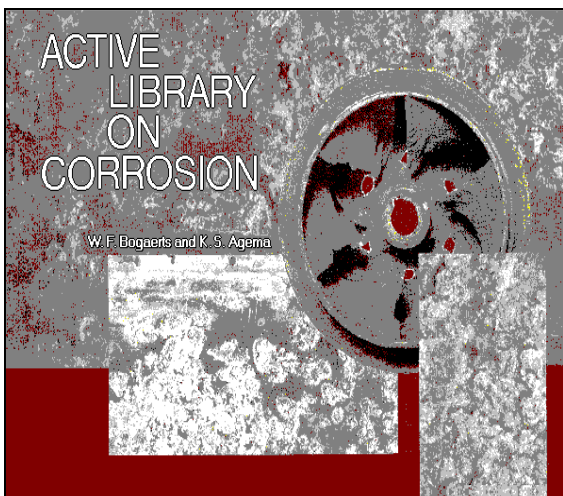


KOROZNÍ CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH KOVŮ A SLITIN

U jednotlivých korozních systémů, tj. daného kovu či slitiny a prostředí, se nejčastěji korozní charakteristika formuluje pomocí hodnot korozních rychlostí, jakou penetruje napadení do hloubky materiálu, a to za definovaných podmínek:

- teploty
- chemického složení
- rychlosti pohybu korozního prostředí
- času expozice

Tabulkové údaje jsou určeny pro první informativní výběr korozně odolného materiálu pro uvedená prostředí. Jednou z nejznámějších publikací s přehledem údajů je The Corrosion Handbook. Modernější verzí tabulkových systémů jsou korozní knihovny - Active Library on Corrosion (ALC) vydaná pod odbornou záštitou National Association of Corrosion Engineers, USA.



Obr. - Active Library on Corrosion (ALC)

Tabulkové údaje je vhodné navzájem konfrontovat, neboť údaje mohou být získány za jiných podmínek interakce.

Tab. – Oblasti koroze v prostředí kyselých vodných roztoků (mm/rok)

Kov Slitina	Kyselé vodné roztoky	
	Neoxidující	Oxidující
	5% H ₂ SO ₄	5% HNO ₃
Nelegovaná ocel	0,4 až 10,1	25,4 až 250
Korozivzdorná ocel	0 až 2,5	0 až 0,05
Hliník	0,2 až 2,5	0,4 až 2
Zinek	vysoká	vysoká
Cín	0,05 až 13	2,5 – 10,2
Slitiny mědi	0,05 až 1,2	3,8 až 38
Slitiny niklu	0,05 až 0,9	0,003 až 32

Tab. – Oblasti koroze v prostředí 5% vodného roztoku hydroxidu sodného (mm/rok)

Kov Slitina	Bazické vodné roztoky	
	5 % hydroxid sodný	
Nelegovaná ocel	0 až 0,005	
Korozivzdorná ocel	0 až 0,05	
Hliník	330	
Zinek	0,4 až 5,0	
Cín	0,1 až 0,5	
Slitiny mědi	0 až 0,05	
Slitiny niklu	0 až 0,005	

Tab. – Oblasti koroze v prostředí říční a mořské vody (mm/rok)

Kov Slitina	Voda provzdušněná	
	říční	mořská
Nelegovaná ocel	0,003 až 0,3	0,003 až 0,3
Korozivzdorná ocel	0 až 0,005	0 až 0,005
Hliník	0,003	0,034 až 1,3
Zinek	0,01 až 0,25	0,01 až 0,25
Cín	0 až 0,01	0,003
Slitiny mědi	0 až 0,003	0,005 až 0,4
Slitiny niklu	0 až 0,005	0 až 0,03

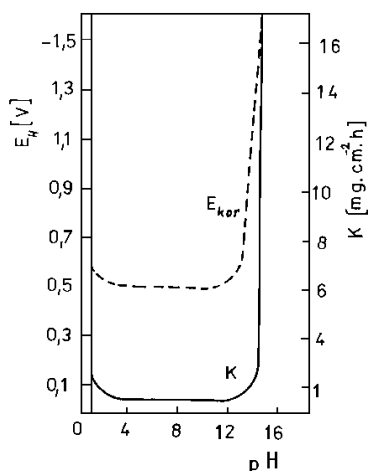
HLINÍK A SLITINY HLINÍKU

Korozní charakteristika

Hliník je elektronegativní kov. Jeho standardní rovnovážný potenciál je roven $-1,67$ V. Nehledě na to, má hliník dostatečně vysokou korozní odolnost ve vodě, většině neutrálních a mnohých slabě kyselých roztocích a také v atmosféře následkem velké schopnosti pasivovat se.

Po velkou snadnost dosažení pasivního stavu v provzdušněných roztocích může být **hliník spolu s dalšími prvky - titanem a chromem považován k nejvíce pasivovatelným kovům.**

Povrch hliníku v pasivním stavu je pokryt ochrannou vrstvou, složenou z Al_2O_3 nebo $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, mající v závislosti na podmínkách tvorby tloušťku od 5 nm do 100 nm. Vzniklá ochranná vrstva má amfoterní charakter a rozpouští se v neoxidujících silných kyselinách a zvláště snadno v alkáliích. Je to způsobeno tím, že v těchto prostředích se hliník aktivuje a rozpouští za současného vývoje vodíku. To je zřejmé z následujícího obrázku.



Obr. - Závislost korozní K ($\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$) a korozního potenciálu E_{kor} systému hliník - voda na pH

Pasivita hliníku je lehko rozrušována vlivem chloridových iontů, zvláště v kyselých prostředích.

Následkem silně záporného potenciálu dochází **při kontaktu hliníku** s více pozitivními kovy (Fe, Ni, Cr aj.) k vzrůstu korozního znehodnocování. Z toho důvodu se i snižuje korozní odolnost hliníku se vzrůstem obsahu více ušlechtilějších příměsí v kovu.

Slitiny hliníku neobsahující měď mají prakticky stejnou chemickou odolnost jako čistý hliník Al 99,5. Slitiny hliníku AlMg5 a AlMg7 nelze používat v prostředích se zvýšenou teplotou, neboť ohřevem dochází k precipitaci fáze Mg_2Al_3 , která způsobuje vážnou strukturní korozi. Slitiny hliníku obsahující měď, např. AlCuMg a AlZnMgCu jsou méně odolné v agresivních prostředích obsahujících chloridy a též v znečištěné průmyslové atmosféře.

