

Koroze kovů

Pavel Novák

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství,

Fakulta chemické technologie

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

1. Úvod

Lidé používají kovy již nejméně deset tisíc let a na počátku našeho letopočtu bylo známo již nejméně sedm kovů (Cu, Sn, Pb, Fe, Hg, Ag, Au). Mezi kovy, které lidé znali již velmi dávno, patří především ty, které bylo možno nalézt v přírodě v ryzím stavu. Týká se to nejen ušlechtilých kovů - mědi, stříbra, zlata, ale také železa, které mělo převážně meteorický původ.

Aby byli lidé schopni používat kovy v širším měřítku, nemohli se spoléhat jen na velmi omezené přírodní zdroje ryzích kovů, ale museli se naučit kovy vyrábět z rud. Při jejich výrobě a úpravě bylo nutno dodat energii. Vznikl tak energeticky bohatý produkt – kov, který zpravidla není v prostředí stabilní a podléhá samovolně korozi. Energie vynaložená na jeho výrobu se při tom uvolňuje do okolního prostředí. Kov přechází během koroze do stabilnějšího stavu s menším obsahem energie a s méně uspořádanou strukturou. Přeměňuje se na korozní produkty, které jsou vzhledem i svým složením blízké výchozí surovině pro výrobu kovu - rudě. Proto je také někdy koroze označována za „metalurgii obráceně“. Zmínku o znehodnocení železných předmětů přeměnou na rez můžeme nalézt již v Bibli (Evangelium. Sv. Matouše 6:19) „Neskládejte sobě pokladů na zemi, kdež mol a rez kazí, a kdež zloději vykopávají a kradou“.

Koroze kovů je tedy již od pradávna chápána jako nežádoucí proces, a to je také obsaženo v její definici: „Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami“.

Za dobu používání kovů nashromáždili lidé mnoho empirických poznatků (často i rozporných), o korozních systémech (kombinace kov - prostředí), které byly již prakticky použity (někdy neúspěšně), nebo prošly korozními zkouškami. Fenomén koroze kovů je v posledních sto letech racionálně zkoumán především v souvislosti s rozsáhlým průmyslovým použitím kovových materiálů.

Pro obor korozní inženýrství je nezbytná znalost základních principů korozních procesů a mechanismů jednotlivých druhů koroze i technologií protikorozní ochrany. Základem k tomu jsou znalosti z chemie, elektrochemie i dalších částí fyzikální chemie, chemického inženýrství i materiálové znalosti z fyzikální metalurgie a fyziky kovů i znalosti o zásadách konstrukce zařízení. V oblasti teoretických disciplín se korozní inženýrství překrývá s korozní vědou, jejíž hlavním cílem je vysvětlit mechanismy korozních procesů a hledat nové korozně odolné materiály. Pro oblast restaurování a konzervace kovů jsou poznatky z korozního inženýrství cenné, protože nejsou založeny pouze na empirickém přístupu a vysvětlují souvislosti významné pro interakci prostředí a kovového materiálu.

Kovový materiál (s výjimkou povlaků) nepoužívali lidé jen proto, že je korozně odolný. Použití kovu bylo hlavně vázáno na jeho primární užitné vlastnosti, kterými jsou nejčastěji mechanické vlastnosti (pevnost, houževnatost a další), někdy i výborná elektrická nebo tepelná vodivost, či vzhled povrchu apod. Významná mohla být i snadná zpracovatelnost kovů. Také vzácnost kovu mohla být příčinou jeho užití např. jako platidla, nebo jako prostředek k uložení majetku. Aby kov mohl plnit svou funkci, musí mít dostatečnou korozní odolnost, která zajistí, že po celou dobu životnosti kovového výrobku bude bez vážného omezení využitelná primární užitná vlastnost kovu v daném prostředí. Doba požadované a dosahované životnosti může být z hlediska technického použití velmi různá, od minut (např. v tryskách raket) po sto let (např. výztuže v betonu). Z hlediska předmětů velké historické, nebo umělecké hodnoty je zcela logické, že by měla být dosahovaná životnost co nejdelší. U části těchto předmětů není často ani rozhodující, zda bude zachována jejich primární užitná vlastnost, ale stačí prosté zachování předmětu pro uložení v muzeích a depozitářích.

Koroze vede ke snížení primárních užitných vlastností výrobků z kovových materiálů, tj. snížení mechanických vlastností, zhoršení přestupu tepla, zhoršení estetických vlastností - vzhledu, což nakonec může vést k úplné ztrátě funkce a integrity kovu.

Protože jsou kovy elektricky vodivé a jsou často vystaveny účinkům vodných elektrolytů, je koroze téměř vždy jejich elektrochemická přeměna anodickým rozpouštěním. Anodické rozpouštění úmyslně vyvoláváme v řadě případů v metalurgii, při chemické výrobě, při povrchových úpravách kovů, v elektrochemických zdrojích proudu a řadě dalších postupů. Podle definice bychom neměli tyto případy žádoucího anodické oxidace kovů označovat jako korozi.

Vzhledem k tomu, že korozi kovů nelze ve většině případů zcela potlačit, je zaveden pojem přijatelné korozní rychlosti, tj. povolené intenzity koroze, při níž je možné daný kovový povrch dlouhodobě exponovat v korozním prostředí bez nepříjemných změn užitných

vlastností výrobku nebo kvality prostředí. Rychlost anodického rozpouštění kovů má velmi široké spektrum. Vyjádřeno v rozměrových úbytcích kovu je to od jednoho kilometru za rok při elektrochemickém obrábění a asi 1 m za rok při elektrochemickém leštění až k relativně malým rychlostem při korozi kovů. Korozní rychlosti, nad 1 mm za rok jsou i z hlediska technických aplikací přijatelné zcela výjimečně. Pro korozní inženýrství jsou vyšší hodnoty než 1 mm za rok prakticky nezajímavé, neboť by se při dlouhodobější expozici do takového stavu kovový materiál dostat neměl. Pokud se tak stane, pak je to při havarijních stavech, v důsledku těžko předvídatelných podmínek, působením bludných proudů nebo diletantstvím při výběru materiálu pro dané prostředí. Hranice přijatelné rychlosti celkové koroze záleží nejen na době požadované životnosti výrobku, po kterou má bezpečně plnit svoji funkci, ale také na míře tolerovatelného znečištění prostředí korozními produkty. V korozních sbornících je často udávána horní hranice dostačující korozní odolnosti 0,1 mm za rok, což ale platí většinou jen pro plošnou korozi a použití kovů v průmyslovém zařízení se životností asi 10 až 20 let, ne už například pro podmínky dlouhodobé atmosférické expozice kovů, pro kovové výztuže v betonu nebo pro kovové materiály v lidském těle (náhrady kyčelního kloubu, zubní náhrady apod.) a kovové památky. Hranice maximální přijatelné korozní rychlosti je prakticky v intervalu tří řádů (0,1 mm za rok až 0,1 μm za rok).

Pokud je rychlost, s jakou dochází k úbytkům kovu menší než 0,1 μm za rok, pak je korozní napadení přijatelné téměř vždy. Nulová korozní rychlost je v praktických podmínkách jen nereálná fikce. Je to především proto, že kovy bývají exponovány v prostředích s určitým obsahem vody, která vytváří podmínky pro vznik elektrolytu. Oxidační účinky takového elektrolytu jsou vázány vždy na možný rozklad vody neušlechtilými kovy a téměř u všech kovů na přítomnost vzdušného kyslíku. Ušlechtilý kov může sice být ve vodném prostředí samovolně imunní, kdy je z hlediska termodynamické stability je v rovnováze se svými ionty. Dosáhnout imunitu však mohou za přítomnosti kyslíku jen velmi ušlechtilé kovy. S výjimkou zlata a částečně platiny to prakticky nenastává. Podobně jako ušlechtilé kovy, mohou i neušlechtilé pasivovatelné kovy dosáhnout samovolně podmínek, za kterých nemůže docházet k rozkladu vody. Pak i neušlechtilé kovy mají za nepřítomnosti redukovatelných složek prostředí (např. kyslíku) teoreticky nulovou korozní rychlost (např. železo ve vodě bez kyslíku při vyšších hodnotách pH). Ale vzhledem k obvyklé přítomnosti, byť stopových množství redukovatelných složek prostředí, je to situace velmi vzácná. Proto také korozní rychlost kovových materiálů není nulová ani v „neagresivních prostředích“ (je pouze zanedbatelně malá, nebo neměřitelná). Ve zcela suché atmosféře vzduchu, kde nejsou

podmínky pro průběh elektrochemických reakcí, můžeme za běžné teploty a bez erozních účinků prostředí, pokládat korozní rychlost většiny kovů za nulovou.

2. Elektrochemická koroze kovů

Elektrochemie se zabývá chováním iontů v roztoku a na fázovém rozhraní. Týká se to jak rovnováh v soustavě elektroda-elektrolyt, tak procesů v této soustavě, tj. při přenosu náboje z jedné fáze do druhé, kdy dochází ke změně nosiče náboje z elektronu na ion a naopak. K tomu, aby mezi elektrodou a elektrolytem procházel vnější proud jsou nutné alespoň dvě elektrody, které tvoří elektrochemický článek. Pokud proud mezi elektrodami prochází, v důsledku samovolných procesů na elektrodách, pak se jedná o galvanický nebo koncentrační článek. Pokud proud mezi elektrodami prochází v důsledku připojení elektrod na póly zdroje stejnosměrného proudu, jedná se o vynucený děj a ten probíhá v elektrolytickém článku (elektrolyzéru). Elektrodou může být každá pevná nebo kapalná fáze, která je alespoň částečně elektronově vodivá (proud vedou elektrony). Elektrolytem může být každá kapalná nebo pevná fáze, která je iontově vodivá.

Na přenosu náboje v elektrolytu se podílí jak anionty (-), tak kationty (+) a při průchodu proudu elektrolytem dochází ke změnám jeho složení jak u elektrod, tak v objemu.

Transport v elektrolytu může být zprostředkován difúzí (pohyb vyvolaný gradientem koncentrace resp. aktivity daného iontu), migrací (pohyb iontů vyvolaný gradientem potenciálu v elektrolytu) a konvekcí (pohyb vyvolaný prouděním elektrolytu). Při transportu iontů musí být v každém objemu elektrolytu splněna podmínka stejného počtu kladných a záporných nábojů - podmínka elektroneutality. Pouze v těsné blízkosti povrchu elektrody, v tzv. dvojvrstvě, je přebytečný náboj v elektrolytu kompenzován stejným nábojem na povrchu elektrody. Transport elektricky nenabitých částic v elektrolytu (např. rozpuštěného kyslíku) není ovlivňován migrací, ale pouze difúzí a konvekcí.

O změnách energie v průběhu elektrochemických reakcí, o hnací síle procesů a směru samovolných reakcí vypovídá termodynamika. Termodynamika tedy určuje podmínky, za kterých elektrochemické a tedy i korozní reakce mohou či nemohou probíhat. Je-li elektrochemická reakce termodynamicky možná, není však možno z termodynamických údajů stanovit rychlost této reakce.

V rovnováze se na elektrodě ustavuje rovnovážný potenciál E_r , který je závislý na koncentraci elektroaktivních složek podle Nernstovy rovnice. Pro rovnovážné potenciály kovů podle rovnice $M \leftrightarrow M^{z+} + ze^-$ je ve tvaru:

$$E_r = E_r^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{1}{[M^{z+}]} \right]$$

kde je R molární plynová konstanta, T absolutní teplota, z počet vyměněných elektronů při elektrochemické přeměně, F Faradayova konstanta, $[M^{z+}]$ je koncentrace (aktivita) iontu kovu v roztoku. Potenciál elektrody (elektrodový potenciál) E je měřitelná veličina proti srovnávací (referenční) elektrodě. Standardní rovnovážné potenciály (E_r^0) elektrochemických reakcí jsou tabelovány proti tzv. vodíkové elektrodě, pro kterou byla hodnota jejího rovnovážného potenciálu smluvně prohlášena za nulovou při všech teplotách. Rovnovážný potenciál elektrody je spojen se změnou Gibbsovy energie, tj. mírou termodynamické uskutečnitelnosti děje, která je vyjádřena vztahem:

$$\Delta G = -zFE_r$$

Rychlost elektrochemické reakce, to je reakce, která probíhá na elektrodě a při níž dochází ke změně oxidačního stupně složky reakce, je možno vyjádřit elektrickým proudem. Látková bilance elektrochemické přeměny je ve vztahu k prošlému náboji podle spojených Faradayových zákonů elektrolýzy: Hmotnost látky spotřebované nebo vzniklé v soustavě je úměrná prošlému náboji a hmotnosti těchto látek jsou při průchodu proudu stejného náboje v poměru chemických ekvivalentů.

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

m hmotnost, τ čas, (zlomek m/τ je rychlost reakce), M molární hmotnost, I procházející proud. Pokud vztáhneme změnu hmotnosti na jednotku plochy, pak procházející proud je vyjádřen proudovou hustotou (j).

Anodický děj je oxidace, katodický děj je redukce. Oxidace je obecně reakce, při které dochází k uvolnění elektronu, redukce je reakce, při které naopak dochází k přijetí elektronu. Bez ohledu na to, probíhá-li v elektrochemickém článku samovolný, nebo proudem vynucený děj je anoda elektroda, na které převládá oxidace a katoda je elektroda, na které převládá redukce.

Polarita elektrod závisí na tom, zda se jedná o samovolný nebo vynucený děj. Při vynuceném průchodu proudu je katoda záporná a anoda kladná (elektrony jsou "odsávány"). Při korozi kovů se to týká elektrochemických ochranných nebo koroze v důsledku bludných proudů. Při

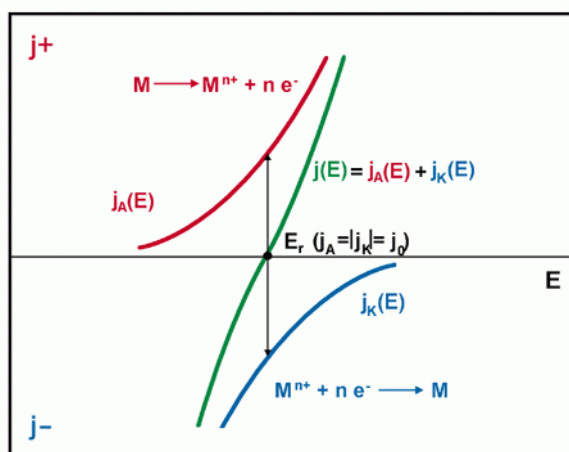
samovolných procesech je naopak katoda je kladná a anoda záporná (elektrony jsou uvolňovány). Při v korozi kovů se to týká jejího urychlení v důsledku činnosti galvanických nebo koncentračních článků.

Z makroskopického hlediska neprobíhá při rovnovážném potenciálu (E_r) žádný děj, což je dáno tím, že rychlost oxidace je při tomto potenciálu stejná jako rychlost redukce (podle stejného reakčního schématu). Jedná se tedy o dynamickou rovnováhu (obr. 1.). K oxidaci i redukci dochází podle stejné rovnice teoreticky na tomtéž místě povrchu elektrody.

Rychlost, s jakou při rovnovážném potenciálu dochází k oxidaci a tedy i k redukci, je vyjádřena tzv. výměnnou proudovou hustotou (j_0). Kov se rozpouští stejnou rychlostí jako dochází k jeho zpětné redukci.

$$j_0 = j_A = |j_K|$$

kde j_A a j_K jsou dílčí anodická resp. katodická proudová hustota, která odpovídá rychlosti anodického, resp. katodického děje při daném potenciálu na elektrodě.



Obr. 1. Rovnovážný potenciál kovu

K průchodu proudu (j) je třeba minimálně dvou elektrod, každá z nich je proudem vychylována z rovnováhy, přičemž se změní potenciál každé z nich. Elektroda, která změnila potenciál k vyšším hodnotám se stala anodou a začala na ní převládat oxidace, druhá katodou, začala na ní převládat redukce. Rozdíl mezi potenciálem každé z elektrod za průchodu proudu (E_j) a jejím rovnovážným potenciálem (E_r) je přepětí ($\eta = E_j - E_r$). Přepětí je způsobeno pomalostí některého z dějů při přenosu náboje z elektrolytu do elektrody (nebo naopak).

Napětí (U) nutné pro průchod proudu (j) mezi elektrodami v elektrolytu (elektrolyzérem) je dáno vztahem:

$$U = (E_{rA} - E_{rK}) + (\eta_A - \eta_K) + j l \rho_E$$

kde ρ_E je měrný odpor elektrolytu a l je vzdálenost.

Pravá strana vztahu se skládá ze tří členů. Prvý člen je termodynamický - rozdíl rovnovážných potenciálů anody a katody, druhý je kinetický - rozdíl přepětí na anodě a katodě a třetí je odporový.

Rozlišujeme čtyři druhy přepětí (přenosové, koncentrační, reakční a krystalizační). Přenosové přepětí je způsobeno pomalým průběhem přenosu náboje přes mezifázové rozhraní elektroda-elektrolyt a je též označováno jako přepětí přenosu náboje nebo aktivační přepětí. Přenosové přepětí je dáno pomalostí vlastní anodické nebo katodické reakce. Při elektrochemické korozi se uplatňuje vždy, ale nemusí být pro její rychlost rozhodující.

Koncentrační (též difúzní) přepětí je způsobeno pomalým transportem elektroaktivních látek z objemu elektrolytu k elektrodě a produktů reakce naopak. Při korozi kovů se to nejčastěji týká transportem řízené rychlosti redukce kyslíku.

Reakční přepětí je způsobeno pomalou chemickou reakcí na povrchu elektrody, nebo v objemu elektrolytu, a to před nebo po vlastní elektrodové reakci. Při korozi může tento typ přepětí být způsoben pomalostí disociace slabých kyselin pro vznik redukovatelného H_{aq}^+ , nebo rychlostí rekombinace vodíkových atomů na povrchu kovu (vznik molekuly H_2).

Krystalizační přepětí je způsobeno pomalým zabudováváním atomů kovu do povrchu elektrody a týká se výhradně katodického děje při vylučování kovů. Při korozi se může uplatnit, pokud anodickou oxidaci méně ušlechtilého kovu doprovází vylučování kovu ušlechtilejšího z roztoku - cementace (např. při korozi železa v roztoku s obsahem mědi).

