudy – poměrně rychlý typ koroze. Vzniká díky přítomnosti tzv. bludných proudů, které se šíří půdou.
- Mikrobiální koroze – mikroby nenapadají přímo kovy, ale některé jejich metabolické produkty mohou být agresivní sami nebo v kombinaci s látkami v okolí.



# Atmosférická koroze

- Nejčastější druh koroze (z hlediska korozního prostředí)
- Hlavními korozními činiteli jsou vlhkost (a její změny), prach a korozivní plyny ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $N_2$ )
- Kondenzací vzdušné vlhkosti vzniká na povrchu předmětu tenká vrstva vody o tloušťce typicky 50-150  $\mu m$  (platí pro hodnotu vlhkosti vyšší než 60 %).
- Kyslík působí jako depolarizátor, čímž urychluje průběh koroze. Proniká vrstvou vody a účastní se katodické reakce.

# Atmosférická koroze

- Norma STN ISO 9223 klasifikuje atmosféru do pěti stupňů podle korozní agresivity:
  - C1 - velmi nízká: atmosféry uzavřených, klimatizovaných místností, v nichž nedochází ke kondenzaci vody
  - C2 - nízká: vztahuje se na prostory, v nichž dochází k občasné kondenzaci
  - C3 - střední: odpovídá suchým klimatům
  - C4 - vysoká: odpovídá vlhkým oblastem za působení atmosférických nečistot průmyslových měst, přístavů aj.
  - C5 - velmi vysoká

# Korozní činitelé

- Čistota kovu – příměsi, nečistoty a poruchy urychlují korozi
- Aktivní povrch – větší povrch (např. zdrsňený po mechanickém poškození) usnadňuje korozi
- Prostředí – přítomnost agresivních látek usnadňuje korozi, inertní prostředí korozi zpomaluje
- Teplota a vlhkost
- pH prostředí

# Ochrana před korozí

- Pasivace - samovolný nebo řízený vznik ochranné bariéry (vrstvy) na povrchu kovu, která chrání kov před okolním prostředím a zpomalí nebo zcela zabraňuje rozšíření koroze
- Správná volba materiálu – je nutné zvážit podmínky, v jakých se bude předmět nacházet a účel, kterému má sloužit
- Konstrukční úpravy – omezení korozních činitelů např. úpravou hladkosti stěn nádrže, způsobu proudění kapalin, atd.
- Úprava korozního prostředí
- Elektrochemická ochrana
- Ochranné povlaky

# Úprava korozního prostředí

- Inhibitory – zpomalují korozi, např. vytvořením pasivní vrstvy, oxidačními vlastnostmi nebo tvorbou nerozpustného povlaku na povrchu
- Inhibitory mohou být organické látky, např. želatina i anorganické látky, např. křemičitany
- Další možností je změna fyzikálních charakteristik prostředí – teploty, tlaku, mechanického napětí, vibrací, ...
- Snížení koncentrace agresivních látek v prostředí – vysoušedla, změna cirkulace vzduchu, odstranění kyslíku, ...

# Elektrochemická ochrana

- Ovlivňuje se hodnota elektrochemického potenciálu
- Katodová ochrana
  - posun potenciálu k zápornějším hodnotám
  - připojení zařízení na záporný pól stejnosměrného zdroje proudu
- Anodová ochrana
  - posun potenciálu ke kladnějším hodnotám
  - pouze pro pasivovatelné kovy
  - chráněný kov je připojen na kladný pól a vytváří se na něm ochranná vrstva, příp. se udržuje v oblasti potenciálové pasivity kovu

# Ochranné povlaky

- Nejčastější typ antikorozi ochrany
  - 70 % organické povlaky
    - nátěry
  - 20 % kovové povlaky
    - galvanické pokovování
    - pokovování z tavenin
    - difuzní pokovování
  - 10 % jiné druhy