Rovnoměrná koroze

Tvorba rozpustných korozních produktů hliníku probíhá ve vysoce kyselých nebo silně alkalických roztocích. Hliník je v těchto prostředích korozně neodolný kromě několika výjimek.

Bodová koroze

Je nejobvyklejší formou koroze hliníku a hliníkových slitin. Dochází k ní i v přibližně neutrálních prostředích za přítomnosti jiných kovů, kovových iontů tvořících s hliníkem korozní články, ve kterých je hliník anodou a druhý kov, např. ionty mědi po cementaci dobrým katodickým depolarizátorem. Pro tvorbu bodové koroze jsou zvláště nebezpečná korozní prostředí obsahující chloridové ionty.

V některých druzích vod, roztoku solí či organických kyselin je bodová koroze velmi nebezpečná, zvláště při nerovnoměrném provzdušňování. To platí i pro korozi probíhající v půdě.

Strukturní formy koroze

Mezikrystalová koroze je iniciována v heterogenitách struktury slitiny. Např. slitiny AlCuMg obsahují na hranicích vyloučenou fázi CuAl_2 , která je ušlechtilější než základní hmota slitiny. Proto vyloučená fáze působí jako katoda a základní slitina se anodicky rozpouští, čímž dochází ke ztrátě mechanických vlastností. Též slitiny AlZnMg mohou při nevhodném složení podléhat mezikrystalové korozi. Korozně málo odolné jsou i slitiny hliníku s mědí typu AlCuMg v agresivních prostředích obsahujících chloridy (mořská voda, přímořská atmosféra).

Především u slitin AlZnMg, AlZnMgCu, AlCuMg může vzniknout praskání působením korozního prostředí a statického napětí. Korozní praskání je tím více nebezpečné, že k němu dochází často bez vzniku viditelných korozních produktů.

MĚĎ A SLITINY MĚDI

Korozní charakteristika

Měď je ušlechtilý kov, mající standardní elektrochemický potenciál $+0,35$ až $+0,52$ V. Tento kov má malý sklon k pasivaci a její korozní odolnost je dána především její elektrochemickou ušlechtilostí. Má malou afinitu ke kyslíku, její oxidy jsou málo rozpustné.

V kyselých prostředích se měď rozpouští na měďnaté ionty, v mírně kyselé a alkalické oblasti se tvoří nerozpustné sloučeniny typu Cu_2O , CuO nebo $\text{Cu}(\text{OH})_2$. V silně alkalické oblasti se měď rozpouští za vzniku hydrogendioxoměďnatých nebo dioxoměďnatých anionů.

Vliv chloridových iontů se uplatňuje především v kyselé oblasti. Negativní účinek amonných iontů a iontů CN^- se projevuje v neutrální a alkalické oblasti.

U slitin mědi a zinku (mosaz) se projevuje vyšší elektronegativita zinku. Obdobný je vliv niklu ve slitinách mědi a niklu, avšak nikl uplatňuje svou schopnost pasivovat se.

Rovnoměrná koroze

Při působení čistého suchého vzduchu se měď a její slitiny pokrývají tenkou vrstvou oxidu a koroze je zanedbatelná.

Rovnoměrná koroze mědi a slitin mědi v atmosféře je závislá především na době a intenzitě ovlhčení, obsahu oxidu siřičitého a chloridů ve vzduchu a na teplotě. Rychlost rovnoměrné koroze ve venkovní čisté atmosféře je nízká, přibližně desetiny μm za rok. Tato rychlost roste se znečištěním. V městské atmosféře, kde je obsah SO_2 podstatně vyšší, dochází k tvorbě především bázeického síranu měďnatého, který spolu s Cu_2O jsou základními složkami korozních produktů - patiny. Vzhledem k obsahu oxidu uhličitého ve vzduchu jsou součástí korozních produktů i hydroxyuhličitany. Rychlost rovnoměrné koroze ve znečištěné atmosféře dosahuje hodnot od 1 do 2 μm za rok, obsah chloridů tuto rychlost dále zvyšuje.

Rovnoměrná koroze mědi a jejích slitin ve vodě bez specifického znečištění je velmi nízká, je v rozmezí 5 až 15 μm za rok. Podmínkou je, že pH prostředí nepoklesne pod hodnotu, kdy je znesnadňována tvorba ochranné vrstvy oxidu měďnatého Cu_2O a v prostředí není oxidující příměs.

V silně kyselých vodách dochází k aktivnímu rozpouštění. Kyanidové roztoky jsou velice agresivní, u hliníkové bronze vyvolávají korozi větší jak 1 mm za rok.

Důlková koroze

Tato koroze výrazně ovlivňuje životnost potrubí, nádrží a zařízení s vodním prostředím. Její vznik je závislý zejména na teplotě pH, tvrdosti vody, obsahu iontů SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- . Hloubka důlků při korozi mědi v půdě je velmi malá, max. 0,1 mm za rok, pokud se nejedná o půdy s vysokou koncentrací chloridů, sulfidů, organických kyselin a půdy málo provzdušněné.

Strukturní druhy koroze

U slitin mědi a zinku (mosaz) posouvá zinek jako elektronegativnější kov počátek anodického

rozpuštění k zápornějším hodnotám. Rozdíl v elektrochemické ušlechtilosti je příčinou selektivního rozpuštění mosazi - **odzinkování**. Mosazi s obsahem mědi nad 85% jsou odolné. K selektivní formě může dojít i při korozi mosazi ve znečištěných atmosférách (městská, průmyslová, mořská), a to u slitin obsahujících až 90 % mědi.

Analogicky u slitin mědi s hliníkem (hliníkové bronzy) zejména při obsahu hliníku nad 12 % dochází k selektivnímu napadení fází, přednostně koroduje fáze β a dochází k **odhliníkování**.

Ve slitinách mědi s niklem působí nikl Ni svou schopností pasivovat se a povrchová vrstva pasivačních produktů je velmi odolná. Přesto rozdíl v elektrochemické ušlechtilosti obou kovů je značný a může docházet k přednostnímu rozpuštění niklu - **odniklování**.