Pokud na odporu elektrody (např. v její povrchové vrstvě) vzniká při průchodu proudu potenciálový rozdíl, nejedná se o přepětí, ale o tzv. odporovou polarizaci. Při korozních procesech se tak uplatňuje omezující vliv nerozpustných korozních produktů, zvláště pasivní vrstvy na rychlost anodické oxidace kovu.

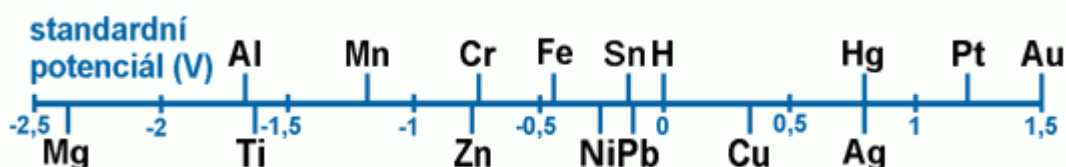
Obecně je závislost rychlosti (proudové hustoty) každé z dílčích elektrodových reakcí (řízených rychlostí přenosu náboje) exponenciálně závislá na elektrodovém potenciálu. Závislost celkové proudové hustoty na přenosovém přepětí je součet exponenciál obou dílčích dějů (anodického a katodického) (obr. 1.).

Probíhá-li ve srovnání s transportními ději vlastní elektrodová reakce rychle, stává se transport elektroaktivních složek faktorem limitujícím celkovou rychlost procesu. Složky

(ionty, molekuly) podléhající elektrochemické přeměně jsou difúzí, migrací, nebo konvekci transportovány z objemové fáze k elektrodě. Koncentrace těchto složek u povrchu klesá se vzrůstem proudových hustot. Proudová hustota, při níž se koncentrace elektroaktivní složky na povrchu elektrody rovná nule, je tzv. limitní proudová hustota. U povrchu elektrody se předpokládá existence nehybné vrstvy kapaliny, v níž probíhá difúze elektroaktivních složek v důsledku koncentračního gradientu. Limitní proudová hustota existuje jak pro katodický, tak pro anodický děj a nezávisí na potenciálu.

2.1. Termodynamické předpoklady koroze kovů

Termodynamickou stabilitu kovu (jeho tendenci k ionizaci) vyjadřuje tzv. ušlechtilost, která je reprezentována standardním rovnovážným potenciálem. Čím kladnější je standardní rovnovážný potenciál kovu, tím má kov menší tendenci k ionizaci a je tedy méně oxidovatelný (je ušlechtilejší). Podle velikosti standardního potenciálu lze kovy seřadit do tzv. řady napětí kovů (obr. 2.). Za ušlechtilé se pokládají kovy, jejichž standardní rovnovážný potenciál je kladnější než smluvní nulový potenciál vodíkové elektrody, za neušlechtilé naopak ty, jejichž standardní potenciál je zápornější.



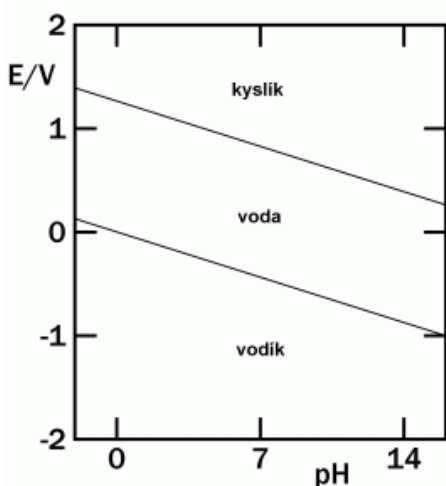
Obr. 2. Standardní rovnovážné potenciály kovů (V) při 25°C

Využitelnost ušlechtilosti kovu k odhadu jeho korozní odolnosti je z celé řady důvodů velmi omezena, a také odporuje zkušenosti, podle které mezi velmi korozně odolné kovy patří i některé neušlechtilé kovy. Řada ušlechtilosti kovů vychází z podmínky rovnováhy s vlastními ionty v roztoku, ale korozní prostředí obsahuje těchto iontů obvykle jen velmi málo a rovnováha je dosahována jen velmi zřídka. Řada sestavená podle ušlechtilosti kovů nepočítá také se vznikem nerozpustných korozních produktů a je platná pouze pro vodná prostředí bez dalších komplexotvorných látek.

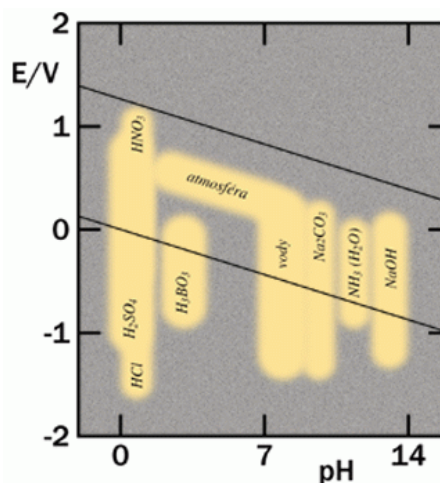
Vznik nerozpustných korozních produktů zohledňují diagramy potenciál – pH (E-pH), jež jako první zkonstruoval Marcel Pourbaix. V prvním přiblížení můžeme pokládat potenciál za míru oxidačních schopností prostředí vyjádřenou tzv. redox potenciálem, což je měřitelná veličina na inertní, např. platinové elektrodě. Diagramy E-pH vymezují při dané konstantní

teplotě oblasti oxidační schopnosti prostředí a hodnoty pH, v nichž je termodynamicky stabilní buď kov (imunita), jeho kationty M^+ až M^{n+} , příp. oxoanionty (MO_x^{n-}) v roztoku (aktivita-koroze), nebo nerozpustné oxidy (M_xO_y) či hydroxidy ($M(OH)_x$) (pasivita). Hranice těchto oblastí jsou obvykle konstruovány pro velmi malé rovnovážné koncentrace iontů kovu v roztoku ($10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$). V diagramech jsou také vyznačeny čáry vymezující oblast stability vody. Nad touto oblastí je termodynamicky stabilní plynný kyslík (voda se rozkládá za vývoje kyslíku), pod touto oblastí plynný vodík (voda se rozkládá za vývoje vodíku) (obr. 3a.).

Do diagramů E-pH lze také orientačně zanést oblasti podmínek, které odpovídají různým typům prostředí (obr. 3b.). Hodnota pH je jednoznačná a dostupná orientačně výpočtem podle složení prostředí nebo přímo měřením. Hodnota potenciálu, který zaujme kov, je ale kompromisem mezi oxidační schopností prostředí a oxidovatelností daného kovu. Zápornější potenciály, v rámci oblasti pro dané prostředí, obvykle zaujímají méně ušlechtilé kovy v aktivním stavu.



3a. -oblast stability vody



3b. - oblasti podmínek pro různá prostředí

Obr. 3. Diagramy potenciál – pH

Diagramy E-pH vznikly pouze podle literárních termodynamických údajů, za předpokladu chemických rovnováh mezi všemi možnými složkami v systému kov-voda (případně kov – voda – další složka určité koncentrace) s použitím Nernstovy rovnice, součinů rozpustnosti tuhých produktů a Gibbsova fázového pravidla. Do rovnovážných reakcí jsou samozřejmě zahrnuty také ionty H^+ a OH^- jako produkty disociace vody.

U ušlechtilých kovů zasahuje jejich imunita do oblasti stability vody (kov je termodynamicky stabilní v čisté vodě). Existence oblasti pasivity kovu (v oblasti stability vody) umožňuje také jeho praktické využití ve vodných roztocích. Překrytí oblastí stability kovu (imunita +

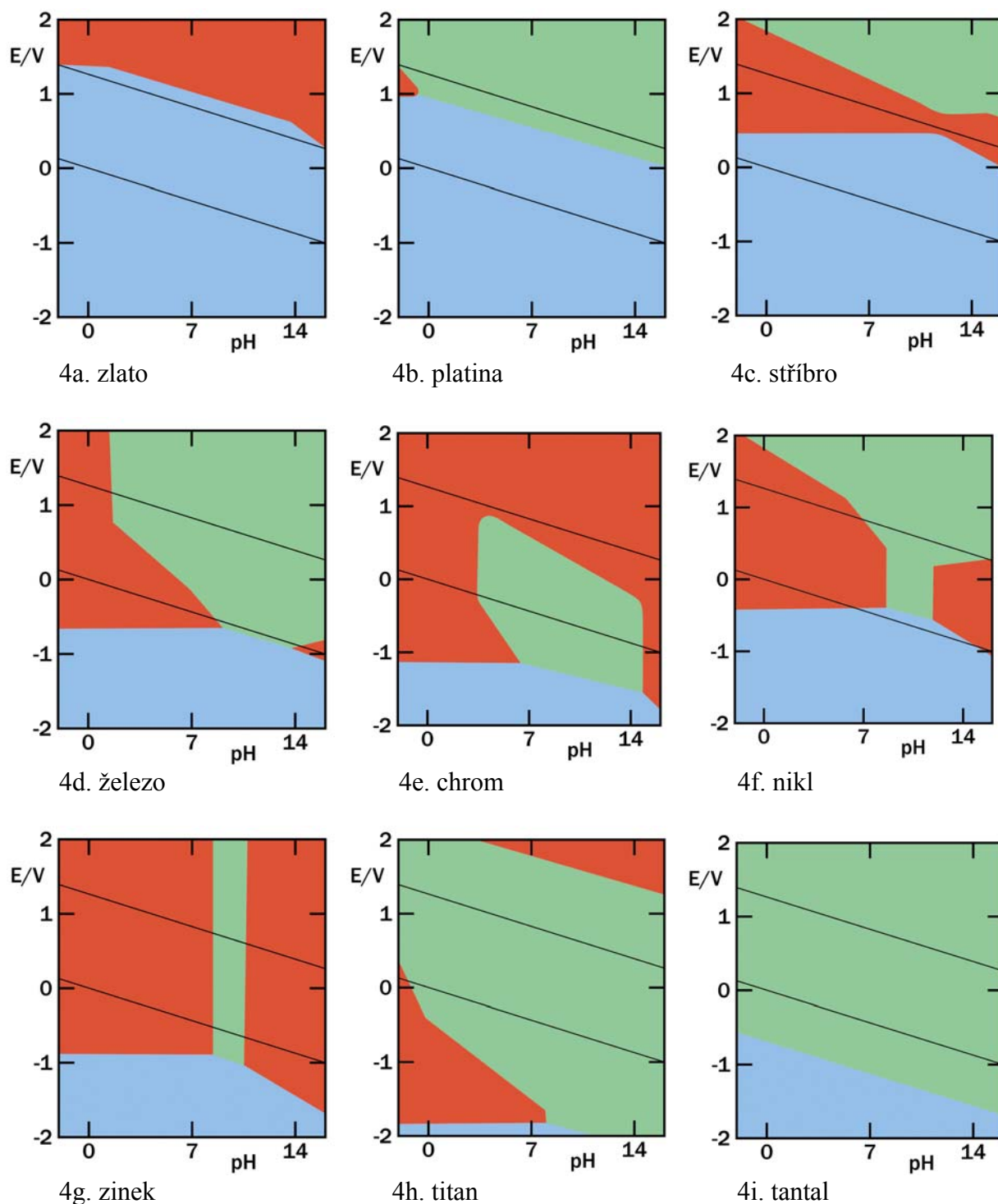
pasivity) s oblastí stability vody je vyvoláno požadavkem, aby při kontaktu kovového materiálu s vodným prostředím nedocházelo samovolně k rozkladu vody. Oblast stability vody je z praktického hlediska poněkud širší, než je v diagramech uvedený pás, v důsledku vodíkového resp. kyslíkového přepětí. Pokud pokládáme za míru termodynamické korozní odolnosti velikost oblasti imunity a pasivity dohromady, pak dostáváme již pořadí kovů, které poněkud lépe odpovídá obecné rámcové zkušenosti (zkušenosti, která hodnotí korozní odolnost obecně, tedy bez ohledu na prostředí). Svoji pozici v řadě podle této "ušlechtilosti" tak zlepšují zvláště tantal, titan, cín, hliník a chrom.

Celou oblast stability vody překrývá svou imunitou pouze zlato (obr. 4a.). Pokud by bylo do prostředí přidáno komplexotvorné činidlo, např. kyanidy, posunula by se hranice oblasti imunity výrazně k nižším potenciálům a také zlato by se za přítomnosti oxidovadel aktivně rozpouštělo, což se také využívá při hydrometalurgickém zpracování. Podobný případ je v lučavce královské, kde kyselina dusičná je silné oxidovadlo a kyselina chlorovodíková se podílí na vzniku komplexů zlata. Platina má také širokou oblast imunity, nicméně v silně oxidujícím prostředí ji již chrání pasivní vrstva (obr. 4b.). Rtuť je také velmi ušlechtilý kov, ve větší části oblasti stability vody je imunní.

Oblast imunity stříbra vyplňuje také z větší části oblast stability vody (obr. 4c.). Zvýšení oxidační schopnosti prostředí je pro stříbro nežádoucí. Korozní odolnost by se tedy dala předpokládat pouze na principu imunity, nikoli na stabilitě oxidů. U stříbra je ale často založena na vzniku nerozpustných solí, např. AgCl , tedy s anionty, které v základních diagramech E–pH (kov–voda) nejsou uvažovány.

Železo je teoreticky použitelné díky pasivitě v oblasti stability vody, nelze jej ale používat v kyselém prostředí. K pasivaci vede jak změna hodnoty pH, tak i změna oxidační schopnosti prostředí, resp. potenciálu (obr. 4d.). Chrom je neušlechtilý kov s oblastí imunity hluboko v záporných hodnotách potenciálu. Využitelná je stabilita jeho oxidů a hydroxidů a z toho plynoucí možnost pasivace i v málo kyselých roztocích (obr. 4e.). Nikl má jen velmi malou oblast imunity v oblasti stability vody, je pasivovatelný změnou potenciálu i změnou hodnoty pH (obr. 4f.). Zinek i hliník jsou neušlechtilé amfoterní kovy, které jsou rozpustné v kyselém i zásaditém prostředí. Pasivaci Zn i Al lze dosáhnout pouze změnou hodnoty pH, nikoli změnou oxidačních účinků prostředí nebo změnou potenciálu (obr. 3g.). Titan i tantal jsou velmi neušlechtilé kovy, ale díky velmi stabilním oxidům, vznikajícím na jejich povrchu, jsou pasivní téměř v celé oblasti stability vody (obr. 4h., 4i.).

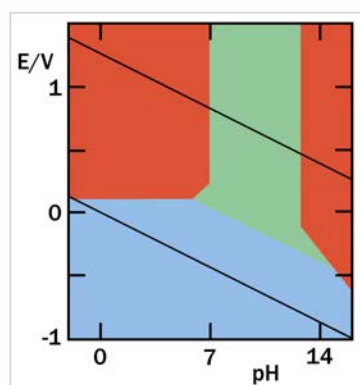
Z diagramů E-pH je zřejmé, že stabilita dvou korozně nejodolnějších kovů, zlata a tantalu, je založena na zcela odlišné příčině. U zlata je celá oblast stability vody překryta imunitou, u tantalu pasivitou.



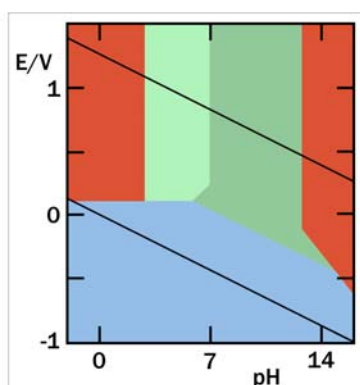
Obr. 4. Diagramy E – pH (kov – voda při 25°C) pro vybrané kovy.
červená oblast – aktivita, zelená – pasivita, modrá – imunita)

Diagramy E-pH lze dobře využít pro odhad stability kovů ve vztahu k oxidační schopnosti a kyselosti resp. alkalitě prostředí. Je však nutno však brát v úvahu, že diagramy E-pH neříkají nic o rychlosti korozních reakcí, což je pro použití kovů z korozního hlediska rozhodující kritérium. Tuhý korozní produkt s malou rozpustností nemusí ještě jednoznačně znamenat vznik dobře chránící pasivní vrstvy. Navíc dosažení hodnoty pH mimo neutrální oblast musí být spojeno s přítomností dalších iontů, což nevyhovuje podmínce čistého vodného prostředí pro platnost základních diagramů E-pH. V případě kyselých roztoků je vždy přítomen, v základních diagramech E-pH neuvažovaný, další anion, v alkalických naopak další kation. Také v neutrálních roztocích jsou přítomny další složky. Ty mohou významně ovlivnit oblasti stability kovů tvorbou dalších nerozpustných produktů nebo naopak vytvářením rozpustných komplexů, které zásadně posunují rovnováhy. Pokud další kation, nebo anion mění pouze oxidační schopnost prostředí, pak již je jeho vliv zahrnut v hodnotě potenciálu při dané hodnotě pH.

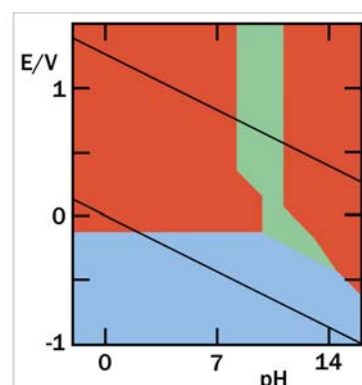
Na příkladu diagramů E-pH pro měď (obr. 5.) je vidět, že za přítomnosti síranů (5b.) se oblast stabilní pasivity mědi ve srovnání s oxidovou pasivitou v základním diagramu Cu-voda (5a.) rozšiřuje tvorbou nerozpustných bazických síranů. Naopak pasivní oblast se zmenšuje při vzniku rozpustných komplexů amoniaku a mědi.