Vlivem synergie působení tahového napětí a elektrochemického působení v korozním prostředí dochází často u slitin mědi ke koroznímu praskání. Na citlivost ke koroznímu praskání má velký vliv složení slitiny, jak je zřejmé z tabulky.

Tab. – Náchylnost mědi ke koroznímu praskání

Stupeň odolnosti	Kov - slitina
Nízká odolnost	Mosaz, > 20 % Zn admiraltní mosaz hliníková mosaz
Středí odolnost	Mosaz, < 20 % Zn obchodní bronzy hliníkové bronzy
Dobrá odolnost	Křemíkové bronzy Fosforová měď fosforové bronzy
Vysoká odolnost	Nízko kyslíkatá elektrolytická Cu Cu vysoké čistoty

Korozní praskání mosazi, probíhající v atmosférách s obsahem amonných iontů nebo amoniaku v jarních a podzimních měsících se označuje „sezónní praskání“.

NIKL A SLITINY NIKLU

Korozní charakteristika

Nikl a zejména jeho slitiny představují velmi výhodné technické konstrukční materiály. Jejich vhodnou kombinací s některými prvky se dosahuje korozní odolnosti proti řadě silně agresivních prostředí. Korozivzdorné niklové slitiny jsou slitinami s vysokým obsahem chromu (>15 %), který zajišťuje schopnost pasivace a dále molybdenu a mědi.

Stálost niklu je dána jeho elektrochemickou ušlechtilostí. Stálost je větší spíše v redukčních než v oxidačních podmínkách, kdy koroze podle podmínek může být naopak urychlována. Nikl je odolný v prostředí organických kyselin, v ovocných šťávách jsou korozní úbytky v rozsahu uvedeném v tabulce.

Tab. – Korozní rychlost niklu v prostředí ovocných šťáv ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)

Prostředí	Koroze Ni	
	Teplota ($^{\circ}\text{C}$)	Vk ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)
Rajčatová šťáva	20	75
Citronová šťáva	20	124
Grapefruitová šťáva	20	154
Pomerančová šťáva	100	49

Slitiny niklu s molybdenem (20 % Mo, 20 % Fe) mají velkou odolnost v uvedených redukčních prostředích. Nejsou vhodné pro prostředí oxidační, např. pro kyselinu dusičnou HNO_3 a kyselinu sírovou H_2SO_4 za tepla, roztoky obsahující železitě ionty aj.

Slitiny niklu s molybdenem a chromem (16 % Mo, 16 % Cr, 4 % W) jsou v oxidačních prostředích odolnější. Molybden zabezpečuje odolnost v redukčních prostředích, obsah chromu podmiňuje schopnost pasivace slitiny v oxidačních prostředích.

Slitiny niklu s mědí (obsah Ni 63 až 68 %) typu monel mají vynikající korozní odolnost v celé

řadě prostředí, zejména je významná odolnost v prostředí redukčním obsahující halogeny.

Niklové slitiny s chromem (obdobně jako austenitické korozivzdorné oceli) jsou ke koroznímu praskání náchylné v silně oxidačních prostředích. Náchylnost roste se stoupajícím obsahem niklu. Projevuje se i ve vodě vysoké čistoty. Vliv niklu na náklonnost k mezikrystalové korozi je významný.

TITAN A SLITINY TITANU

Korozní charakteristika

Korozní odolnost titanu a jeho slitin je významná v širokém spektru agresivních prostředí. Titan je celkově aktivní kov (standardní elektrodový potenciál -1,21 V), elektronegativita titanu je větší než např. u zinku a železa, což ukazuje na jeho vysokou termodynamickou nestabilitu. Avšak titan je podstatně odolnější než oba uvedené kovy. To závisí především na **vysoké náklonnosti titanu k pasivaci**. Pasivní vrstva je narušována intenzivně v prostředích obsahujících chloridové a fluoridové ionty.

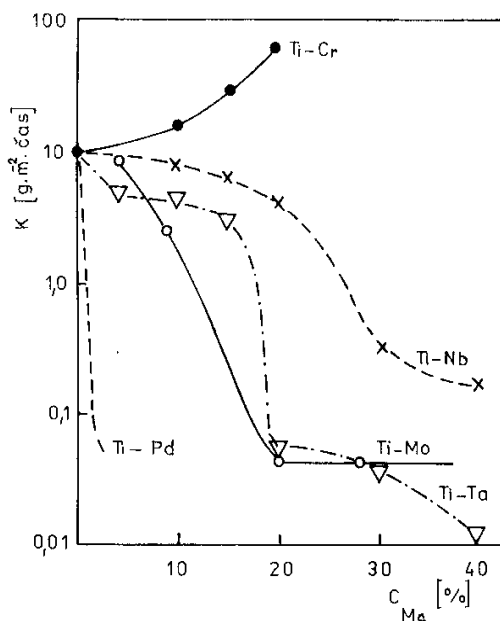
Z praktického hlediska je titan a jeho slitiny korozně odolný ve všech přírodních prostředích: atmosféře, půdě, říční a mořské vodě. Některé slitiny titanu mají vysokou korozní odolnost v řadě oxidujících kyselých prostředí, prostředích organických kyselin a fyziologických roztoků. Rozdílnosti v odolnosti ovlivňují značně příměsi v titanu.

Pro zvýšení protikorozních vlastností titanu se leguje řadou prvků, především tantalem, niobem, molybdenem a zirkonem. Na obrázku je uveden vliv Cr, Nb, Mo, Ta a Pd na korozi titanu v kyselině chlorovodíkové.

Kontaktní koroze

V pasivním stavu je titan ušlechtilý kov. Když je spojován s hliníkem a zinkem v kyselých roztocích, titan netvoří rozpustné produkty, ale může naopak zrychlit aktivní rozpouštění hliníku a zinku. Titan přitom má funkci účinného katodického depolarizátoru.

Odolnost titanu a jeho slitin ke kontaktní korozi má však určitá omezení. Se vzrůstem teploty se tloušťka ochranného pasivního filmu snižuje a usnadňuje se propustnost pro korozní složky. Tak je umožněna např. difúze kyslíku ke kovu, zapříčiňující korozní proces. To limituje použití titanu a jeho slitin za podmínek vysokých teplot.



Obr. – Vliv obsahu kovových legur c_{Me} na rychlost koroze K titanu v 5 % HCl při 100 °C.

Vliv kontaktního spojení některých kovů s titanem na jejich korozi v chloridovém roztoku je uvedena v tabulce..

Tab. – Koroze kovů v kontaktu s titanem ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)

Kov	bez spojení	kontakt
Hliník	0,20	5,0
Zinek	0,63	1,5
Uhlíková ocel	0,30	1,4
Nikl	0,01	0,01
Měď	0,12	0,3

Bodová a štěrbinová koroze

Titan je významně odolný k těmto typům korozního napadení. Též v případech, kdy se obvykle vytváří štěrbinová koroze, je kombinací titan - nerezavějící ocel a titan - slitina CuNi tomuto napadení zamezeno.

Korozní praskání za napětí

Tomuto koroznímu napadení podléhá titan v omezeném počtu silně oxidačních prostředí obsahujících halogeny. Jedná se o prostředí oxidů dusíku, kyselinu dusičnou ap. při vysokých teplotách.

Praskání vzniká i při velmi malých napětích a projevuje se v prvním stádiu malými rozvětvenými trhlinkami.

ZINEK A SLITINY ZINKU

Korozní charakteristika

Zinek je mnohem více elektronegativním kovem než železo a řada dalších konstrukčních kovů. Rovnovážný potenciál zinku je roven $-0,76\text{ V}$, kov vykazuje nízkou náklonnost k pasivitě, kromě pasivace roztoky chromanových iontů.

Má proto význam jako materiál pro ochranný kovový povlak železných povrchů. Více jak 40 % výroby zinku je využíváno pro zinkové povlaky. Použití zinkových slitin je omezené, navíc mají vesměs nízkou korozní odolnost.

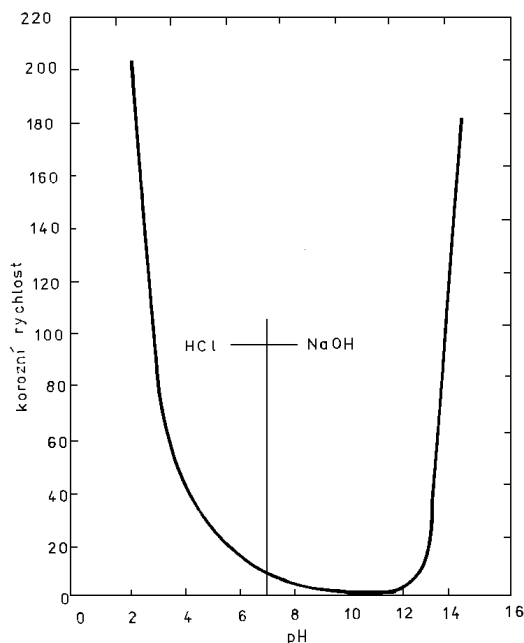
Korozní chování se posuzuje ze dvou hledisek:

- zinek je ve formě ochranného povlaku na kovu anodou. Při elektrochemické korozi tak koroduje přednostně;
- v atmosférických i jiných podmínkách i přesto, že je neušlechtilým kovem (např. vůči nízkouhlíkové oceli), je jeho odolnost značně vyšší. Je to přisuzováno schopnosti tvořit s korozně aktivními látkami omezeně rozpustné korozní produkty ochranných vlastností. Tak rychlost koroze zinku ve venkovské atmosféře dosahuje hodnot max. $5\text{ }\mu\text{m}$ za rok, v průmyslové více jak dvojnásobek.

To proto, že koroze zinku je silně závislá na pH prostředí.

Rovnoměrná koroze

Jak je zřejmé z obrázku, dochází v oblasti pH menším jak 6 a větším jak 12,0 k aktivnímu rozpouštění zinku.



Obr. – Vliv pH prostředí na korozi zinku

Mikroskopické nečistoty v zinku významně ovlivňují korozní proces. Např. čistý zinek je ve zředěné kyselině sírová atakován celkem pomalu, v přítomnosti nečistot - Pb, Sn aj., je proces nejprve pomalý, po částečném rozpuštění zinku a obnažení nečistot se korozní rychlost zvyšuje za uvolňování vodíku. Naopak příměs Al vznik rozpustných produktů zpomaluje.

Koroze aeračními články.

Zvláštní případ koroze zinku se vyskytuje v čistých, ale vysoce vlhkých atmosférách s malou cirkulací vzduchu. Na čistém povrchu zinku vzniká pod kondenzovanými kapkami vody koroze, při níž se uplatňuje difference koncentrací provzdušnění mezi okrajem a středem ka-

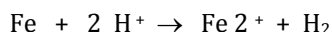
pek. Vzniklé neobjemné sloučeniny na bázi oxidu a hydroxidu zinku se označují jako „bílá rez“. Tento druh napadení je značně nebezpečný.

ŽELEZO A SLITINY ŽELEZA

Železo a slitiny železa mají bezesporu největší význam pro technické účely. Toto dominující postavení je především dáno možností získávat v závislosti na složení a zpracování materiálu s nejrůznějšími fyzikálně-chemickými a technologickými vlastnostmi.

Korozní charakteristika nelegovaných nebo nízkolegovaných ocelí

Elektrochemické vlastnosti železa je možné charakterizovat následujícími údaji: normální rovnovážný potenciál železa - 0,44 V je vztažen k přechodu železa na železnaté ionty při aktivním rozpouštění dle schématu :

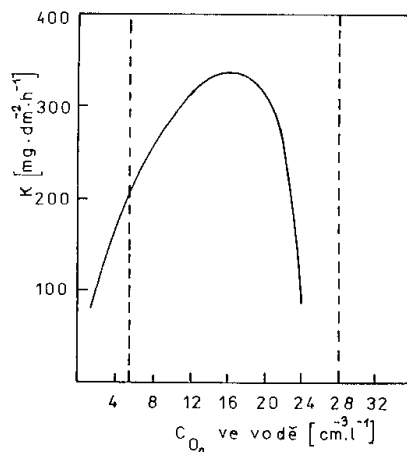


Rovnovážný potenciál procesu tvorby iontů Fe^{3+} je - 0,04 V, ve srovnání s předchozí formou podstatně elektropozitivnější.

K usnadnění pasivace dochází v případě přístupu kyslíku nebo jiných oxidačních částic k povrchu železa, ovšem za podmínek, že v roztoku nejsou aktivní složky narušující pasivní stav, zejména chloridy.