5a. Cu – voda,



5b. Cu – voda – sírany,



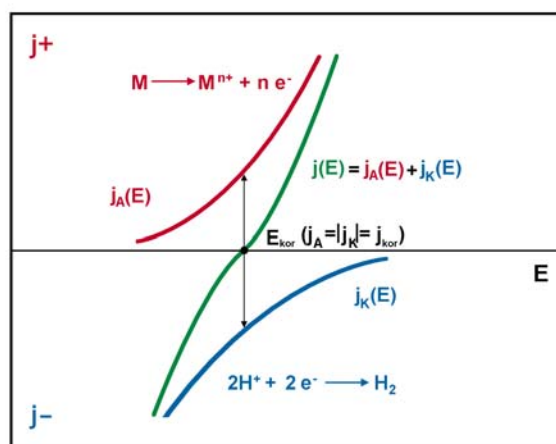
5c. Cu – voda –čpavek

Obr. 5. Diagramy E - pH pro měď při 25°C

2.2. Kinetika korozních reakcí

V běžném korozním systému jsou v elektrolytu elektroaktivní nejen složky, které vystupují v rovnováhách kovových iontů. Proto také může na povrchu elektrody probíhat současně několik zcela odlišných oxidačních a redukčních reakcí. Celková rychlost všech oxidací se

vždy musí rovnat celkové rychlosti všech redukcí, tzn. součet všech anodických proudů se musí rovnat součtu všech katodických proudů. Elektronů se nemohou nikde hromadit a musí být bezprostředně spotřebovány, podobně jako nemohou v elektrolytu převládat anionty nad kationty, nebo naopak. Potenciál, který se v daném elektrolytu na elektrodě ustaví samovolně, dosažením celkového nulového proudu, je kombinací rovnovážných potenciálů pro jednotlivé probíhající reakce. Nazývá se proto smíšený potenciál. Nejedná se o rovnovážný potenciál, rovnováhy nelze dosáhnout, nanejvýš stacionárního stavu. Nejčastějším případem smíšeného potenciálu je tzv. samovolný korozní potenciál, který se ustavuje, probíhá-li současně anodická reakce (oxidace kovu) a reakce katodická (redukce některé složky, nebo složek prostředí)(obr. 6.).

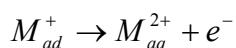
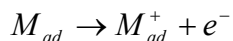


Obr. 6. Samovolný korozní potenciál kovu korodujícího v aktivním stavu s katodickou reakcí vylučování vodíku.

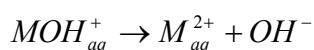
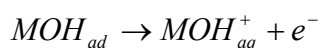
Schopnost elektrody, která zaujala smíšený potenciál být polarizována (měnit svůj potenciál průchodem proudu) je charakterizována tzv. polarizovatelností (obdobá přepětí), která úzce souvisí s hodnotou výměnné proudové hustoty (j_0), což je v případě samovolného korozního potenciálu hodnota odpovídající korozní proudové hustotě (j_{kor}). Z té lze pomocí Faradayových zákonů stanovit korozní rychlost. Pokud chceme korozní rychlost vyjádřit v rozměrových jednotkách (např. mm za rok), pak musíme znát také hustotu korodujícího kovu. Korozní proudové hustotě také odpovídá, až na znaménko, proudová hustota katodické reakce (katodických reakcí). Elektroda s vysokou výměnnou proudovou hustotou (vysokou korozní rychlostí) je špatně polarizovatelná a naopak. Polarizovatelnost vypovídá lépe než potenciál o rychlosti reakcí a může z ní být odvozena, jinak přímo neměřitelná, korozní proudová hustota při samovolném korozním potenciálu.

2.2.1. Anodické rozpouštění kovů

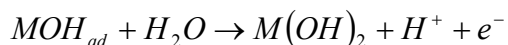
Při aktivním rozpouštění přechází kov do vodného elektrolytu ve formě hydratovaného kationtu. Vznik kationtu probíhá v několika krocích. Povrchový atom kovu (M_{ad}) se při oxidaci zbavuje elektronu a váže se na molekuly vody (M_{aq}^{2+}). Následující reakce jsou pro přehlednost uvedeny pro oxidaci do druhého stupně:



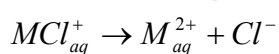
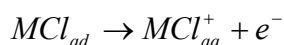
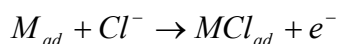
Oba uvedené kroky jsou ale energeticky náročné. Předpokládá se, že tímto mechanismem mohou reakce probíhat až při vysokých proudových hustotách. Za podmínek, obvyklých při korozi, je reakce usnadňována anionty za vzniku nestabilních meziproduktů. Ve vodném prostředí se vždy, alespoň částečně, uplatňuje hydroxidový mechanismus anodického rozpouštění kovů, který je zjednodušeně možno vyjádřit následujícími reakcemi:



Meziprodukt MOH_{ad} ale může také za jistých podmínek reagovat s vodou a tak může vznikat hydroxid, který je základem pro vznik hydroxidové (oxidové) pasivní vrstvy.



Vzhledem k časté přítomnosti chloridů v korozním prostředí, je možný, a pro snadnost reakcí méně energeticky náročný, tzv. chloridový mechanismus anodického rozpouštění kovů:



Pokud při žádném kroku v tomto mechanismu anodického rozpouštění nevzniká meziprodukt, který by umožňoval vznik nerozpustného produktu (např. bazický chlorid), pak tento mechanismus pouze usnadňuje anodické rozpouštění kovu a anion se vrací zpět do reakce ve stejné formě, v jaké do reakce vstoupil a působí tedy jako katalyzátor.

V řadě korozních systémů (kov - prostředí) si chloridové a hydroxylové anionty vzájemně konkurují, neboť hydroxidový mechanismus anodického rozpouštění kovů obvykle dává možnost vzniku pasivity oxidového typu, chloridový však nikoli. V těchto případech je možné rozlišit mezi podmínkami pro pasivaci a aktivaci daného kovu pouze na základě poměru koncentrací chloridových a hydroxidových iontů v prostředí a hraničních podmínek,

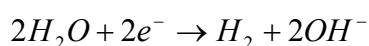
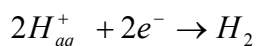
specifických pro daný kovový materiál. Chemické rovnice, uvedené pro chloridový mechanismus anodického rozpouštění kovů, jsou obecným schématem katalytického působení aniontů. Obdobné rovnice platí např. i pro síranový mechanismus anodického rozpouštění kovů, který se uplatňuje zejména u železa v atmosférických podmínkách.

U kovu korodujícího v aktivním stavu dochází k oxidaci na mezifázovém rozhraní kov – elektrolyt, a pokud následně vzniká pevný korozní produkt, je to obvykle následnou precipitací produktů hydrolýzy na povrchu kovu (k hydrolýze dochází při reakci vody a iontu kovu). Takové vrstvy nemají ochranný charakter a navíc přispívají ke vzniku heterogenity v systému (například rez).

2.2.2. Katodické reakce doprovázející korozi kovů

Elektrony uvolněné ionizací atomů kovu jsou spotřebovávány katodickými reakcemi, což jsou elektrodové reakce vedoucí k redukci některé složky elektrolytu. Ve vodných elektrolytech jsou nejběžnější katodické vylučování vodíku a redukce kyslíku.

Vylučování vodíku lze popsat dvěma rovnicemi pro dvě různé reakce. Prvá se uplatňuje především v kyselém prostředí, kde je dostatek vodíkových iontů. Druhá se uplatňuje hlavně v neutrálním a alkalickém prostředí, kde je již přítomno velmi málo vodíkových iontů. Rychlost jejich redukce snadno přechází v transportní řízení (malé limitní proudové hustoty) a hlavním zdrojem vodíku je přímý rozklad vody:



Druhá reakce se uplatňuje při zápornějších potenciálech než reakce první. Redukce vodíkového iontu může probíhat v různých podmínkách podle různých dílčích reakčních kroků. Rychlost vylučování vodíku také značně závisí na materiálu elektrody. Korozní rychlost kovu není ani v aktivním stavu dána jen potenciálovou závislostí anodické oxidace, ale též rychlostí, s jakou je prostředí schopno se na příslušném kovovém povrchu redukovat. Důležitá je v tomto případě potenciálová závislost rychlosti katodické reakce a hodnota její výměnné proudové hustoty. Z tabulky 1. je zřejmé, že druh kovu má na rychlost redukce velmi dramatický vliv.

Tab. 1. Řádové hodnoty výměnné proudové hustoty reakce $H_{aq}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ v kyselém prostředí při teplotě 20 °C na různých kovech.

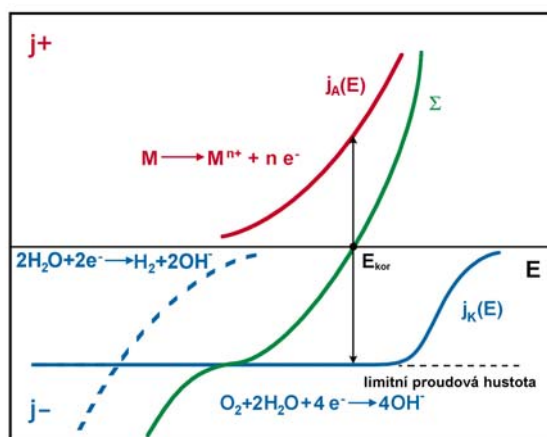
kov	Pt	Fe	Ni	Cu	Sn	Al	Zn	Pb
j_0 / Am^{-2}	10^1	10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-9}

Příkladem vlivu kovu na rychlost redukce vodíkových iontů je srovnání koroze zinku a železa v aktivním stavu v kyselém prostředí, kdy v důsledku vyššího přepětí vodíku na zinku je anodické rozpouštění železa rychlejší než zinku, ačkoli podle hodnoty rovnovážného potenciálu je železo ušlechtilější kov.

Nejběžnější katodickou reakcí v elektrolytech, které jsou v kontaktu se vzdušnou atmosférou, je redukce kyslíku.

Ta v neutrálním prostředí probíhá podle rovnice: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ a v kyselém prostředí podle rovnice: $\frac{1}{2}O_2 + 2H_{aq}^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$.

Vzhledem k malé rozpustnosti kyslíku ve vodném prostředí dochází při korozi kovu v aktivním stavu často k jeho omezení korozní rychlosti limitní proudovou hustotou redukce kyslíku (obr. 7.).



Obr. 7. Samovolný korozní potenciál v oblasti limitní proudové hustoty redukce kyslíku

Kyslík se může redukovat i v oblasti stability vody a může tak doprovázet i anodickou oxidaci ušlechtilých kovů (zlata jen za přítomnosti komplexotvorných látek). Vzhledem k tomu, že se nejčastější korozní systém skládá z kombinace železa a neutrálního provzdušněného vodného roztoku, napomáhá redukce vzdušného kyslíku přeměně největších objemů kovového materiálu na korozní produkty. Vedle vylučování vodíku a redukce kyslíku může oxidaci kovů doprovázet celá řada dalších redukčních reakcí, jako je například redukce železitých ($Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$) nebo měďnatých ($Cu^{2+} + 2e^- = Cu$) iontů či redukce dusičnanů.

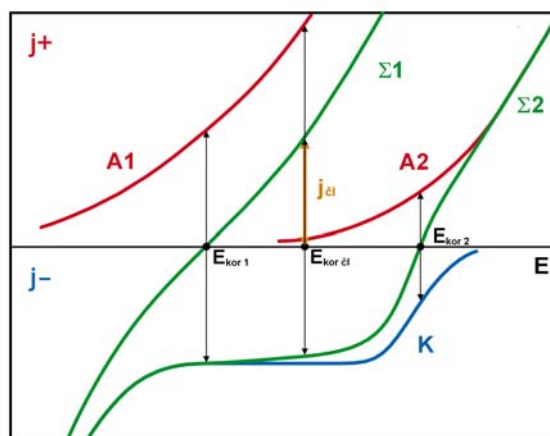
2.2.3. Heterogenita v korozním systému

Doposud jsme u samovolného korozního potenciálu předpokládali, že anodická i katodická reakce může probíhat teoreticky na totéž místě povrchu kovu a že pro průběh korozního procesu nejsou nutná oddělená anodická a katodická místa. V reálných systémech jsou ale vždy heterogenity, které vedou k tomu, že pro reakce v korozním procesu je výhodné, aby probíhaly alespoň částečně odděleně na různých místech. Dochází k tomu v případě redukce složek prostředí na místech s nižším přepětím a v případě anodické reakce tam, kde je kov snadněji ionizovatelný.

Heterogenity jsou obsaženy již ve struktuře většiny kovových materiálů. Vedou k činnosti tzv. mikročlánků, které jsou dány strukturní nehomogenitou. Ta je dána gradientem chemického složení fáze, různými fázemi, precipitáty, vměstky, různou orientací krystalových rovin, poruchami mřížky a nehomogenitou vnitřního mechanického pnutí.

Vedle činnosti mikročlánků, vznikají v korozním systému často články s většími vzdálenostmi anodického a katodického místa, než jsou pouhé desítky μm , jako je tomu u mikročlánků. Takové články již označujeme jako makročlánky a ovlivnění potenciálu kovu jejich činností může dosahovat i mnoha metrů (např. u potrubí v půdě).

Příkladem makročlánku je spojení dvou různě ušlechtilých kovů, které mají odlišné anodické chování (například měď a zinek). Kov, který má před spojením zápornější samovolný korozní potenciál (zinek) se stává po spojení anodou (1), kov s kladnějším samovolným korozním potenciálem (měď) katodou (2). Činnost takového galvanického článku vede k urychlení koroze anodického kovu a potlačení koroze kovu katodického. Vysvětlení vlivu galvanických článků na ovlivnění korozních rychlostí je za zjednodušujících předpokladů uvedeno v obrázku (obr.8.) (A – křivka anodické oxidace kovu, K – křivka katodické redukce složek prostředí, Σ - součtová křivka). Výchozím stavem jsou dva samovolné korozní potenciály kovů nespojených do článku a jejich součtové křivky. Spojením kovů dojde v dostatečně vodivém elektrolytu k posunu obou korozních potenciálů na totožnou hodnotu. Při tomto potenciálu článku je součet rychlostí (proudů) všech anodických dějů na anodě i katodě roven součtu rychlostí (proudů) všech katodických dějů na katodě i anodě. Proud mezi oběma elektrodami (j_{el}) při společném potenciálu ($E_{kor\ el}$) není přímo obrazem změny korozní rychlosti anody, resp. katody. Korozní rychlosti obou elektrod jsou v tomto případě vyjádřeny dílčími proudy podle křivek A1 (pro anodu) a A2 (pro katodu) při potenciálu $E_{kor\ el}$.



Obr. 8. Galvanický článek dvou různých kovů

V tomto zjednodušeném případě se předpokládá, že poměr ploch obou kovů je 1:1 a všechny body povrchů obou kovů mají stejnou vzdálenost. To ale v reálných systémech není splněno vzhledem k různému geometrickému uspořádání. Dalším zjednodušením je, že koncentrační změny elektrolytu v důsledku převládající oxidace na anodě a redukce na katodě jsou eliminovány konvekcí (mícháním), tedy že nedochází spojením kovů do článku ke změnám v průběhu jejich původních anodických a katodických křivek. Ani toto zjednodušení nebývá u reálných systémů dodrženo. Důsledkem činnosti článku jsou při omezené konvekci (bez míchání) změny složení roztoku přiléhajícího k povrchu kovu. Vznikají tzv. okludované roztoky, které se složením významně liší od výchozího korozního prostředí. Okludovaný roztok má obvykle velmi malý objem a je u povrchu kovu uzavřen v prostoru, který ale musí mít elektrolytické spojení s vnějškem. Geometrické uspořádání brání vypláchnutí tohoto roztoku a omezuje difúzní tok. Dalším zjednodušujícím předpokladem je i to, že průběh katodické křivky K (v tomto případě pro redukci kyslíku a vylučování vodíku z vody) je totožný pro obě elektrody.

Ke vzniku makročlánku vede často i výchozí heterogenita ve složení korozního prostředí, které je v kontaktu se stejnými, elektricky propojenými kovovými povrchy jedná se o tzv. koncentrační článek. Nejčastějším případem je článek s různým ovzdušněním (diferenční aerací), kdy je funkce článku způsobena tím, že dostupnost určité části povrchu kovu je pro kyslík z atmosféry ve vodném prostředí různá. To vede ke vzniku článku, kdy na počátku korodují oba elektricky spojené kovové povrchy stejnou rychlostí. Při omezené konvekci se roztok přiléhající ke katodě postupně alkalizuje, neboť zde převládá redukce kyslíku. Tento roztok se také zbavuje migrací aniontů (např. chloridů). Roztok přiléhající k anodě tj. k

povrchu s omezeným přístupem kyslíku, se naopak v důsledku hydrolyzy okyseluje a koncentrace anionů, např. chloridů, zde vzrůstá.

Celkový důsledek v případě železa je pasivace povrchu s lepším přístupem kyslíku (výchozí katody) a výrazné zvýšení koroze povrchu, ke kterému je přístup kyslíku špatný. Tento konečný stav také odpovídá zkušenosti o lokalizaci korozního napadení oceli v místech kontaktu s vodným korozním prostředím bez kyslíku. Pokud by nebyly oba kovové povrchy spojeny do článku, korodoval by samozřejmě více ten, ke kterému má kyslík dobrý přístup. Původní heterogenita v přístupu kyslíku se tak změnila na heterogenitu složení (pH, Cl⁻) vyvolanou činností korozního článku. Tento mechanismus vede u konstrukčních štěrbin, v trhlinách a polouzavřených důlcích, v menisku u hladiny, pod těsněním, pod povlakem, pod úsadami a korozními produkty ke vzniku okludovaných roztoků. Také mikrobiální aktivita na povrchu kovu vede ke vzniku koncentračních článků a okludovaných roztoků. Obecně se tedy heterogenita v přístupu elektroaktivních složek elektrolytu k povrchu kovu projevuje nejvíce v takovém uspořádání, které brání konvekci a omezuje difúzi složek vznikajícího okludovaného roztoku. Nemůže tak docházet k eliminaci koncentračních změn vyvolaných elektrodovými reakcemi a migrací. Existence okludovaných roztoků provází druhy napadení, jako je bodová a štěrbinová koroze, korozní praskání a korozní únava i selektivní koroze.

Heterogenita ve složení prostředí nemusí být spojena jen s přístupem kyslíku, ale může souviset s koncentračními rozdíly jiných složek prostředí, které ovlivňují korozní proces. Také heterogenita ve fyzikálních parametrech u povrchu kovu (teplota, tepelný tok, rychlost proudění) vede ke vzniku článků.