Na obrázku je znázorněna závislost koroze železa na koncentraci kyslíku v destilované vodě. Při zvyšování obsahu kyslíku koroze roste, až při určitém maximu se koroze snižuje na nízké hodnoty. V první fázi působí kyslík jako katodický depolarizátor, v druhé kyslík se podílí na pasivaci povrchu.

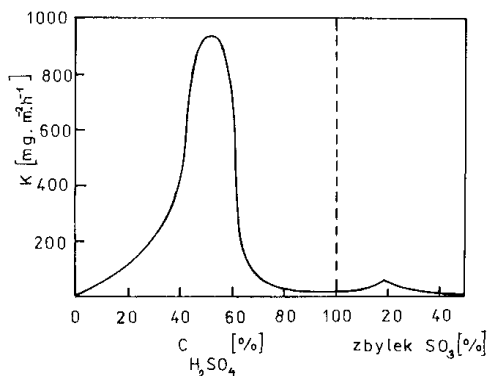
V přírodních podmínkách vykazuje železo celkově nízkou odolnost. To není dáno jen jeho nedostatečnou termodynamickou stabilitou, ale též nedostatečnou schopností zpomalovat korozní proces, neboť vznikající vrstva oxohydroxidů a oxidů železa - **rez** nemá ochranný charakter.



Obr. - Závislost koroze železa na koncentraci kyslíku ve vodném prostředí

Vyšší odolností proti atmosférické korozi se vyznačují oceli se zvýšeným obsahem mědi, chrómu, niklu a fosforu, jejichž obsah obvykle nepřesahuje 2% (např. ocel Atmosfix).

V oxidačních elektrolytech (např. HNO_3 , H_2SO_4) přechází při vyšších koncentracích železo do pasivního stavu.

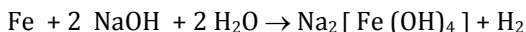


Obr. - Závislost koroze železa na koncentraci kyseliny sírové

Ale vzrůst teploty nebo přítomnost halogenidových iontů (Cl^- , Br^-) může tuto pasivaci eliminovat.

Při běžných teplotách železo i oceli jsou celkem korozně odolné v alkalických prostředcích, pokud pH nepřesáhne limitní hodnoty, kde dochází místo tvorby oxidů a hydroxidů železa k jejich

rozpuštění za vzniku železnatanů a železitanů, např.:



Korozní charakteristika „nerez“ korozivzdorných ocelí

Korozivzdorné oceli jsou vysoce chromové nebo chromniklové a chrommanganové slitiny železa, obsahující 12 až 30 % chrómu, až 30 % niklu nebo 24 % manganu a menší množství molybdenu, mědi, titanu, niobu, tantalu, uhlíku aj. Chrom zajišťuje pasivitu slitin a je proto rozhodujícím prvkem pro dosažení potřebné protikorozi odolnosti.

Kalitelné martenzitické oceli mají v porovnání s austenitickými oceli nízkou korozní odolnost a používají se pro méně agresivní prostředí (atmosféra, čistá voda aj.). Nejběžnější typy těchto ocelí obsahují 12 % chrómu (bez niklu) nebo až 18 % chrómu a do 4 % niklu.

Kalitelné martenzitické oceli legované niklem vykazují nejlepší korozní odolnost, a to i pro prostředí chloridových iontů.

Ve **feritických korozivzdorných ocelích** je 12 až 30 % chrómu a nízký obsah uhlíku, což zvyšuje korozní odolnost, která je v oxidačních prostředích vyšší než u kalitelných ocelí martenzitických. Proto nalézají uplatnění v petrochemickém průmyslu, v potravinářství, dopravě aj. Dobře odolávají vodě, a to i mořské, nejsou-li přítomny organismy vyvolávající biologickou korozi.

Austenitické korozivzdorné oceli mají ze všech tří základních tříd obecně nejvyšší korozní odolnost. Nejvýznamnější typy obsahují 16 až 26 % Cr a 6 až 28 % Ni. Méně významné místo zaujímají austenitické oceli chrommanganové a chrommanganniklové, neboť vyžadují k udržení austenitické struktury snížení obsahu chrómu, čímž se snižuje korozní odolnost.

Rovnoměrná koroze

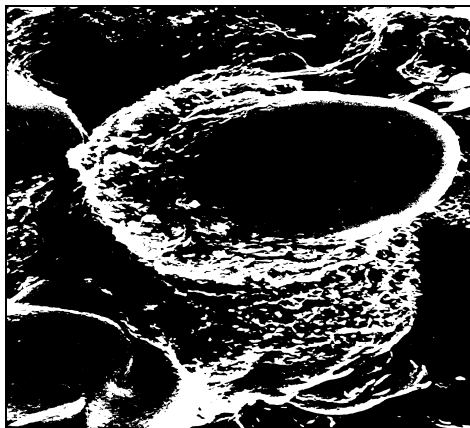
V praxi se s rovnoměrnou korozi železa a slitin železa setkáváme především u nízkouhlíkových

nelegovaných ocelí, u kterých dochází k aktivnímu rozpouštění železa. Jedná se o případy:

- aktivního rozpouštění v kyselých roztocích, pokud železo nepřechází do pasivního stavu
- aktivního rozpouštění v silně alkalických roztocích
- aktivního rozpouštění ve vodných, přibližně neutrálních roztocích
- atmosférická koroze, kdy ustálený roční korozní úbytek je až 50 μm .

Bodová koroze. Štěrbinová koroze.

Lokální napadení tohoto typu může být vyvoláno při výskytu porušení povrchu, štěrbin na povrchu, okují nebo jiných povrchových depozitů, vytvářejících diferenční články. Typické je toto napadení v prostředí chloridových iontů, tvořících iniciační korozní centra – obrázek.



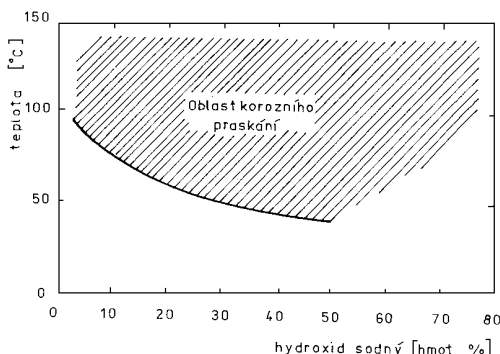
Obr. – Iniciační chloridové centrum

U korozivzdorných ocelí dochází ke štěrbinové korozi též vlivem chybného konstrukčního řešení, usnadňujícího tvorbu aeračního článku.