2.2.4. Pasivita kovů

Potlačení korozní reakce na pasivním kovu je způsobeno ochrannou vrstvou vzniklou obvykle samovolně na povrchu, kterou označujeme jako pasivní. Zákonitosti dějů ve velmi tenkých oxidových vrstvách nestechiometrického a s časem proměnného složení, s polovodivým charakterem a za velkého potenciálového gradientu jsou značně komplikované. Pod pojem pasivity je také zahrnováno nejružnější bariérové působení korozních produktů a dalších látek, a tak výklad platný pro jeden korozní systém nemusí být platný pro systém jiný. Solná pasivita se objevuje téměř u všech kovů za podmínek, kdy dojde na jejich povrchu k překročení součinu rozpustnosti vznikajících solí. Při solné pasivitě vznikají tlusté filmy korozních produktů a vznik tohoto typu pasivity není jednoznačně spojen s oxidační schopností prostředí.

Pasivita oxidového typu je nejčastěji způsobena velmi tenkou nepórovitou vrstvou oxidů-hydroxidů na fázovém rozhraní kov – elektrolyt a její vznik je spojen vždy s posunem korozního potenciálu kladným směrem. Na povrchu zapasivovaného kovu existuje většinou velmi tenká vrstva hydratovaných oxidů, která má amorfni až mikrokristalický charakter, je obvykle elektronově vodivá (velmi málo u hliníku, titanu a tantalu) a její složení je dáno podkladovým materiálem. Pasivní vrstva se postupně obohacuje o některé prvky tvořící stabilní oxidy, jako je např. chrom a křemík u korozivzdorných ocelí. Předpokládá se, že ochranný účinek je dán funkcí pasivní vrstvy jako bipolární membrány, která brání průniku aniontů z elektrolytu (vnější část) a kationtů kovu do elektrolytu (vnitřní část). Průnik OH^- iontů, nutných pro tvorbu vrstvy u kovu (na vnitřní straně vrstvy), je zajištěn rozštěpením molekuly vody silným elektrickým polem uvnitř vrstvy. K vytvoření bipolární membrány přispívají i složky prostředí, které se adsorbují na povrchu vrstvy. Pasivní vrstva je vlastně povlak kovu, který se v agresivních prostředích stále samovolně obnovuje. Rychlost jejího obnovování je velká.

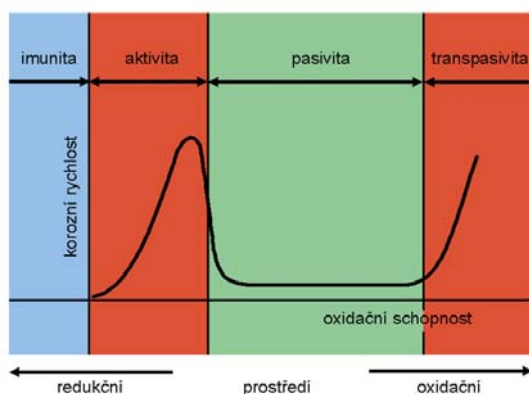
Oxidace zapasivovaného kovu tedy probíhá především na rozhraní kov-pasivní vrstva, případně pokračuje i v pasivní vrstvě a kovový ion vstupuje do elektrolytu až na fázovém rozhraní pasivní vrstva – elektrolyt.

Pasivovatelné kovy vykazují v řadě agresivních elektrolytů závislost korozní rychlosti na oxidační schopnosti prostředí, odpovídající křivce na obr. 9. Jsou čtyři oblasti s různou korozní odolností kovu. V oblasti imunity je kov prakticky stabilní, neboť oxidační schopnost prostředí nedostačuje k jeho ionizaci. V oblasti aktivity je rychlost oxidace kovu $M = M^{n+} + n e^-$ vyjádřená korozním proudem, závislá exponenciálně na oxidační schopnosti prostředí, vyjádřené potenciálem. Zvyšování oxidační schopnosti prostředí vede k růstu korozní rychlosti. U kovů, v daných podmínkách pasivovatelných, dojde při dosažení určité úrovně oxidačního působení k náhlému poklesu korozní rychlosti, která se v relativně širokém intervalu podmínek udržuje na malé hodnotě - kov je v oblasti pasivity.

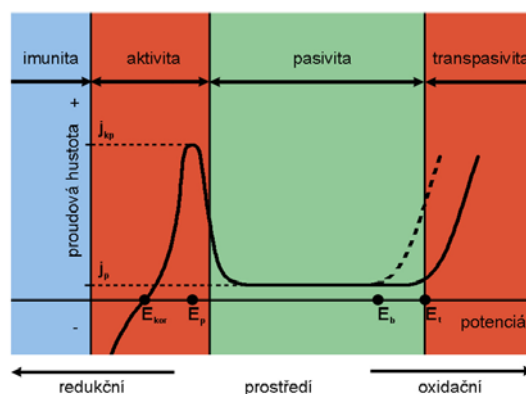
Dalším zvyšováním oxidační schopnosti prostředí dochází k narušení ochranného působení pasivní vrstvy a korozní rychlost opět výrazně vzrůstá. Pokud korozní prostředí neobsahuje ionty místně poškozující pasivní vrstvu, hovoříme o transpasivitě, ve které kov koroduje víceméně rovnoměrně na celém povrchu. Pokud jsou v prostředí agresivní ionty (např. Cl^-), dojde k místnímu narušení pasivní vrstvy a nerovnoměrnému napadení kovu.

Kvalitativní závislost, vyjádřená na obr. 9. v obecných souřadnicích rychlost koroze - oxidační schopnost, lze znázornit v souřadnicích proudová hustota – potenciál (obr. 10.), kde

proud je vyjádřením průběhu elektrochemických reakcí na povrchu kovu a potenciál vyjádřením oxidačních podmínek na jeho povrchu. Tato experimentálně zjistitelná závislost je součtem všech dílčích proudů (anodických a katodických). Polarizační křivka nevyjadřuje proto v celém intervalu potenciálů jen korozní rychlost kovu; té odpovídá zjištěný proud při potenciálech, za kterých nedochází k redukci ani k oxidaci složek roztoku a korozních produktů. Základní charakteristické hodnoty závislosti potenciál - proud pro pasivovatelné kovy jsou kritická pasivační proudová hustota j_{kp} (proud potřebný k zapasivování jednotky povrchu kovu ($0,1$ až 10^4 A.m⁻²)). Pasivní proudová hustota j_p odpovídá obvykle korozní rychlosti pasivního kovu (je silně závislá na čase a částečně i na potenciálu). Pro prakticky využitelné systémy dosahuje hodnot 10^{-4} až 10^{-1} A.m⁻².



Obr. 9. Závislost korozní rychlosti pasivovatelného kovu na oxidační schopnosti prostředí



Obr. 10. Závislost proudové hustoty na potenciálu pro pasivovatelný kov

Pasivační potenciál E_p je potenciál, při jehož překročení dochází k pasivaci. Potenciál, při kterém můžeme kov ještě pokládat za dlouhodobě pasivní, je často poněkud kladnější a pasivační potenciál nelze proto pokládat za jednoznačnou hranici využitelné pasivity ze záporné strany. Transpasivační potenciál E_t ohraničuje pasivitu ze strany kladných potenciálů od transpasivity. V případě, že roztok obsahuje agresivní ionty, působící místní narušení pasivní vrstvy, je oblast stabilní pasivity ohraničena ze strany kladných hodnot průrazovým potenciálem (E_b).

Interval mezi pasivačním a transpasivačním, resp. průrazovým potenciálem, je pasivní oblast, které lze využít pro protikorozní ochranu. Šířka této oblasti je minimálně stovky milivoltů.

Pasivovatelností rozumíme míru obtížnosti převedení kovu v daném prostředí z aktivního do pasivního stavu. Je charakterizována hodnotami pasivačního potenciálu a kritické pasivační proudové hustoty. Korozní odolnost v pasivitě je charakterizována hodnotou pasivní

proudové hustoty a šířkou stabilní pasivní oblasti. Faktory ovlivňující pasivovatelnost i stabilitu pasivity jsou téměř shodné, i když jejich vlivy se mohou uplatňovat odlišně.

Mezi vlastnosti kovu, které se v daném případě uplatňují, patří složení, struktura, vnitřní pnutí a stav povrchu. Z vlastností prostředí je to především složení, koncentrace, teplota a rychlost proudění.

Složení kovu je nejdůležitější faktor ovlivňující jeho pasivovatelnost i korozní odolnost v oblasti pasivity. Pasivovatelnost kovu usnadňují legury, které snižují kritickou pasivační proudovou hustotu a posunují pasivační potenciál záporným směrem. Stabilitu pasivního stavu podporují kovy, které snižují pasivní proud a rozšiřují pasivní oblast.

Pasivovatelnost slitin železa je nejvýznamněji ovlivněna chromem, který přidán v množství nad 12 % výrazně usnadňuje pasivaci. Mechanismus působení chromu lze vysvětlit posunem pasivačního potenciálu záporným směrem, což umožňuje při vyšších obsazích chromu snadnou samovolnou pasivaci. Nelze opomenout ani snížení pasivační proudové hustoty. Slitiny železa s obsahem chromu nad 12 % (korozivzdorné oceli) vděčí za svoji korozní odolnost právě snadné pasivovatelnosti i odolnosti v pasivním stavu.

Vedle složení je důležitým faktorem i struktura kovu, kterou můžeme ovlivnit jak složením, tak i tepelným či mechanickým zpracováním materiálu. Vliv struktury se uplatňuje nejvíce při odlišném chemickém složení strukturních složek, které mají velké rozdíly v pasivovatelnosti. Vznik strukturní nehomogenity kovu vede ke zúžení pasivní oblasti a ke vzrůstu charakteristických proudů. To má obvykle za následek výskyt nerovnoměrných forem napadení jako je mezikrystalová nebo bodová koroze.

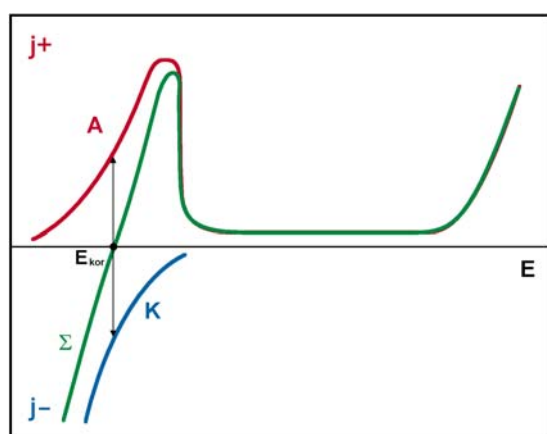
Korozní prostředí ovlivňuje pasivovatelnost kovu a jeho odolnost v pasivní oblasti hlavně složením, teplotou a případně i pohybem.

Vliv chemického složení prostředí je dán obsahem složek s aktivačními nebo pasivačními účinky. Jednoznačné rozdělení složek prostředí, bez ohledu na chráněný kov, není možné, neboť složka s aktivačními účinky na jeden kov může na jiný materiál působit pasivačně.

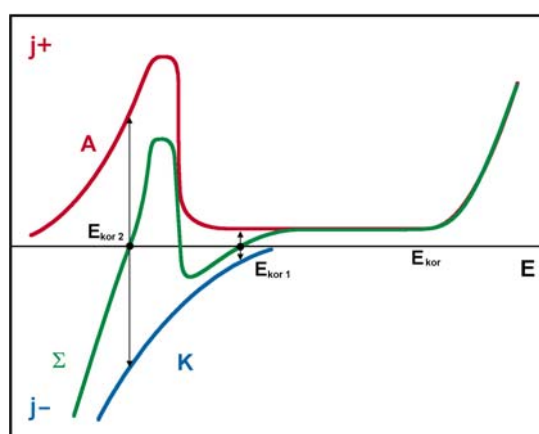
Pro samovolný vznik pasivity i pasivaci vnějším zásahem je důležitá hodnota oxidačně redukčního potenciálu roztoku (E_{redox}). Čím je tento potenciál oproti pasivačnímu potenciálu kladnější, a čím je větší hodnota proudu, který může poskytovat prostředí redukcí některé ze svých složek katodickou reakcí (při potenciálu odpovídajícímu kritické pasivační proudové hustotě), tím má prostředí větší tendenci kov zapasivovat (obr. 11). Aby došlo k pasivaci, a na druhé straně nedošlo ke korozi až v transpasivní oblasti, nebo k průrazu pasivní vrstvy, musí být $E_p < E_{redox} < E_t$ (E_b).

Ne zcela jednoznačný vliv na pasivační charakteristiky má koncentrace složek roztoku. Vlivy jednotlivých iontů téže sloučeniny jsou někdy opačné a tak negativní účinek aktivátoru může být kompenzován působením pasivátoru. Obecně lze z hlediska pasivace říci, že pokud změna koncentrace složky prostředí vede ke zvýšení oxidační schopnosti nad určitou mez (danou vlastnostmi pasivovatelného kovu), je výsledný účinek příznivý. Pokud změna koncentrace složky prostředí vede ke zvyšování aktivačního účinku, má to negativní vliv, podobně jako zvyšování oxidační schopnosti prostředí pod mezí pasivovatelnosti. Příznivý vliv snižování oxidačních účinků prostředí se projevuje jen v případech, kdy jsou příliš vysoké a kov se může samovolně nacházet v oblasti nad průrazovým potenciálem nebo v transpasivitě, nebo v případě, že jsou naopak pro pasivaci nedostatečné.

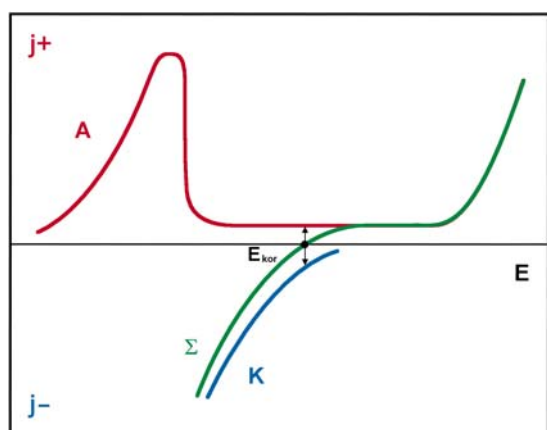
Výsledkem oxidačního působení prostředí na kov, v daných podmínkách pasivovatelný, mohou být čtyři typy součtových křivek potenciál – proud (obr. 11.):



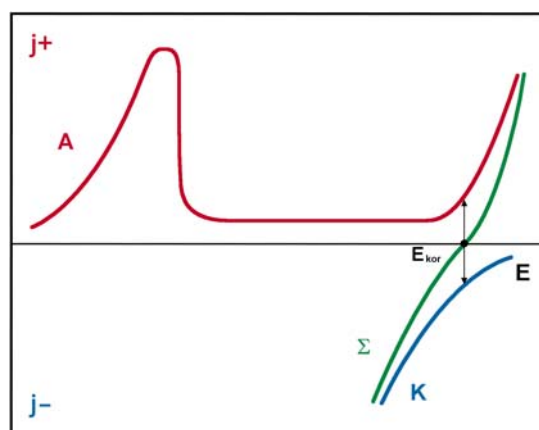
Obr. 11a. Součtová křivka typu I.



Obr. 11b. Součtová křivka typu II.



Obr. 11c. Součtová křivka typu III.



Obr. 11d. Součtová křivka typu IV

Obr. 11. Součtové křivky pro pasivovatelný kov v závislosti na oxidační schopnosti prostředí

- o Typ I Oxidační schopnost prostředí je malá na zapasívování i udržení kovu v oblasti pasivity. Kov koroduje v aktivitě (obr. 11a.)
- o Typ II Oxidační schopnost prostředí je dostatečná k udržení kovu v oblasti pasivity, ale není dostatečná k zapasívování aktivního kovu. (obr.11b.). Pokud byl kov zapasívován za méně agresivních podmínek, pak se pasivní stav udrží i za agresivnějších podmínek. Pasivní stav je nestabilní a jakékoli lokální porušení pasivní vrstvy vede k celkové aktivaci. Z dlouhodobého hlediska se kov chová jako typ I.
- o Typ III. Oxidační schopnost prostředí dostačuje k samovolné pasivaci a pasivní stav je stabilní (obr. 11c.).
- o Typ IV. Oxidační schopnost prostředí je příliš velká a dochází ke korozi v oblasti transpasivity nebo k bodové korozi nad průrazovým potenciálem (obr. 11d.).

2.2.5. Mikrobiální ovlivnění koroze kovů

V některých případech nelze míru korozního napadení vysvětlit pouze na základě abiotických procesů. V neutrálních prostředích, jako jsou vody a půdy, dochází často za přítomnosti nejrůznějších typů mikroorganismů ke stimulaci korozních procesů. Mikroorganismy mají ve vodných prostředích tendenci se uchytit a růst na pevném povrchu a tak vzniká i na kovech více či méně rovnoměrná vrstva biofilmu. Aktivita mikroorganismů v biofilmu na povrchu kovu způsobuje změny jak v chemickém složení prostředí tak ve fyzikálních podmínkách na mezifázi kov – elektrolyt.

Mikroorganismy mohou stimulovat korozní procesy například tím, že využívají složky prostředí nebo korozní produkty pro svůj metabolismus. Příkladem může být schopnost bakterií redukcujících sírany (SRB) využívat vodík, nebo schopnost železitých bakterií oxidovat Fe^{2+} na Fe^{3+} , a tak permanentně podporovat přísun oxidovadla pro katodický děj doprovázející korozní proces. Mikroorganismy mohou být také zdrojem pro kovy agresivních látek (vznik sulfanu činností SRB, produkce kyseliny sírové síru oxidujícími bakteriemi, atd.). Tvorba biofilmu vede ke vzniku koncentračních článků. Přítomnost mikroorganismů, které ovlivňují korozní odolnost kovů, nevedou k novému typu napadení, ale ovlivňují vznik a rychlost běžně známých korozních procesů.

3. Druhy koroze

Korozní poškození představuje obsáhlou skupinu poruch, vzniklých působením prostředí, především na povrch kovů. Podle rozsahu poškození rozeznáváme, tzv. korozi celkovou (plošnou), která probíhá po celém povrchu vystaveném koroznímu prostředí víceméně

rovnoměrně a korozi nerovnoměrnou - místní (lokalizovanou), která probíhá výrazně intenzivněji pouze v některých částech exponovaného povrchu kovu, zatímco na ostatním povrchu je koroze přijatelná. Rozdělení druhů koroze může mít různá hlediska, v tomto textu je použito dělení především podle mechanismu vzniku koroze. Za účelné pokládáme rozdělení na korozi v důsledku makročlánků, korozi štěrbinovou a bodovou, korozi mezikrystalovou a selektivní, na praskání vyvolané prostředím, erozní korozi a poškození vyvolané vodíkem. Nerovnoměrné formy koroze jsou většinou důsledkem poruchy pasivity kovu a s výjimkou poškození kovu vyvolaného vodíkem je hlavní poškozovací mechanismus anodické rozpouštění.

3.1. Plošná koroze

Plošná koroze probíhá na celém povrchu kovu exponovaného v prostředí přibližně stejnou rychlostí. K rovnoměrné plošné korozi dochází zvláště tehdy, pokud je celý povrch kovu v pasivním stavu. Při plošné korozi v aktivním stavu se uplatňují mikročlánky, a pokud se lokalizace anodických a katodických míst (distribuovaných po povrchu rovnoměrně) průběžně mění, lokální napadení v mikroskopickém měřítku vede také k víceméně rovnoměrným úbytkům na povrchu kovu.

3.2. Galvanické a koncentrační články

Působením makročlánků dochází k intenzifikaci koroze na povrchu kovu, který je v daných podmínkách anodický a naopak koroze kovu na katodických místech je spojením do článku obvykle omezována. Činnost článku je vyvolána buď různorodostí spojených, elektricky vodivých, materiálů nebo heterogenitou složení prostředí, jeho teploty nebo proudění. Heterogenita ve složení prostředí přiléhajícího k povrchu kovu nemusí být dána jen výchozími podmínkami, ale může vznikat až v důsledku procesů, probíhajících při korozi (vznik okludovaných roztoků).

Principy vzniku a funkce článků jak galvanického (bimetalického) (obr. 12.), tak článku v důsledku heterogenity prostředí (koncentračního) byly již uvedeny v kap. 2.2.3. Činností článku s různým ovzdušněním (diferenční aerací) je velmi významně urychlena koroze v jednom z nejčastějších korozních systémů uhlíková ocel – vodné neutrální prostředí (vody, půdy, atmosféry).

Urychlení koroze na kovovém povrchu v důsledku činnosti článku je závislé na mnoha faktorech. Patří mezi ně vedle rozdílu samovolných korozních potenciálů a polarizovatelnosti

spojovaných kovových povrchů, také vodivost elektrolytu, geometrické uspořádání a poměr ploch povrchů.

Pro činnost korozních článků je nezbytné spojení alespoň dvou elektricky vodivých materiálů (z nichž je alespoň jeden kovový) jak elektrickým vodičem 1. třídy (vedou elektrony), tak vodičem s iontovou vodivostí (vodič 2. třídy). Protože je vodivost elektronově vodivých materiálů (kovů, grafitu) v intervalu 10^5 až 10^7 S.m^{-1} , nebývá pro funkci článku omezující odpor elektrod a jejich spojů. Nejdůležitější bývá odpor elektrolytu, který je podstatně větší, jak díky hodnotám vodivosti korozního prostředí (10^{-5} až 10^2 S.m^{-1}), tak někdy i díky geometrickému uspořádání. Například články v atmosférických podmínkách mohou působit jen ve velmi tenké vrstvě elektrolytu, a proto je jejich dosah malý a účinek je lokalizovaný.



Obr. 12. Zvýšené korozní napadení železného šroubu v nejbližším místě k měděnému plášti

Naopak v objemu vodivého elektrolytu dochází sice vlivem článku k intenzivnímu ovlivnění koroze anodického kovu, ale účinek není tak lokalizován na oblast přiléhající ke spoji (i když je celkový úbytek anodického kovu větší). V důsledku ohmického odporu prostředí dochází v méně vodivých prostředích k méně významným posunům korozního potenciálu spojovaných kovů. Shodný potenciál dosáhnou povrchy kovů pouze v místě bezprostředního kontaktu, které je ve styku s korozním prostředím. Se vzdáleností od spoje se posun korozních potenciálů zmenšuje, až od určité vzdálenosti je jejich ovlivnění spojením zanedbatelné. Míra ovlivnění koroze článkem je ve vodivých prostředích významně závislá také na poměru ploch anodického a katodického kovu. Při spojení malé anody a velké katody je zesílení koroze velké. Pokud je naopak anodický povrch velký (proti katodickému), pak urychlení koroze se projeví jen málo. Se vzrůstem velikosti plochy se snižuje polarizovatelnost daného povrchu kovu (změna korozního potenciálu) a klesá ovlivnitelnost korozní rychlosti. V atmosférických

podmínkách, díky velkému odporu tenké vrstvy elektrolytu (i dobře vodivého), korozní ovlivnění na poměru ploch spojovaných povrchů příliš nezávisí.

Pravidlo, nespojovat malou anodu a velkou katodu, vede i ke zdánlivě nelogickému postupu ochrany anodického kovu před vlivem makročlánků nátěrem. Nejúčinnější je použít nátěr na povrchu kovu, který je katodický (ten, který „nekoroduje“). V každém nátěru vznikají totiž po určitém čase vady, ve kterých je podkladní kov v kontaktu s korozním prostředím. V případě, že by byl natřen kov anodický, pak vzniká spojení malá anoda - velká katoda a koroze je v místě vady nátěru značně urychlena. V případě aplikace nátěru na katodický kov je činnost článku prakticky zcela eliminována, neboť malý povrch katody (místa s vadou nátěru) nemůže ovlivnit korozi velkého (nenatřeného) anodického povrchu.

Ochrana kovů před účinky makročlánků spočívá především ve výběru jejich vhodné kombinace. Spojovat lze materiály s velmi blízkými korozními potenciály, nebo materiály, které spojením nezmění korozní potenciál mimo pasivní oblast. Spojení korozivzdorné oceli s mědí má jen zanedbatelné důsledky, zatímco u uhlíkové oceli dochází k výraznému ovlivnění. Korozní důsledky makročlánků lze omezit také vhodnou volbou inhibitorů koroze kovů, obecně snížením korozní agresivity.

V některých případech lze eliminovat činnost článků přerušením elektrického nebo elektrolytického spoje obou kovů. Elektrické odizolování je ale často dlouhodobě nespolehlivé a navíc nereálné z mechanických nebo i z bezpečnostních důvodů. Eliminovat urychlující účinek článku dvou kovů v atmosférických podmínkách, lze ale snadno zvětšením nejbližší vzdálenosti povrchů, které jsou v elektrickém kontaktu a tím omezit elektrolytické spojení obou kovů (obr. 13.).



Obr. 13. Eliminace galvanického článku v atmosféře

Činnost článků se dá využít i k protikorozní ochraně, jako je tomu u zinkových povlaků, u hořčíkových, zinkových nebo hliníkových obětovaných anod v katodické ochraně.

Makročlánek je také využíván např. při čištění stříbrných předmětů spojením s méně ušlechtilým kovem (redukce sulfidů na povrchu).

Korozní procesy mohou vyvolat činnost galvanického článku následně, v případě, kdy korozní produkty ušlechtilejšího kovu přicházejí do kontaktu s kovem méně ušlechtilým a přitom původní uspořádání je bez elektrického spojení obou kovů. Příkladem tohoto negativního vlivu jsou korozní produkty z měděné střechy, stékající na zinkované okapy.

3.3. Štěrbínová koroze

V úzkých štěrbinách nebo mezerách mezi kovovým povrchem a dalším povrchem (kovovým nebo nekovovým), vzniká často lokalizovaná koroze. Obvykle je jeden rozměr ústí štěrbiny velmi malý (pod $10\mu\text{m}$). Takový rozměr dovoluje, aby elektrolyt uvnitř štěrbiny iontově komunikoval s objemem elektrolytu vně štěrbiny, ale rozměry brání promíchávání (konvekci) a omezují difúzi. Podstatným znakem také je, že poměr objemu elektrolytu k povrchu kovu uvnitř štěrbiny je velmi malý, vně štěrbiny velmi velký. K takové situaci dochází v případě konstrukčních štěrbin, v závitových spojích, v pórech svarů, u lemových a nýťovaných spojů, pod těsníci plochami u spojů a ucpávek (obr. 14.), pod úsadami, pod korozními produkty, nebo pod povlaky, které ztratily adhezi ke kovu. Štěrbínový efekt se také projevuje v trhlinách a dalších necelistvostech (póry, přeložky) kovu, které ústí na povrchu, tento efekt provází celou řadu dalších druhů koroze, jako je korozní praskání, korozní únava, mezikrystalová a bodová koroze. Ke štěrbínovým efektům, které vedou k intenzifikaci koroze, dochází i v atmosférických podmínkách (filigránská, neboli nitková koroze pod povlaky). K intenzifikaci štěrbínové koroze může přispět i schopnost některých nekovových materiálů (například těsnících) uvolňovat složky, které korozní proces stimulují (chloridy, fluoridy).



Obr. 14 Štěrbínová koroze korozivzdorné oceli pod těsněním

Ochrana před štěrbínovou korozí spočívá především v konstrukčních úpravách, které zabraňují vzniku štěrbin, nespojitých svarů, omezují spoje, které vytvářejí štěrby, omezují

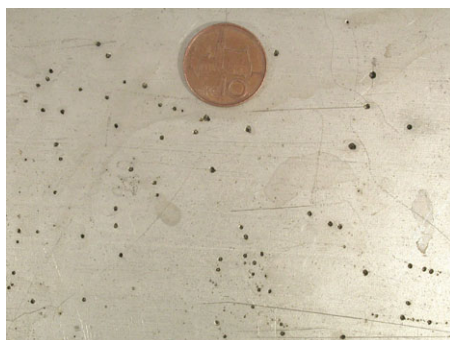
vznik úsad. Štěrbínová koroze se dá potlačit také vyloučením styku kovového povrchu s nasákavými těsnícími materiály a s materiály uvolňujícími agresivní složky. Při kontaktu kovových povrchů dojde ke vzniku štěrbin často již jen v důsledku jejich drsnosti. Samozřejmě lze problém štěrbinové koroze řešit výběrem vhodného, korozně odolnějšího materiálu (odolává i okludovaným roztokům), nebo úpravou prostředí.

Štěrbínová koroze se týká hlavně samovolně pasivních kovů v neutrálním prostředí a má několik fází. V první fázi je elektrolyt uvnitř štěrbin rychle zbaven kyslíku katodickou reakcí, která kompenzuje velmi malý proud v pasivitě. Je to proto, že celkové množství kyslíku je v tenkém filmu ($<10\mu\text{m}$) elektrolytu velmi malé. V druhé fázi je po vyčerpání kyslíku katodická reakce na vnitřním povrchu štěrbin potlačena, ale nahradí ji díky malému elektrickému odporu kovu redukce kyslíku na vnějším povrchu. Uvnitř štěrbin tak vzniká anodická oblast (převládá zde anodická reakce) a katodická reakce vně jejího ústí. Takový stav, ale vyžaduje kompenzaci přebytku kladného náboje v elektrolytu uvnitř štěrbin (záporného vně) transportem iontů – migrací. Nositelům záporného náboje vně štěrbin jsou obvykle Cl^- a OH^- ionty, ale obvyklá koncentrace chloridů je o několik řádů větší, a proto jsou hlavní složkou, která migruje do štěrbin. Tím dochází z hlediska stability pasivního stavu k postupnému zvyšování agresivity uvnitř. Uvnitř štěrbin se ustavuje chemická rovnováha, která po určité době vede k hydrolýze vody v důsledku přebytku kovových iontů v roztoku. To ale dále zvyšuje agresivitu elektrolytu okyselením, až složení okludovaného roztoku postupně dosáhne kritických hodnot, za kterých již pasivní stav kovu není stabilní a dochází k jeho aktivaci. V poslední fázi je aktivně korodující povrch uvnitř štěrbin obětovanou anodou, která katodicky chrání ústí štěrbin (tedy geometrické uspořádání, které vedlo k selhání). Agresivita prostředí uvnitř štěrbin (okludovaného roztoku) roste, hodnoty pH klesají na 2 až 3, koncentrace chloridů stoupne až desetkrát.

Prvá fáze proběhne řádově ve dnech, další fáze mohou trvat i měsíce, proto má štěrbinová koroze poměrně dlouhou inkubační dobu. Pokud difúze v daném geometrickém uspořádání vede k ustavení stacionárního stavu, za kterého ještě nedošlo k aktivaci povrchu kovu uvnitř, pak zvýšená koroze v pasivním stavu nevede obvykle k selhání součásti.

3.4. Bodová koroze

Bodová koroze je lokalizovaný korozní děj, při kterém vznikají na kovovém povrchu hluboké důlky a okolní povrch zůstává bez pozorovatelného napadení (obr. 15.). Tento druh napadení vzniká na celé řadě pasivovatelných kovů, typický je nejen pro korozivzdorné oceli a hliník, ale i železo a měď.



Obr. 15. Bodová koroze korozivzdorné oceli

Bodová koroze kovů ve fázi inkubace vzniká nejčastěji na základě konkurence mezi hydroxidovými a chloridovými ionty u povrchu. Chloridové ionty pasivní vrstvu narušují, hydroxylové naopak pasivní vrstvu vytvářejí. Fluktuace podmínek na povrchu kovu zajišťuje vznik a zánik mikrodůlků, pokud ale vznikne stabilní důlek, pak již probíhá korozní proces analogicky posledním fázím štěrbinové koroze. Mechanismus iniciace bodové koroze spočívá v napadení kovu v místech se slabšími ochrannými vlastnostmi pasivní vrstvy. Extrémní lokalizace napadení je dána tím, že aktivně korodující vnitřek důlku je obětovanou anodou pro ostatní vnější pasivní povrch. Vznik a šíření bodové koroze jsou usnadněny nejen zvýšenou koncentrací agresivního iontu, ale i přítomností oxidujících látek, zvýšenou teplotou a nízkou hodnotou pH.

Na polarizačních závislostech je vznik bodové koroze charakterizován tzv. průrazovým potenciálem (obr. 10.). Průrazový potenciál charakterizuje nejvyšší potenciál, nad kterým vznikají stabilní důlky, repasivační pak potenciál pod kterým existující důlky zanikají.

Ochrana před bodovou korozí spočívá hlavně ve výběru odolného kovového materiálu. Zvýšené odolnosti korozivzdorných ocelí lze především dosáhnout legováním molybdenem. K hodnocení odolnosti korozivzdorných ocelí proti bodové (štěrbinové) korozi se používá empirická hodnota indexu PRE (pitting resistance equivalent) Vznikla na základě dobré korelace složení oceli a odolnosti k bodovému napadení v chloridech (nejfrekventovanější složka vodných elektrolytů, která bodové napadení způsobuje).

$$PRE = \text{hmotn. \% Cr} + 3,3 \times \text{hmotn. \% Mo} + 15 \text{ až } 30 \times \text{hmotn. \% N}$$

Korozivzdorné oceli s vyšším PRE odolávají lépe, než oceli s nižším. Pokud dosáhne index PRE hodnotu 40, pak se pokládají takové materiály (týká se také niklových slitin) za zcela odolné v mořské vodě.

Snížení pravděpodobnosti vzniku bodové koroze korozivzdorných ocelí přispívá také snížení oxidační schopnosti prostředí, přítomnost některých iontů s inhibiční schopností (např. NO_3^- ,

SO_4^{2-}) a vzrůst pH. Ke vzniku bodové koroze přispívá také hrubě obrobený povrch, přítomnost okují a vměstků MnS ve struktuře oceli. K potlačení napomáhá i pohyb prostředí a snížená teplota.

Hliník a jeho slitiny také podléhají bodové korozi a vedle chloridů způsobují bodové napadení hliníku také velmi malé koncentrace iontů ušlechtilých kovů (Cu, Hg), které cementují na povrchu.

Také měď podléhá ve vodách bodové korozi. Významnou složkou způsobující napadení jsou nejen chloridy, ale spolupůsobí i hydrogenuhličitany. Negativní vliv na odolnost mědi má také přítomnost železitých iontů ve vodě (přítomnost železnatých iontů je příznivá), nevhodná je také nízká hodnota pH a povrchové znečištění mědi uhlíkem.

3.5. Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze je nejvýznamnější příklad vlivu strukturních změn kovu na jeho korozní odolnost. Příčinou mezikrystalové koroze je strukturní a chemická nehomogenita kovu na hranicích zrn, která se projevuje nejčastěji u korozivzdorných ocelí a vzniká hlavně při svařování. V blízkosti svarů dochází na hranicích zrn v důsledku tvorby karbidů bohatých na chrom ke vzniku oblastí ochuzených o chrom. Kovový materiál, korodující mezikrystalově, ztrácí mechanickou pevnost (obr. 16.) aniž by došlo k pozorovatelné vzhledové změně. Je to dáno tím, že za určitých podmínek přednostně koroduje jen v úzkém pásmu na ochuzené hranici zrn. Mezikrystalová koroze probíhá nejrychleji za podmínek, kdy ochuzená část kovu koroduje v aktivním stavu, zatímco ostatní povrch je pasivní.



Obr. 16. Mezikrystalová koroze korozivzdorné oceli. Vzorek vlevo byl zcitlivěn při 650 °C za 1 h, po korozní expozici byly vzorky ohnuty.

Oblast na hranicích zrn se stává u korozivzdorných ocelí náchylná ke koroznímu napadení v agresivním prostředí, nejčastěji v důsledku snížení obsahu chromu pod hranici 12 %, která zajišťuje snadnou pasivovatelnost slitiny. K precipitaci karbidů s vysokým obsahem chromu (např. Cr_{23}C_6), dochází na hranicích zrn při žhání austenitických korozivzdorných ocelí v

kritické teplotní oblasti (450 až 850 °C). Nehomogenita vzniklá tepelným zpracováním je vratná – zcitlivění lze zpětně odstranit rozpouštěcím žháním při teplotě kolem 1050 °C s následným rychlým ochlazením.