Mezikrystalová koroze

Je velmi nebezpečnou formou koroze zejména u vysoce legovaných ocelí. Nebezpečí vzniku mezikrystalové koroze se omezuje stabilizací, hlavně přísadkou titanu nebo niobu.

Korozní praskání oceli ve vodném prostředí hydroxidu sodného za zvýšené teploty, a to především v rozsahu od 50 °C do 150 °C, je uvedeno na obrázku. Obrázek dokumentuje nebezpečí korozního praskání v širokém rozsahu obsahu hydroxidu sodného v roztoku.



Obr. - Oblast korozního praskání oceli podle koncentrace NaOH a teploty prostředí

UŠLECHTILÉ KOVY A JEJICH SLITINY

Jako ušlechtilé nebo elektrochemicky pozitivní kovy se obvykle označují takové, jejichž korozní odolnost v přírodních podmínkách je dána především termodynamickou stálostí.

Na základě hodnot standardních potenciálů kovů se k ušlechtilým kovům řadí **zlato, platina a částečně i stříbro**. Charakter je silně závislý na druhu korozního prostředí a činitelích těchto prostředí. Podobné korozní chování jako platina mají další kovy skupiny platiny - iridium, osmium, rhodium, včetně slitin.

Korozní charakteristika

Nehledě na označení „ušlechtilé“ je třeba zdůraznit, že tyto kovy jsou v řadě chemických prostředí termodynamicky nestabilní a koroze na nich může probíhat s technicky významnou rychlostí.

Korozní chování stříbra

Stříbro je nejvíce dostupným kovem ze skupiny drahých (ušlechtilých) kovů. Používá se v elektro-

technice, chemickém průmyslu a značné množství stříbra se využívá ve slitinách s ostatními ušlechtilými kovy.

Rovnovážný elektrodový potenciál stříbra je roven + 0,79 V. Z toho důvodu je stříbro korozně odolným kovem v neoxidačních prostředích, např. v kyselině chlorovodíkové a fosforečné.

Stříbro je odolné v řadě organických kyselin a v roztocích chloridů za chladu i při vyšších teplotách. Naopak lehce se stříbro rozpouští v oxidujících kyselinách - kyselině dusičné a koncentrované kyselině sírové. Významně je stříbro odolné v alkalických prostředích i v roztavených alkáliích do 500 °C.

Komplexotvorné látky, např. amoniak a jeho sloučeniny působí na stříbro, přičemž intenzita působení se zvyšuje v přítomnosti kyslíku nebo oxidačních sloučenin.

Roztoky sirných sloučenin a sirovodík způsobují intenzivní ztmavnutí stříbra za tvorby sulfidů stříbra (tzv. „černání stříbra“).

V čisté atmosféře je stříbro odolné a zůstává lesklé, ovšem malá množství sirovodíku nebo ozónu tvoří nejprve tmavé povlaky na stříbře za tvorby sulfidu, poté za tvorby oxidu stříbrného. K ochraně se využívá především transparentních laků a destimulátorů koroze na vhodném nosiči.

V praxi je významné chování stříbra ve spojení s jinými technickými kovy. Stříbro je v makročlánku elektrochemicky ušlechtlejší a urychluje korozi druhého kovu. Současně však může docházet (zejména v prostředí chloridů) k redukci ochranné vrstvy na stříbře, čímž se tento kov stává méně korozně odolný.

Korozní chování zlata

Zlato je nejvíce elektrochemicky pozitivním kovem ze všech kovů. Jeho rovnovážný potenciál, charakterizující proces transferu $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+}$, je roven + 1,49 V. Velká korozní odolnost zlata je dána jeho vysokou termodynamickou stabilitou. Ovšem i v řadě prostředí (obvykle směsi silného oxidovadla a komplexotvorných iontů) termody-

namická stabilita zlata se snižuje a dochází k významné korozi kovu.

Čisté zlato je odolné proti působení kyslíku a sirných sloučenin, ale koroduje ve směsi kyselin sírové a dusičné. Suché halogeny F, Cl, Br při normálních teplotách nemají žádný účinek, při zvýšených teplotách však dochází ke koroznímu rozrušování (jodem, bromem při 50 °C, chlorem při 80 °C a fluorem při 300 °C). Vlhké halogeny jsou korozně aktivní již při běžných teplotách, koroze zlata probíhá zvláště významně při působení jodu v roztoku jodidu draselného.

Celkově se velmi aktivně rozpouští zlato ve směsi kyseliny dusičné a některé z kyselin halogenvodíkových. Velmi dlouho je známo rozpouštění zlata v „lučavce královské“. Kyselina chlorovodíková je ke zlatu inaktivní za normálních teplot, ale její působení za vyšších teplot v přítomnosti kyslíku je značně korozivní.

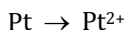
V roztocích kyanidů v přítomnosti oxidovadel se zlato velmi rychle korozně rozrušuje aktivním rozpouštěním již při teplotě místnosti.

Zlato neztrácí lesk v atmosférických podmínkách, pouze za přítomnosti ozónu a sirovodíku, k ochraně se využívá destimulátorů koroze. Dobrá korozní odolnost byla zjištěna i u „bílého zlata“ - kombinace zlata s niklem.

Pokud je zlato využíváno technicky, pak převážně ve velmi slabých vrstvách. Pak je rychlost korozních procesů u této vrstvy třeba posuzovat jinak než rychlosti koroze jiných materiálů malé tloušťky, např. ocelových plechů. Technické aplikace čistého zlata jsou však velmi omezené, převážně se využívají slitiny zlata s mědí, platinou, stříbrem nebo paladiem. Slitinové prvky obvykle snižují korozní odolnost.

Korozní chování platiny

Platina, obdobně jako zlato, má též vysoký stupeň korozní odolnosti. Rovnovážný potenciál platiny při elektrodovém procesu přechodu



je blízký +1,2 V.