Proti vzniku mezikrystalové koroze korozivzdorných ocelí je možná také ochrana tzv. stabilizací (legováním titanu nebo niobu protože mají větší afinitu k uhlíku než chrom). Stabilizační legura se přidává v závislosti na obsahu uhlíku, minimálně čtyřnásobné množství titanu k uhlíku. Užívání stabilizovaných ocelí je ze současného hlediska způsob, který přináší problémy. Přídavek stabilizačního prvku, omezuje použití oceli v silněji oxidačních prostředích a ocel provází nebezpečí nožové koroze.. Tato náchylnost vzniká, pokud je stabilizovaná ocel při svařování přehřáta nad 1250 °C, karbid titanu se rozpustí a při rychlém ochlazení nedojde k jeho opětovné precipitaci. Vzhledem k tomu, že oblast teplot precipitace TiC je výše než pro karbidy chromu dojde při opakovaném ohřevu oceli (při svařování) k precipitaci Cr_{23}C_6 , a tedy zcitlivění stabilizované oceli.

V austenitických korozivzdorných ocelích není pro naprostou většinu aplikací uhlík z důvodu mechanických vlastností nutný, proto je také užívání ocelí s nízkým uhlíkem (<0,03 hmotn.%) nejlepší řešení jak odstranit nebezpečí mezikrystalové koroze. Současné rafinační postupy dovolují dostatečné snížení obsahu uhlíku, a není tedy již mnoho důvodů používat stabilizované oceli (pokud není cílem poněkud větší pevnost).

Mezikrystalové korozní napadení se netýká pouze austenitických ocelí, ale i všech ostatních korozivzdorných ocelí a niklových slitin. Dále, ale s jiným mechanismem, se týká i slitin hliníku, zinku, hořčíku, mědi a olova. Příkladem mezikrystalové koroze hliníkové slitiny je tzv. exfoliace (koroze po vrstvách) duralu (obr. 17.).

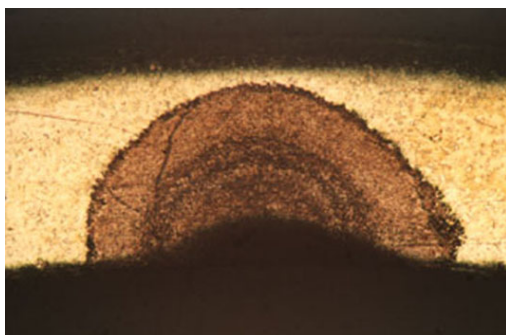


Obr. 17. Koroze po vrstvách hliníkové slitiny duralu

Poznatky o příčinách vzniku mezikrystalové koroze korozivzdorných ocelí mají pro oblast restaurování význam především v tom, že se jedná o materiál, který může úspěšně nahradit korozi zničené pomocné ocelové konstrukce historických plastik a staveb.

3.6. Selektivní koroze

Při selektivní korozi dochází korozními procesy k odstranění jedné složky slitiny. Typickým představitelem tohoto druhu koroze je odzinkování mosazí, kdy část původního materiálu slitiny mědi a zinku se přemění na houbovitou měď. Dochází k tomu buď v celé vrstvě u povrchu nebo lokálně (obr. 18.). Houbovitá měď nemá žádnou pevnost a postupně dojde k perforaci stěny. Odzinkování také hraje roli při vzniku korozního praskání mosazí.

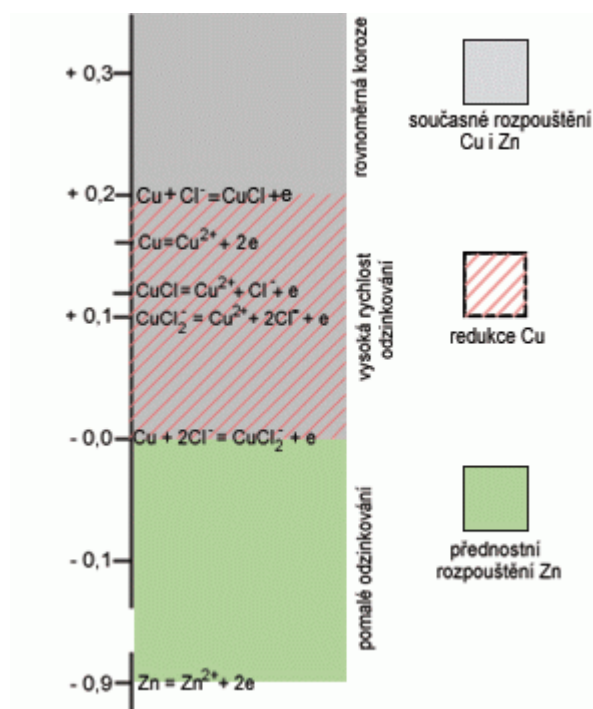


Obr. 18. Lokální odzinkování mosazi ve vodě

K odzinkování jsou náchylné všechny mosazi s obsahem Zn větším než 15 %. Mechanismus odzinkování spočívá v tom, že se měď a zinek rozpustí a následně se měď opět vyloučí. Umožňuje to konkurence chloridového a hydroxidového mechanismu (v korozním prostředí musí tedy být přítomny chloridy).

K odzinkování mosazí dochází především v provzdušněných vodách s obsahem oxidu uhličitého, při malém, nebo žádném proudění. Slabě kyselé vody, s malým obsahem solí způsobují při běžné teplotě obvykle rovnoměrné odzinkování. Neutrální a slabě alkalické vody s vysokým obsahem solí, zvláště při zvýšené teplotě, vedou k lokálnímu odzinkování mosazí (obr. 18.). Odzinkování probíhá s katodickou redukcí kyslíku.

Princip odzinkování lze odvodit z rozdílů rovnovážných potenciálů pro některé reakce, které mohou probíhat při odzinkování (obr. 19).



Obr. 19. Elektrochemické reakce při odzinkování mosazi

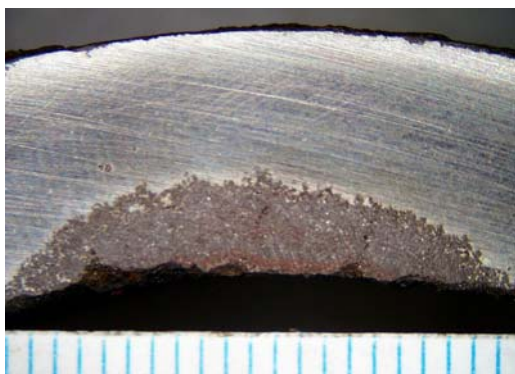
V oblasti malého oxidačního působení při potenciálech do $-0,03$ V může docházet pouze k pomalému odzinkování na povrchu mosazi, měď se nerozpouští. V oblasti potenciálů od $-0,03$ do $0,2$ V se může měď chloridovým mechanismem oxidovat (podle reakcí 2, 3, 4). Dochází k tomu společně se zinkem (podle reakce 1), zároveň ale v místech kde je na povrchu lokálně nižší koncentrace chloridů se měď redukuje dle reakce 5 resp. 6. Reakce 2 a 3 převedou měď do iontové formy při nižším potenciálu, než by bylo možno očekávat podle rovnovážného potenciálu mědi podle rovnice 5. V silněji oxidačních prostředích, při potenciálech nad $0,2$ V, dochází již k anodické oxidaci jak mědi tak zinku, k odzinkování mosazi nedochází, ale plošná koroze je však již vysoká.

Tam kde může docházet k odzinkování se doporučuje použít červené mosazi (<15 %Zn), omezit oxidační schopnost prostředí snížením obsahu kyslíku, zvýšit rychlost proudění, aplikovat katodickou ochranu, použít mosazi legované Sn, As, Sb, P (admiralitní mosaz).

Selektivní korozi lze pozorovat například i u cínových bronzů (odcínování), slitin zlata (odměďování) a zubních amalgámů (selektivní odstraňování cínu).

Spongióza (grafitizace) (obr. 20.) šedé litiny s lupínkovým grafitem je dalším příkladem selektivní koroze. Pozor termín „grafitizace“ může vést k záměně s nesouvisejícím procesem rozkladu cementitu v bílé litině na grafit při tepelném zpracování za vysokých teplot. Ke spongióze šedé litiny dochází ve vodách i v půdě pod objemnou vrstvou rzi. Lupínkový grafit je ve struktuře šedé litiny spojitý a tvoří velmi ušlechtilou fázi proti železu, což v některých

podmínkách (za spoluúčasti mikroorganismů a při zvýšeném obsahu oxidu uhličitého) vede k činnosti galvanického článku a selektivní korozi železné matrice. Původní litina se stane nekovovým materiálem, ve kterém je železo zcela přeměněno na korozní produkty a nemá prakticky žádnou pevnost (dá se např. krájet nožem). Ochrana šedé litiny před spongiózou spočívá v náhradě materiálu, např. používat typy litin s jiným typem vyloučeného grafitu, které nejsou náchylné.



Obr. 20. Spongióza litiny

3.7 Prostředím vyvolané praskání

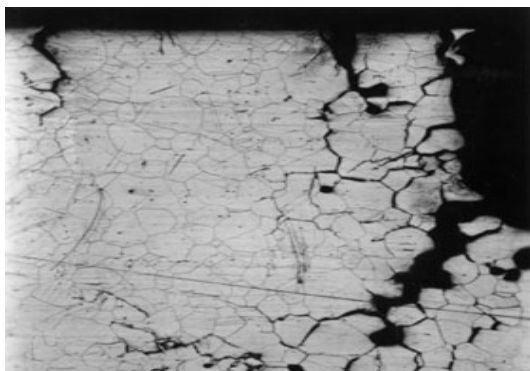
Při mechanickém namáhání dochází k lomu pod mezí kluzu (mezi únavy) i u houževnatého kovu v nepříliš korozně agresivním prostředí. Vždy je významná tahová složka napětí, tlaková složka napadení nevyvolává. Prostředím vyvolané praskání je velmi důležitý degradační jev, neboť způsobuje náhlé selhání kovových materiálů, často s vysokou pevností i korozní odolností. Tento druh koroze se projevuje vznikem trhlin a přitom nedochází k jinému výraznějšímu koroznímu poškození povrchu kovového materiálu.

Různé druhy prostředím vyvolaného praskání mají stejný důsledek, příčiny a podmínky vzniku jsou ale různé. Jednotlivé druhy mají některé společné znaky, není mezi nimi zcela přesná hranice. Ve vodných roztocích lze rozdělit prostředím vyvolané praskání na tři druhy: korozní praskání, korozní únava a praskání vyvolané vodíkem, které je z hlediska mechanismu samostatný druh koroze.

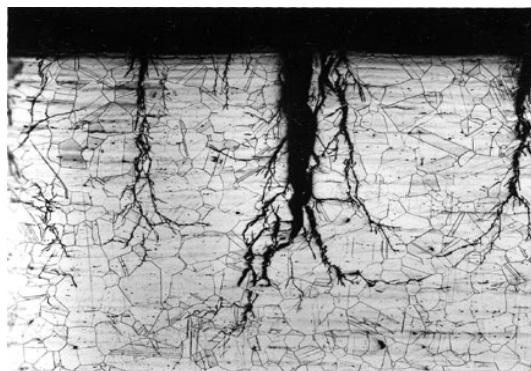
3.7.1. Korozní praskání

Ke koroznímu praskání dochází při působení statického tahového napětí na kovový materiál exponovaný ve specifickém prostředí (za určitých teplot a koncentrací). Trhliny se šíří ve struktuře kovu buď po hranicích zrn – mezikrystalově nebo přes zrna – transkrystalově (obr. 21 a.b.). Mechanismus korozního praskání mnoha kovových materiálů se vysvětluje aktivním rozpouštěním na čele trhliny, která zároveň působí jako koncentrátor napětí. Pro vznik

korozního praskání není vždy nutné vnější mechanické namáhání, ale stačí jen vnitřní pnutí např. po tváření za studena nebo u svarových spojů.



Obr. 21a. Mezikrystalové korozní praskání



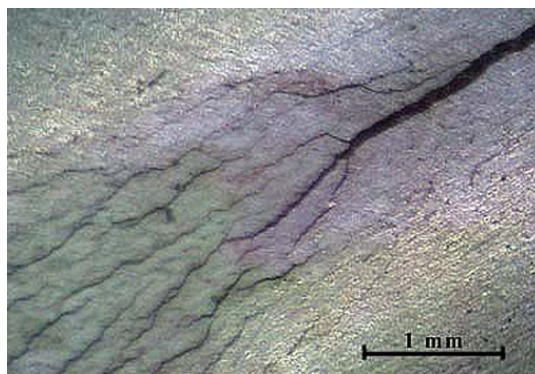
Obr. 21b. Transkrystalové korozní praskání

Nelze obecně vysledovat strukturu kovu zcela nepodléhající nebo zcela citlivou v daném prostředí. Čím je materiál homogennější, tím je náchylnost menší (čisté kovy jsou nejodolnější). Materiály s vysokou pevností v tahu jsou náchylnější. Trhliny rostou hlavně ve směru kolmém k tahovému namáhání. Běžnější je mezikrystalové napadení.

Z hlediska vlivu oxidační schopnosti jsou nebezpečné hraniční potenciálové oblasti pasivity (za pasivačním potenciálem a kolem průrazového potenciálu) – pasivní vrstva je zde nestabilní. Každá nerovnost na povrchu může způsobit lokalizaci namáhání – tahové namáhání je v tomto místě větší. Proto často souvisí vznik trhliny s místem štěrbinové nebo bodové koroze – z důlku či štěrbin se může snadněji šířit trhlina. V trhlíně vzniká také agresivnější prostředí - okludovaný roztok. Také materiály, které za mechanického namáhání podlehly na povrchu mezikrystalové korozi, praskají.

Klasický příklad korozního praskání je tzv. louhová křehkost ocelí. Docházelo k ní v parních kotlích z uhlíkové oceli, pro které byla voda alkalizována k potlačení rovnoměrné koroze (pH nad 9). V místech nýtovaných spojů se hydroxid přehřátím zkoncentroval a tahově namáhané nýty praskly, což způsobilo výbuch kotle.

Dalším příkladem je tzv. sezónní praskání mosazi, které bylo popsáno Angličany v Indii v období monzunů a bylo údajně problémem již v napoleonských válkách. Mosazné nábojnice s velkým vnitřním pnutím exponované ve vlhké atmosféře za přítomnosti amoniakálních par (uvolňujících se při rozkladu organických zbytků) popraskaly v místě zalisování projektilu a došlo tak k znehodnocení munice. S tímto druhem poškození mosazi se dosud setkáváme a hlavní příčinou je vnitřní pnutí z tváření za studena (obr. 22a,b..). Ke koroznímu praskání mosazí dochází také za přítomnosti rtuťnatých solí.



Obr.22a,b. Korozní praskání mosazi v důsledku vnitřního pnutí

Ochrana před korozním praskáním spočívá ve snížení tahových napětí v materiálu i na konstrukci, v odstranění specifických složek z prostředí, nebo ve změně kovového materiálu. Účinná může být také elektrochemická ochrana a přidavek inhibitoru. U slitin mědi (čistá měď koroznímu praskání nepodléhá) spočívá ochrana proti praskání v odstranění vnitřního pnutí žíháním a v odstranění amonných iontů nebo amoniaku z prostředí.

3.7.2. Korozní únava.

Korozní únava je druh napadení, které vyžaduje spolupůsobení korozního prostředí a cyklického mechanického namáhání s tahovou složkou. Při cyklickém zatěžování dochází při zatížení nad mezí únavy k porušení celistvosti vznikem trhlin i bez korozního prostředí. Korozní únava se vyznačuje tím, že při cyklickém namáhání v agresivním prostředí neexistuje mez únavy, tj. největší opakovaná změna napětí, kterou materiál teoreticky vydrží pro nekonečný počet cyklů, aniž se poruší.

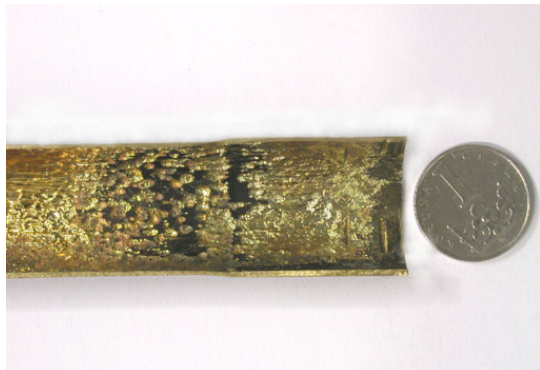
Trhlina je při korozní únavě transkystalická, má tupé čelo, šíří se diskontinuálně (důsledkem je vznik striačních pásů). Frekvence zatěžování má velký vliv na rychlost šíření trhliny, čím je nižší frekvence, tím je větší vzrůst délky trhliny na jeden cyklus. V trhlínách, které se rychle zavírají a otvírají se nestačí uplatnit korozní napadení a převažuje vliv mechanický. Korozně únavové porušení se projeví často již při relativně nízkém počtu cyklů zatěžování.

Trhlina se podobně jako u korozního praskání šíří z míst nehomogenit povrchu (vruby, vměstky, hranice zrn, extruze, intruze). Lom je pokryt korozními produkty. Ochrana před korozní únavou spočívá především v odstranění cyklické tahové složky, snížení amplitudy zatížení, ve výběru odolnějšího materiálu, ve snížení agresivity prostředí (inhibitory) a použití anorganických (kovových) povlaků.

3.8. Erozní koroze

Z různých druhů čistě mechanického opotřebení (abrazivní, adhezivní, erozní, kavitační) má v kombinaci s korozními účinky prostředí největší význam erozní koroze. Při styku rychle proudící kapaliny nebo plynu může docházet k čistě mechanickému poškozování kovového materiálu. Poškození se dále zvýší, pokud proudící médium bude obsahovat částice, v plynu pevné nebo kapalně, v kapalině pevné nebo plynové (bubliny). V elektrolyticky vodivém prostředí dochází ke zvýšení koroze kovových materiálů i za podmínek, kdy intenzita vlastního mechanického poškozování je velmi malá. Je to dáno tím, že většina kovů vděčí za svoji korozní odolnost pasivitě, tedy existenci povrchové vrstvy korozních produktů, která potlačuje anodické rozpouštění. Účinek rychle proudícího média může u solných pasivních vrstev spočívat pouze v intenzivním odstraňování povrchové vrstvy kapaliny, nasycené rozpuštěnými složkami vrstvy.

Podstatně větší korozně-erozní účinky proudícího média pozorujeme u turbulentního proudění než u laminárního. Při překročení určité rychlosti proudění začne rychle narůstat korozní rychlost. Například hraniční hodnota proudění, vyjádřená v lineární rychlosti proudící kapaliny, je u slitin mědi pouze 1 m.s^{-1} (obr. 23.).



Obr. 23. Erozní koroze mosazi v proudící vodě (vstup vody zleva)

Řada pasivovatelných kovů snáší ale vyšší rychlosti. Pokud je chceme používat v proudícím agresivním prostředí bez částic, pak by ale neměla rychlost překročit 5 m s^{-1} . Obsahuje-li kapalina částice, napadení se zvětší již při nízkých rychlostech proudění. Částice jsou ve velikostech desítek mikrometrů až milimetrů a proti tloušťce pasivní vrstvy jsou obrovské, tj. v místě nárazu zcela zničí pasivní vrstvu a vznikne povrch k novému zapasivování. Přestože je kov v daných podmínkách samopasivovatelný, obnovení pasivní vrstvy je v místě kolize spojeno s významným anodickým rozpouštěním kovu. Opakovaný erozní účinek částic tak nedovolí, aby se na povrchu kovu vytvořila dostatečně chránící vrstva, která bez erozního účinku zajišťuje přijatelnou korozní rychlost.

V souvislosti s erozní korozí je uváděna vibrační koroze. Dochází k ní v atmosférických podmínkách na povrchu kovu v místě styku kovových součástí, které se po sobě vzájemně pohybují s velmi malou amplitudou. K tomuto druhu koroze dochází i za podmínek nízké relativní vlhkosti atmosféry, kdy je korozní vliv atmosféry zanedbatelný. Opakované odstraňování velmi tenké oxidové vrstvy vede i k opakované reakci čistého povrchu kovu s kyslíkem a následným úbytkům materiálu, který je přeměněn na korozní produkty. Obvykle se to týká textilních nebo tiskařských strojů, ložisek a dalších strojních částí s vibracemi. Vibrační koroze je příklad chemické (neelektrochemické) koroze.

3.9 Poškození vodíkem

Významným poškozovacím dějem v průmyslových podmínkách je interakce kovového materiálu s vodíkem. Atomární vodík vzniká na povrchu kovu hlavně při katodické korozní reakci a malá velikost atomů vodíku, dovoluje jeho vstup do mřížky kovu. Vznik vodíku na povrchu kovu je také možný ve vodných elektrolytech za katodické polarizace povrchu oceli při elektrochemických technologiích (např. vylučování kovů), na katodicky chráněném povrchu oceli při velké polarizaci ze stanice katodické ochrany nebo na katodických místech vstupu bludných proudů.

Rekombinace difundujícího atomárního vodíku v místech poruch struktury ocelí má za následek vznik velkých vnitřních tlaků (desítky až stovky MPa), které bez přítomnosti dalšího napětíového pole vedou k tzv. vodíkovým puchýřům (obr. 24.).



Obr. 24a,b. Vodíkové puchýře

Vodík se zachytává v kovech na místech, která se označují jako „vodíkové pasti“ – mají charakter bodový, lineární, plošný nebo objemový – dislokace, vrstevné poruchy, hranice zrn, vměstky, dutiny (od plynu), trhliny. Ve struktuře korozivzdorných ocelí je proti uhlíkovým ocelím nevratné zachycování vodíku podstatně menší. Rozpustnost vodíku v kovu závisí i na

uspořádání mřížky – těsné uspořádání je náchylnější (feritická struktura), austenitická struktura je odolnější. Ztráta pevnosti kovových materiálů se projevuje vodíkovou křehkostí, která někdy bývá zaměňována za korozní praskání. Velký vliv na degradaci má vznik hydridů ve struktuře kovů jako je titan nebo tantal a atomární vodík je příčinou rozpadu těchto velmi korozně odolných kovů.

Negativní účinky vodíku na kovové materiály nepatří v pravém slova smyslu do korozních procesů, protože se na degradačním mechanismu přímo nepodílí elektrochemická nebo chemická reakce. Vlastní degradace je čistě mechanické podstaty, i když příčina vzniku atomárního vodíku je často chemické povahy.

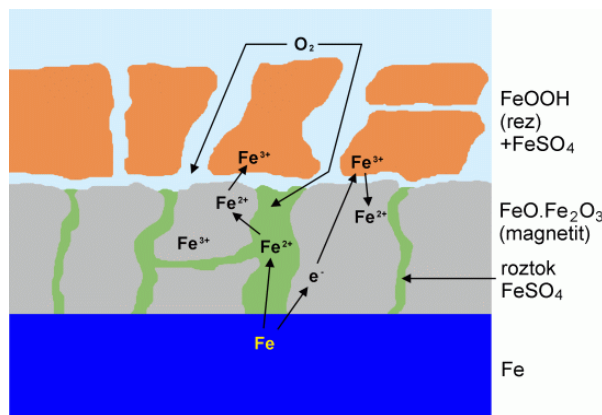
4. Korozní prostředí

4.1 Atmosféra

Atmosférická koroze je příčinou až 80 % všech ztrát způsobených korozí. Je to dáno tím, že působení atmosféry je vystaven celkově největší povrch kovových konstrukčních materiálů, ze kterých jsou zhotoveny stavební konstrukce, dopravní prostředky a mnoho dalších předmětů. Podobně jako koroze kovů v elektrolytech, má i atmosférická koroze za běžných teplot elektrochemický mechanismus. Protože interakce suchého vzduchu s kovy je bez opakovaného erozního účinku za běžných teplot zcela zanedbatelná, dochází k atmosférické korozi jen díky vlhkosti atmosféry. Při tzv. nadkritické vlhkosti vzduchu dochází již ke vzniku dostatečně tlustého filmu elektrolytu na povrchu kovu nutného pro průběh korozních reakcí. Takové podmínky jsou splněny, pokud relativní vlhkost vzduchu překročí hodnotu 60 až 80 % (odpovídá to 10 až 14 g H₂O.m⁻³ vzduchu při 20 °C). Při vlhkostech podkritických není korozní rychlost nulová, ale pro většinu technických aplikací kovů je zanedbatelná. Korozní působení atmosféry v dané územní lokalitě je dáno tzv. dobou ovlhčení povrchu kovu (doba, po kterou je vlhkost atmosféry nadkritická za teplot, kdy je povrchový elektrolyt kapalný). V našich podmínkách je doba ovlhčení 3200 až 4000 h za rok, což je přibližně jedna třetina až jedna polovina celkové doby. Nejagresivnější bývá elektrolyt vznikající při mlze. Agresivitu atmosféry ovlivňuje přítomnost řady látek, z nichž nejvýznamnější stimulatory koroze kovů jsou oxid siřičitý a chloridy. Oxid siřičitý je oxidován dalšími složkami atmosféry (ozonem, NO_x) na sírany, které stimulují aktivní rozpouštění železa.

V podmínkách vnitřní expozice (např. ve skladu, depozitáři, muzeu) přistupuje k látkám znečišťujícím atmosféru ještě sirovodík, kyselina mravenčí, octová, formaldehyd a další.

Základní katodickou reakcí při atmosférické korozi kovů je redukce kyslíku. Na katodické reakci se v případě železa také může podílet redukce rzi (FeOOH) na magnetit, který je následně oxidován vzdušným kyslíkem zpět na rez (obr. 25.).



Obr. 25. Elektrochemický mechanismus atmosférické koroze železa v atmosféře s oxidem siřičitým

Na povrchu běžných železných materiálů vzniká rez, pórovitý precipitát hydratovaných oxidů železa, který nemá významnější ochranný účinek a většinou vzhledově předmět znehodnocuje. Charakter rzi závisí na střídání period vysychání a ovlhčení. Pokud je železo vystaveno trvale vlhké atmosféře vznikají objemné korozní produkty (obr. 26a,b.).



Obr. 26a. Koroze ocelové konstrukce v betonových podstavcích sousedí Trig na Národním divadle v Praze



Obr. 26b. Objemné korozní produkty na hlavním nosníku kovových plastik Sloupu nejsvětější Trojice v Olomouci

Ochranný a dekorační účinek rzi je využíván jen u tzv. patinujících ocelí, což jsou nízkolegované uhlíkové oceli (desetiny % Cr, Ni, Cu), používané v atmosféře i bez povlaků, které mají sice korozní rychlost pouze čtvrtinovou až poloviční proti uhlíkovým ocelím, ale vrstva rzi je na nich přilnavá, vzniká rovnoměrně a má i rovnoměrné zbarvení.

Litina je na rozdíl od uhlíkové oceli často chráněna oxidy vzniklými při lití, korozní rychlosti se však od ní výrazně neliší. K ochraně litiny ve vnější atmosféře jsou také nutné nátěry. Vzhledem k větší tloušťce stěny výrobků (oproti ocelovým) je jen zdánlivě korozní rychlost litiny menší než oceli.

V případě mědi, zinku a olova se sírany nebo chloridy z atmosféry přemění na vrstvu tuhých korozních produktů (bazické sírany nebo chloridy), které mají ochranné účinky a navíc nemohou anionty opakovaně vstupovat do korozního mechanismu aktivního rozpouštění a tak stimulovat rozpouštění jako u železa.

Atmosférická koroze kovů je také ovlivňována obsahem dalších složek: prach usnadňuje kondenzaci, částice solí mohou být hygroskopické, mohou mít erozní účinky, vodivé částice mohou fungovat jako elektroda (oxidy železa, uhlík) a urychlovat korozi vznikem galvanických článků. Čpavek působí korozní praskání mosazi. Měď a stříbro jsou velmi citlivé na přítomnost sulfanu, který sice nevede k významnějšímu koroznímu napadení, ale vede ke ztrátě lesku.

Atmosférická koroze může také být urychlována mikroorganizmy a akumulací agresivních složek atmosféry v trvale vlhkých štěrbinách.

Ocel je nutno chránit organickými nátěry nebo pozinkováním. Úpravou konstrukce můžeme omezit zadržování vlhkosti (orientace profilů, odstranění tepelných mostů, štěrbin, zhotovení drenážních otvorů). Korozní ztráty způsobené atmosférickou korozi jsou z velké části spojeny s nátěrovými systémy, jejich nanášením a nutností jejich časté obnovy na ocelových konstrukcích a objektech. Častou příčinou selhání protikorozní ochrany povlaky je nanášení nátěrů na špatně upravený povrch.

Ochranné vrstvy na mědi (patiny) jsou při vnější expozici založeny na bazických síranech a chloridech. Nejčastěji se jedná o brochantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) či antlerit ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$) nebo u moře (para)atakamit ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$). Maximální korozní rychlost je cca $1 \mu\text{m}$ za rok. Širšímu užití v atmosférických podmínkách by měly bránit ekologické důvody (přenos Cu^{2+} do životního prostředí t.zv. run-off, který lze odhadnout v našich podmínkách na $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ za rok). Korozi měděných střech, fasád a svodů se tak dostávají do odtékající srážkové vody jednotky ppm mědi. Ve vnitřních atmosférických podmínkách se na mědi vytváří převážně vrstva oxidu měďného, která je na mědi při vnější expozici jen v prvních fázích.

Zinek se v atmosféře pokrývá ochrannou vrstvu, kterou tvoří bazický uhličitán a síran nebo chlorid (u moře). Zinek nesnáší trvalou vysokou relativní vlhkost vzduchu, vytváří se na něm pak vrstva, která je tvořena objemným hydroxidem zinečnatým a nemá dobré ochranné vlastnosti. Zinek proto není odolný v uzavřených vlhkých prostorech. Zinek se používá

zejména jako povlak na oceli, v pórech povlaku funguje jako obětovaná anoda a zároveň váže sírany, které pak nemohou proniknout k ocelovému podkladu. Průměrná korozní rychlost zinku je do 5 μm za rok. Tzv „titanzinek“ je prakticky čistý zinek s velmi malými obsahy Ti, Cu, které zajišťují dobré zpracovatelské vlastnosti, nikoli zvýšení korozní odolnosti. Ve vlhkém prostředí a zvláště v kontaktu s materiály uvolňujícími organické látky velmi rychle koroduje stejně jako běžný zinek (obr. 27.).



Obr. 27. Korozní poškození „titanzinkového“ plechu po dvou letech expozice v kontaktu s tepelnou izolací budovy

Samovolně vznikající ochranné vrstvy na hliníku jsou založeny na modifikacích Al_2O_3 , příp. i $\text{Al}(\text{OH})_3$. Hliník je náchylný na bodovou korozi za přítomnosti chloridů. Korozní rychlost je cca 0,1 až 1 μm za rok a v podmínkách běžné atmosféry bez chloridů je hliník zcela odolný. Korozivzdorné oceli, pokud nejsou vystaveny působení chloridů, také zcela odolávají.

Expoziční zkoušky atmosférické koroze kovových materiálů probíhají na mnoha stanicích po celém světě a výsledky se stávají, spolu s daty o znečištění atmosféry a meteorologickými údaji, podkladem pro empirické výpočetní vztahy a pro počítačové zpracování map korozní agresivity pro daná území.

Po spojení některých kovů vznikají makročlánky, a proto je třeba se vyhnout některým kombinacím. Přijatelné a nevhodné kombinace kovů jsou uvedeny v tabulce 2. Rovněž odplavování korozních produktů ušlechtlejšího kovu (hlavně mědi) na méně ušlechtilé kovy (zinek, hliník, ocel), i elektricky nespojené s mědí, vede k urychlení koroze.

V uzavřených prostorech (krytoklimatech) dochází také k atmosférické korozi a v tomto případě můžeme chránit kovy zvýšením teploty v daném prostoru (pokles relativní vlhkosti pod kritickou hodnotu) nebo odstraněním vody ze vzduchu (silikagel, odvlhčovače na principu kondenzace nebo vymražení na chladném povrchu). Pro uzavřené prostory (např. pro vnitřky obalu) jsou použitelné i vypařovací inhibitory. Pro dočasnou ochranu kovů při skladování jsou vhodné i konzervační prostředky s bariérovým a inhibičním účinkem.

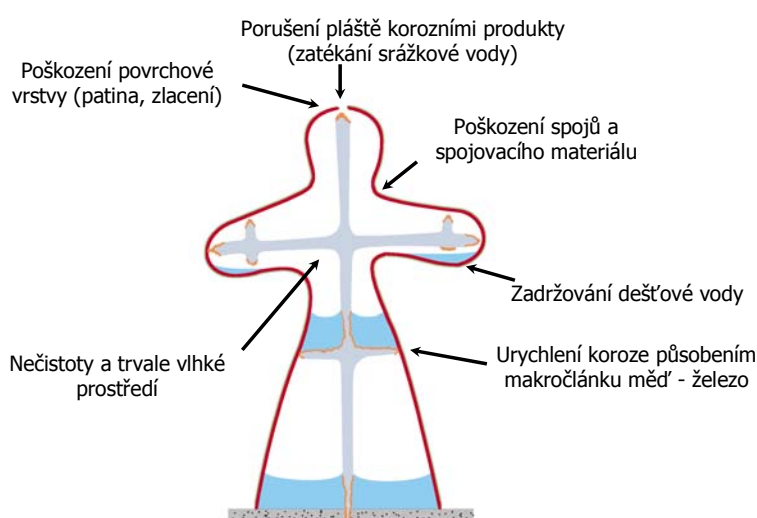
Tab. 2. Vliv spojení kovových materiálů na korozi v atmosférických podmínkách (svise jsou kovy spojením ovlivňované, vodorovně ovlivňující)

	Fe	Fe-Cr	Cu	Al	Zn	Pb, Sn	Au
uhl. ocel, litina (Fe)	+	0	-	-	+	0	0
korozivzd. oceli (Fe-Cr)	+	+	+	+	+	+	+
měď a slitiny (Cu)	+	+	+	+	+	+	0
hliník a slitiny (Al)	0	0	-	+	+	+	-
zinek a slitiny (Zn)	-	-	-	-	+	+	-
olovo, cín, pájky (Pb, Sn)	+	0	0	+	+	+	0
zlato (Au)	+	+	+	+	+	+	+

- + kombinaci kovů lze použít, korozní ovlivnění je zanedbatelné
- 0 kombinace kovů je přijatelná, koroze je spojením mírně zvýšena
- kombinace kovů je nevhodná, korozní ovlivnění je velké

4.1.1 Atmosférická koroze historických objektů

Vlivům vnější atmosféry jsou vystaveny také různé kovové památky. Jejich korozní degradace vede k postupnému znehodnocení, které vyžaduje nákladné restaurování. Havarijní stav měděných a bronzových soch je zapříčiněn hlavně korozí jejich železné nosné kostry, která způsobuje i mechanické poškození měděného nebo bronzového pláště. Konstrukční závady soch umožňují zatékání srážkové vody do vnitřku a naopak vytvářejí podmínky pro zadržování vody uvnitř (obr. 28.). Také dobrý elektrický a elektrolytický kontakt kostry a měděného pláště podporuje korozní poškození železných dílů (obr. 29.).



Obr. 28. Příčiny poškození měděných a bronzových plastik ve vnějších atmosférických podmínkách

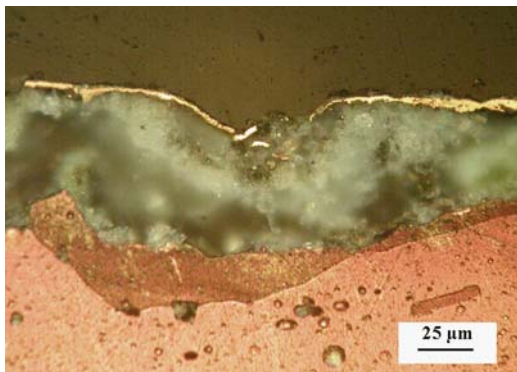


Obr. 29. Korozní poškození kostry měděné plastiky

Havarijní stav je často také způsoben špatnou údržbou památky a nekvalitními restaurátorskými zásahy. Nahradit poškozené železné díly novými z téhož materiálu znamená dojit časem ke stejným problémům. Silně poškozené železné díly je nutno nahradit materiálem, který by měl požadované mechanické vlastnosti, korozní odolnost, byl dostupný a zpracovatelný do požadovaného tvaru. Takovým materiálem jsou chromniklové korozivzdorné oceli. Tyto oceli také vyhovují při expozici v atmosférických podmínkách ve styku s mědí. Při restaurování kovových historických památek byla korozivzdorná ocel již úspěšně použita u řady objektů s měděným či bronzovým pláštěm (Socha Svobody v New Yorku, kovové plastiky na sloupu ve Vídni), v našich podmínkách pak u sochy Krále Jiřího v Poděbradech a na kovových plastikách sloupu Nejsvětější Trojice v Olomouci.