Platina je odolná v prostředí řady minerálních a organických kyselin a zásaditých látek. Čisté halogenvodíkové kyseliny při normálních teplotách na platinu nepůsobí, působení kyseliny bromovodíkové a jodovodíkové při vyšších teplotách je značně korozivní. Směsi HCl a HNO₃ nebo směsi HCl s jinými oxidačními látkami silně rozrušují platinu. Bylo dokázáno, že slitina Pt40Rh je korozně odolná v lučavce královské.

Platina je korozně odolná v alkalických prostředích při všech koncentracích a teplotách. Roztavené alkálie v přítomnosti oksylichovadel platinu snadno rozrušují.

Korozní odolnost platiny je vysoká v roztocích a taveninách chloridů, na vzduchu, v prostředí kyslíku a oxidu uhelnatého. Při kontaktu s uhlíkem za současné přítomnosti chloru nebo solí chloru se platina korozně rozrušuje za tvorby těkavých karbonylchloridů platiny. Přehled nízké odolnosti platiny ve vybraných prostředích je uveden v tabulce.

Tab. – Korozní rychlost platiny ve vybraných korozních prostředích (mg/m²/d)

Prostředí	Koroze platiny	
	teplota	Korozní forma
Lučavka královská	20	intenzivní
Kyselina bromovodíková	100	intenzivní
Kyselina jodovodíková	100	intenzivní
Kyanovodík - roztok	100	významná
Kapalný brom, vlhký	20	významná

PROTIKOROZNÍ KONSTRUKČNÍ ŘEŠENÍ

Vedle výběru vhodného kovového materiálu odolného proti korozi je dalším významným úkolem korozních inženýrů ovlivňovat návrh konstrukčního řešení tak, aby nedocházelo k lokálnímu zrychlování korozního procesu nevhodnou kombinací materiálů, nevhodným tvarem konstrukce, nebo nevhodným spojením. Přitom konstrukční řešení musí současně umožňovat aplikaci dalších dílčích opatření systému ochrany, např. úpravu korozního prostředí nebo dočasnou ochranu.

Nelze jinak, než vysoce kladně hodnotit aktivní vstup korozních inženýrů např. do konstrukce osobních a nákladních automobilů, kde soustava přístupových otvorů k dutinám je dnes zcela běžná pro aplikaci známé protikorozní „ML metody“. Technický a ekonomický význam tohoto protikorozního opatření v rámci návrhu konstrukce automobilů je v celosvětovém měřítku obrovský.

ŘEŠENÍ KOMBINACE KOVŮ (SLITIN)

Vedle výběru korozně odolného materiálu v předpokládaném korozním prostředí je významné i protikorozní konstrukční řešení. Lze bez nadsázky říci, že vedle znalostí korozních procesů je znalost korozně optimální řešení konstrukčního uspořádání základem korozního inženýrství.

Nevhodná kombinace kovů nebo slitin může v přítomnosti korozního elektrolytu vlivem rozdílných potenciálů stimulovat korozní znehodnocování méně ušlechtilého kovu.

Při volbě materiálů nelze jen posoudit jejich elektrodové potenciály, ale i schopnosti kovů se v daném korozním prostředí pasivovat. Rozdíl mezi imunitou a pasivním stavem kovu je zřejmý z obrázku.

Imunita

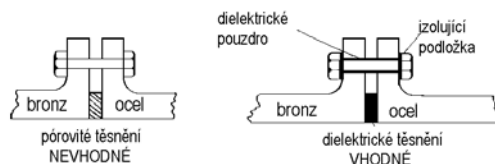
Imunita a pasivita

Ušlechtilé kovy

1	Zlato	Rhodium	1
2	Platina	Niob	2
3	Rhodium	Tantal	3
4	Paladium	Zlato	4
5	Stříbro	Platina	5
6	Osmium	Titan	6
7	Selen	Paladium	7
8	Telur	Osmium	8
9	Měď	Galium	9
10	Bismut	Zirkon	10
11	Antimon	Stříbro	11
12	Arsen	Cín	12
13	Olovo	Měď	13
14	Nikl	Hliník	14
15	Kobalt	Chrom	15
16	Kadmium	Selen	16
17	Železo	Telur	17
18	Cín	Bismut	18
19	Molybden	Wolfram	19
20	Wolfram	Železo	20
21	Germanium	Nikl	21
22	Galium	Kobalt	22
23	Zinek	Antimon	23
24	Niob	Arsen	24
25	Tantal	Olovo	25
26	Chrom	Kadmium	26
27	Vanad	Zinek	27
28	Mangan	Molybden	28
29	Zirkon	Germanium	29
30	Hliník	Vanad	30
31	Titan	Hofřík	31
32	Hofřík	Mangan	32

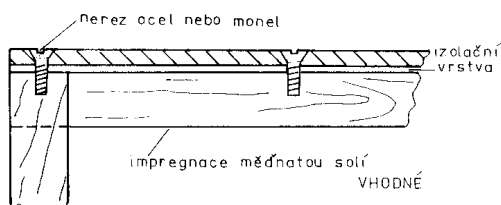
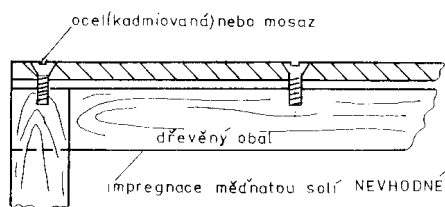
Neušlechtilé kovy

Velmi častým případem je volba kombinace kovů ne slitin, u které lze zamezit koroznímu procesu použitím vhodného izolačního materiálu, jak je uvedeno na obrázku.



Obr. - Nevhodná kombinace oceli a bronzu a řešení pomocí dielektrického těsnění

Přitom se nejedná pouze o kovové materiály, ale i o kombinace kov-plast, kov-dřevo aj.

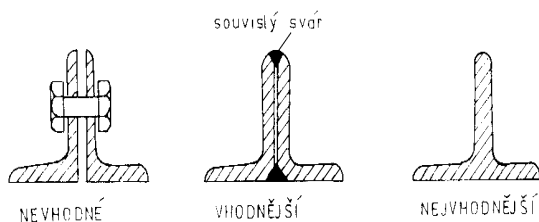


Obr. - Nevhodná kombinace kovu a dřeva a řešení pomocí izolace

ŘEŠENÍ SPOJE MATERIÁLŮ

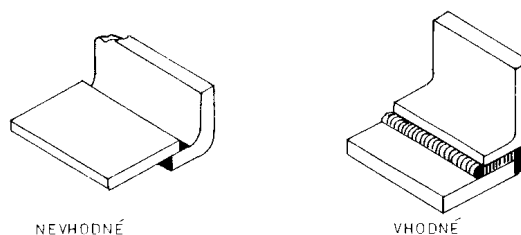
Nevhodné spoje mohou být další příčinou korozního znehodnocování. Jedná se především o šroubové spoje, svarové spoje, nýtové spoje, lepení, tmelení apod. Opět může nevhodné řešení vlivem rozdílných vlastností stimulovat korozní znehodnocování jednoho z materiálů.

U spojů také vzniká nebezpečí tvorby korozních článků, aeračních a jiných diferenčních článků, které mohou způsobovat lokální projevy koroze, např. korozi štěrbinovou.

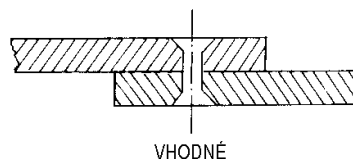
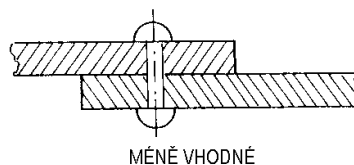


Obr. - Nevhodné spoje materiálů a možné řešení

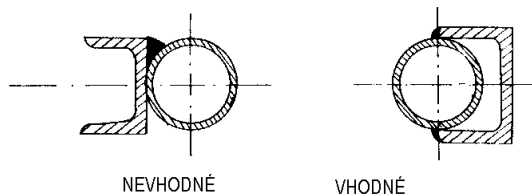
Je zřejmé, že výběr optimální metody vyžaduje znalosti i z oblasti svařování a jiných strojírenských specializací.



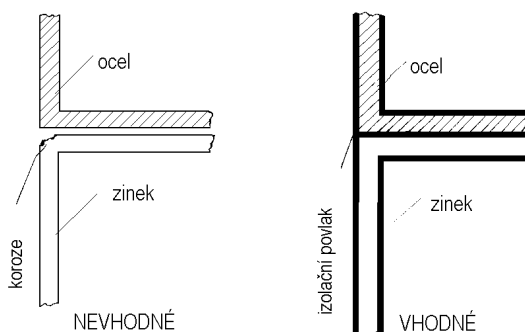
Obr. - Nevhodné spoje materiálů a možné řešení



Obr. - Nevhodné spoje materiálů a možné řešení



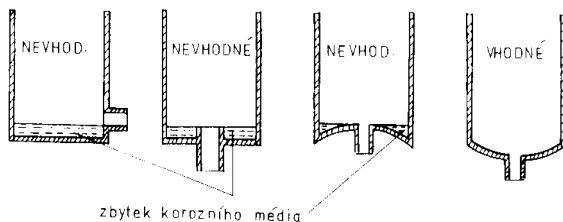
Obr. - Nevhodné spoje materiálů a možné řešení



Obr. - Nevhodné spoje materiálů a možná izolace

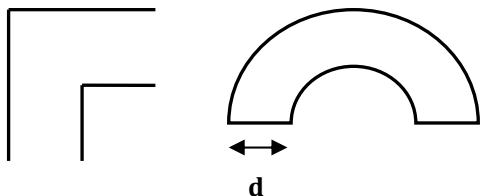
KONSTRUKČNÍ ŘEŠENÍ

Nevhodná konstrukce obvykle vytváří podmínky pro záchyt korozního prostředí a jeho delšího intervalu působení.



Tato problematika se řeší nejen konstrukčním uspořádáním, ale v případě, že nelze konstrukci změnit, i vhodnou destimulační nebo inhibiční úpravou korozního prostředí.

TVAR POTRUBÍ



Obr. – Nevhodný a vhodný tvar potrubí
(doporučený radius $r = 3 d$)

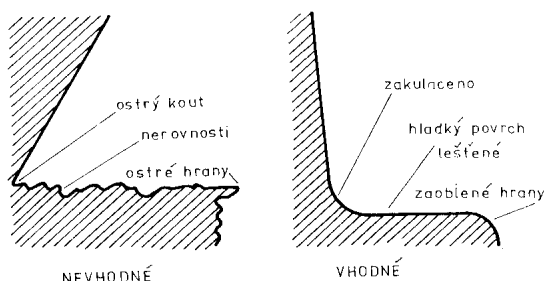
V potrubí s ostrým úhlem dochází:

- k nerovnoměrnému provzdušnění
- vzniku úsad a prolínání s korozními zplodinami
- korozně - eroznímu účinku

Nepříznivé účinky se eliminují řešením potrubí s dostatečně velkým poloměrem zaoblení. Možné je i řešení povrchové úpravy vnitřní části odolným materiálem s hladkým povrchem.

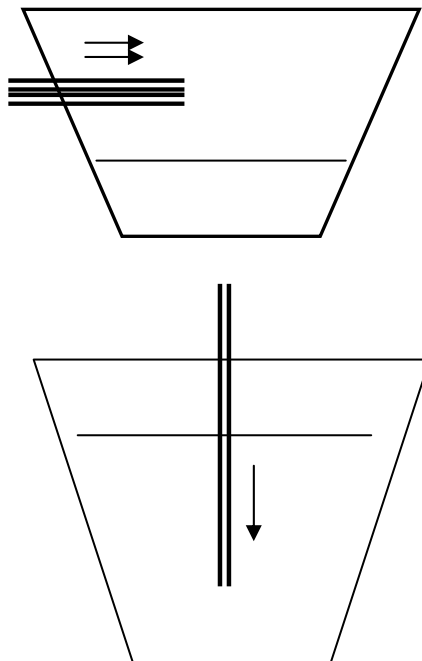
OPRACOVÁNÍ POVRCHU

Je známo, že pro iniciaci korozního procesu má význam stav geometrie povrchu materiálu. Otryskaný ocelový povrch je náchylnější ke korozi, naopak u vysoce leštěného povrchu dochází ke korozi obtížněji, především v první fázi procesu.



Obr. – Rozdílnost geometrie povrchu

MÍCHÁNÍ ROZTOKŮ



Obr. – Míchání roztoků o rozdílné koncentraci