Také koroze mědi může vést k vzhledovému znehodnocení částí historického objektu, zvláště pokud je zlacený. Zelená patina je na povrchu mědi pokládána za žádoucí vzhledovou úpravu povrchu, kterou ale nelze v plné kvalitě dosáhnout uměle. Zelená patina se samovolně vyvine pouze na místech přístupných pro přímý dopad dešťových srážek a bývá často vzhledově poškozena korozními produkty železa z konstrukce objektu.

Zlato je na historických objektech nanášeno na měděný podklad ve formě vrstvy, která při vnějších atmosférických podmínkách nekoroduje. Dochází ale k mechanické degradaci zlaté vrstvy hlavně v důsledku koroze podloží mědi, počínající ve místech poruch vrstvy. Mezi zlatou vrstvou a měděným povrchem vzniká při vnější expozici různě silná vrstva korozních produktů mědi a zlatá vrstva ztrácí svoji původní přilnavost. (obr. 30.) Protože molární objem korozních produktů mědi je větší než u kovové mědi, je zlatý povlak korozními produkty také nadzvedáván. V místech dopadu srážek (déšť, kroupy) na povrch pak dochází k opakovanému mechanickému namáhání a odlupování zlaté vrstvy (obr. 31.). Důležitou roli zde hraje také erozní účinek větrem unášených prachových částic a mechanický účinek zmrzlé vody pod povlakem.



Obr. 30. Podkorodovaný zlatý povlak na mědi



Obr. 31 Opotřevení zlatého povlaku na měděné plastice exponované ve vnějších podmínkách

V souvislosti s korozní odolností železa je často v literatuře i mediích uváděn tzv. „nekorodující“ sloup v Dillí, přestože je jeho povrch zcela zřetelně pokryt korozními produkty železa. Tento sloup ze svárkového železa (délka 7,2 m, hmotnost asi 6 tun) je obdivuhodným dokladem vysoké technické dovednosti obyvatel Indie před 1600 lety. Ve své nadzemní části sloup koroduje pomalu hlavně proto, že klimatické podmínky čisté atmosféry v Dillí byly v minulosti a jsou i nyní nepříznivé pro dlouhodobější kondenzaci vzdušné vlhkosti. Velká tepelná kapacita sloupu, daná jeho hmotností, způsobuje, že ke korozi dochází zřídka i v době, kdy relativní vlhkost okolní atmosféry je více jak 70 %. Dnů s deštěm je v roce jen asi 10 %. V době deště sice dochází k ovlhčení sloupu, ale zároveň i k omytí jeho povrchu a tím i k odstranění případně přítomných stimulátorů koroze. Tenká vrstva korozních produktů, vzniklá v dobách, kdy agresivita atmosféry v Dillí byla nižší než nyní, chrání povrch spolehlivě i v současné době. Část sloupu pod zemí koroduje zcela zřetelně. Složení sloupu je známé a v důsledku použité technologie výroby (svárkové železo) velmi kolísá podle místa odběru vzorku. V určité míře přispívá ke zvýšení atmosférické korozní odolnosti sloupu také jeho složení (malý obsah síry, vyšší obsah fosforu). Struktura rzi je částečně podobná rzi vzniklé na patinující oceli. Podle některých pramenů je zvýšený obsah fosforu (desetiny hmot. %) vyvolán úmyslně při výrobě. Vzorky kovu, odebrané ze sloupu, nevykázaly při zkouškách v agresivnějších atmosférách žádnou významně lepší korozní odolnost proti běžným uhlíkovým ocelím. Z hlediska současného vědeckého poznání není se sloupem v Dillí spojena žádná korozní ani technologická záhada.

V souvislosti se zázračně vysokou korozní odolností se v některých pramenech uvádí i tzv. Der Eiserne Mann v Německu u Bonnu. Bližší prohlídka tohoto starého železného mezníku jasně ukazuje korozní poškození povrchu (obr. 32.) a to, že se jedná pouze o litinový polotovár, odlitek z místní produkce, použitý k vymezení území.



Obr. 32. Povrch litinového mezníku „Der Eiserne Mann“ u Bonnu

4.2. Vodná prostředí

4.2.1. Vody

Pod pojem voda ve smyslu korozního prostředí zahrnujeme nejen chemicky čistou vodu, ale především nejrůznější slabě koncentrované vodné roztoky s obsahem látek, které se do vody dostávají při jejím koloběhu v přírodě a v průmyslu. Přírodní vody působí nejen agresivně na vodní stavby a lodě, ale jejich agresivita se přenáší i na vody průmyslové, které jsou z nich získávány a také na vodu pitnou.

Přírodní vody lze rozdělit na vody sladké, mořské, minerální a na vody brakické (sladké vody znečištěné mořskou vodou). Působením zcela čisté vody bez kyslíku na kovový povrch dochází jen k zanedbatelné korozi. Za průběh korozních reakcí ve vodě jsou odpovědný hlavně příměsi, které vždy v různé míře voda v přírodních i provozních podmínkách obsahuje.

Agresivita vody je ovlivněna obsahem kyslíku, množstvím a typem rozpuštěných solí, přítomností organických látek a mikroorganismů, hodnotou pH, teplotou, rychlostí proudění a obsahem pevných částic.

Z plynů rozpuštěných ve vodě má největší vliv na korozi kyslík, což je dáno tím, že koroze ve vodách je většinou řízena rychlostí redukce kyslíku. Důležitá je i rovnoměrnost přístupu kyslíku k povrchu – není-li přístup rovnoměrný, vznikají články s diferenční aerací a následkem je lokální napadení pod objemnou vrstvou rzi (obr. 33.).

Kyslík není jen stimulátorem koroze, ale může podporovat i tvorbu ochranných vrstev a je-li jeho obsah ve vodě dostatečný, může korozi omezovat. Bohužel obsah kyslíku rozpuštěného v čisté vodě, která je ve styku s volnou atmosférou za pokojové teploty (až $10 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$), není pro pasivaci uhlíkové oceli dostatečný.



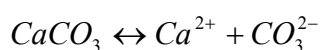
Obr. 33. Koroze uhlíkové oceli v pitné vodě

Důležitou složkou ovlivňující agresivitu vody je i oxid uhličitý. Působí pokles hodnoty pH a v kyselých vodách se pak mohou uplatňovat i jiné katodické reakce než je redukce kyslíku. Přítomností CO_2 je také negativně ovlivněn inhibiční účinek iontů Ca^{2+} a HCO_3^{2-} . Oxidem uhličitým je dán i pokles hodnoty pH vody, podobný účinek má i oxid siřičitý, rozpuštěný ve vodě ze znečištěné atmosféry. Sulfan a amoniak mohou být zase příčinou korozního praskání. Soli rozpuštěné ve vodě mění hydrolyzou hodnotu pH roztoku, zvyšují jeho vodivost, ovlivňují tvorbu vrstev na povrchu kovu a mohou být příčinou nerovnoměrných forem koroze. Vzhledem k tomu, že koncentrace solí ve vodě je s výjimkou mořské vody poměrně malá, je relativně nízká i elektrická vodivost vody. To má za následek i častý výskyt nerovnoměrného napadení.

Chloridy jsou přítomny téměř ve všech vodách a působí potíže u mnoha kovů. Obvyklá koncentrace chloridů ve vodách je, s výjimkou mořské a brakické vody, v mezích 15 až 200 mg Cl^- na litr. Vody mají hodnotu pH v intervalu 3 až 9, a proto na většině kovů vzniká vrstva nerozpustných korozních produktů. Právě kvalita této vrstvy určuje často korozní odolnost.

Z hlediska tvorby ochranné vrstvy jsou velmi významnou složkou vod ionty hydrogenuhlíčitanové, vápenaté a hořečnaté, které mají inhibiční účinek, daný schopností provzdušněné vody vytvářet ochranné vrstvy složené z oxidů kovů a uhličitanu vápenatého.

Ochranná vrstva blokuje především katodická místa, kde dochází k redukci kyslíku a vzniká jen v případě, že uhličitanové a vápenaté (hořečnaté) ionty jsou v roztoku v rovnováze s vyloučeným uhličitanem a volným oxidem uhličitým.



Pokud je rovnováha posunuta ve prospěch vzniku CaCO_3 , vznikají kaly a úsady, které netvoří ochranné vrstvy a vytvářejí se podmínky pro šterbinovou korozi a důlkovou korozi a činnost článků s diferenční aerací. Pokud je rovnováha posunuta ve prospěch vzniku

rozpustných složek, ochranná vrstva nevzniká a probíhá intenzivní koroze. K tomu, abychom určili, zda může ve vodě vznikat stabilní ochranná vrstva, která je v rovnováze s roztokem, nestačí údaj o hodnotě pH, ale je třeba používat kritérií, ve kterých vystupuje tzv. hodnota pH nasycení (pH_s), tj. hodnota pH roztoku, který je při tomtéž složení v rovnováze s uhlíčitánem vápenatým. Hodnota pH_s je dostupná jednak výpočtem nebo z tabelárních a analytických údajů, případně je možno ji zjistit experimentálně.

Ve vodách se často setkáváme i s korozními ději, které souvisejí s výskytem mikroorganismů. Vliv mikroorganismů je buď přímý tím, že odstíní určitou část povrchu a vytvoří podmínky pro vznik koncentračních článků, nebo nepřímý přes produkty metabolismu nebo rozkladu mikroorganismů. Vznikající látky se pak účastní korozního děje. Tak se např. uplatňují v neprovzdušněných vodách bakterie redukující sírany. Vznikají sulfidy kovů a současně dochází ke katodické reakci v anaerobním prostředí.

Vliv teploty se může na korozní děje projevovat nejen negativně urychlením elektrochemických reakcí (katodické i anodické), ale i pozitivně snížením rozpustnosti kyslíku i dalších plynů ve vodě. Teplota má také vliv na rovnováhu mezi rozpuštěnými látkami a vrstvami vzniklými na kovu.

Pro rozvody teplé užitkové vody ke spotřebě se pitná voda někdy upravuje přidavkem fosforečnanu sodnovápenatého.

Agresivita pitné vody je závislá na složení přírodní vody, ze které se upravena. Pitná voda by měla mít rovnovážné složení, obsah solí 250 a 350 mg.l^{-1} a obsah chloridů do 20 mg.l^{-1} . Pro pitnou vodu se používají zařízení zhotovená z uhlíkové oceli, pozinkované uhlíkové oceli, mosazi a mědi. K ochraně uhlíkové oceli se používají i organické povlaky (nátěry). V rozvodech pitné vody vznikají často objemné korozní produkty železa, pod kterými dochází k lokalizované korozi.

Je třeba si uvědomit, že v teplých vodách (užitkových, chladících) chrání zinkový povlak uhlíkovou ocel jen do 50 $^{\circ}\text{C}$, v teplejší vodě se stává ušlechtlejší než ocel a je nebezpečí vzniku makročlánku typu malá anoda (ocel v místě poruchy povlaku) – velká katoda (zinkový povlak).

Kombinace mědi a oceli na stejném vodním okruhu je rovněž nevhodná. Měď, která ve velmi malém množství přechází korozi do roztoku, při styku s ocelovým nebo hliníkovým povrchem cementuje za vzniku lokálních katod, a ty jsou za přístupu kyslíku příčinou místního napadení.

Agresivita přírodních vod je velmi rozdílná a závisí nejen na obsahu látek přirozeně přítomných ve vodě, ale i na stupni znečištění činností člověka. Proto je i korozní odolnost

stejného materiálu v různých lokalitách různá a na agresivitu vody lze usuzovat podle analytického rozboru.

Mořská voda je asi 3,5 % roztoku solí (hlavně chloridů), je slabě alkalická (pH 8) a má dobrou vodivost. Průmyslově se využívá v přímořských oblastech k chlazení, ale hlavní korozní problémy vznikají na lodích a vodních stavbách. I v mořské vodě je hlavním exponovaným kovovým materiálem uhlíková ocel, která se chrání nátěry nebo katodickou ochranou. Z kovových materiálů odolává velmi dobře nikl a jeho slitiny (Monel, Hastelloy) a titan. Korozní odolnost mědi a jejích slitin snižuje přístup kyslíku. Korozivzdorné oceli podléhají bodové a štěrbinové korozi i koroznímu praskání. Korozní problémy v brakických vodách jsou srovnatelné s problémy v mořské vodě.

4.2.2. Půdy

Do kontaktu s půdou přicházejí technická zařízení a výrobky z oceli (potrubí pro dopravu plynů, ropy, vody), litiny a ve výrazně menším objemu z korozivzdorných ocelí, mědi, olova, zinku a hliníku. S půdním prostředím jsou dlouhodobě v kontaktu také historické předměty, kterými se zabývá archeologie.

Technická úložná zařízení jsou před působením půdních elektrolytů převážně chráněna povlaky na bázi dehtu, asfaltu, smoly nebo dokonaleji polymerními povlaky (polyethylen, polypropylen apod.). Tato ochrana bývá ještě doplňována katodickou ochranou.

Pro agresivitu půdy je nejvýznamnější její typ a soudržnost, homogenita, vlhkost, chemické složení půdního elektrolytu (včetně plynů), pH a redox potenciál, tlumivá kapacita, kolísání spodní vody. Podle těchto kritérií lze na základě řady metodik odhadnout korozní agresivitu půdního prostředí.

Bez přítomnosti vlhkosti by korozní napadení kovových materiálů v půdě bylo zcela bezvýznamné. Pro průběh korozního děje v půdě je nezbytná přítomnost půdního elektrolytu, jehož složení závisí na řadě faktorů. Pro korozi je velmi důležitá schopnost půdy vodu zadržovat nebo propouštět. Půdy pro vodu propustné nejsou tak agresivní jako ty, které vodu vážou (jílovité). Při vysušování jílovitých půd dochází na povrchu ke vzniku rozměrných trhlin, kterými do půdy proniká vzduch a voda za srážek. V takových lokalitách mohou vznikat korozní články s rozdílným ovzdušněním (diferenční aerací).

Obsah plynů v půdním elektrolytu značně závisí na druhu půdy, hloubce, ročním období, množství atmosférických srážek, složení povrchových vod, činnosti mikroorganismů a na teplotě. Se zvětšující se hloubkou klesá koncentrace kyslíku, zvláště u jílovitých, močálovitých a bažinatých půd. Kyslík může vedle katodického působení napomáhat při

rozkladu organických látek, oxiduje sulfidy až na kyselinu sírovou. Oxid uhličitý má nepříznivý vliv na porušování samovolně vznikajících ochranných vrstev (tzv. vápenné rzi sestávající z hydratovaných oxidů železa a uhličitanu vápenatého). Koroze železa způsobená vodným roztokem oxidu uhličitého při hodnotě pH 4,5 až 5 je větší, než koroze způsobená vodným roztokem HCl, při stejné hodnotě pH. Vodné roztoky CO₂ stimulují také selektivní korozi šedé litiny – spongiózu. V hlubších vrstvách půdy je koncentrace CO₂ mnohem větší, než by odpovídalo složení atmosféry, což bývá způsobeno oxidací organických látek i činností mikroorganismů, které mohou za nepřístupu vzduchu rozkládat celulózu.

U většiny půd je hodnota pH v intervalu hodnot 5 až 9. Předělem je hodnota pH 6,5 pod níž je agresivita půdy vysoká, nad hodnotou pH 8,5 se půdy již považují pro ocel za neagresivní. Přítomnost rozpustných solí je z korozního hlediska vždy nežádoucí. Soli zvyšují vodivost a tak umožňují funkci makročlánků na povrchu kovu, zadržují vlhkost, mívají i aktivační účinky. V půdách se vyskytují ionty HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. Chloridy za přítomnosti Mg²⁺ snižují hodnoty pH. Podobný, ale méně výrazný vliv mají i sírany. Při koncentraci vyšší než 100 mg Cl⁻ na kg půdy se porušují původní ochranné oxidové vrstvy na oceli. Přítomnost SO₄²⁻ se negativně projevuje až při koncentracích nad 200 mg na kg půdy. Přítomnost S²⁻, HS⁻ vzhledem k výrazně stimulačním korozním účinkům je vždy nežádoucí.

K hodnocení agresivity půd se používá hodnota rezistivity. Při vysoké rezistivitě se půdy považují za málo agresivní. Půdní agresivita je zvyšována mikrobiální aktivitou, přítomností bludných proudů. Většina korozních poruch se projevuje v půdním prostředí důlkovým napadením. Rychlost důlkového korozního napadení může podle složení půdního elektrolytu dosahovat hodnot 0,2 až 0,6 mm za rok. Archeologické kovové nálezy jsou příkladem kombinované expozice v půdních podmínkách (v případě přímořských států i v podmínkách mořské vody) a expozice v atmosférických podmínkách. Tato kombinovaná expozice může vést ke korozním problémům po jejich vyzvednutí. Obvykle se pro tyto případy u slitin mědi používá termín „nemoc bronzů“. Jedná se o rozpad bronzových předmětů v důsledku přeměny nestabilního chloridu měďného, který vznikl při velmi dlouhé expozici v půdě na hranicích zrn, na objemnější bazické chloridy měďnaté. Tato objemová změna způsobí rozpad kovu, který znehodnocuje nálezy po jejich vystavení účinkům atmosféry s obsahem vlhkosti. Vysvětlení vzniku chloridu měďného ve struktuře kovu při velmi dlouhé půdní expozici není zatím jednoznačné. Mechanismus vzniku této „vnitřní koroze“ na hranicích zrn může souviset i s křehkostí stříbrných archeologických nálezů.

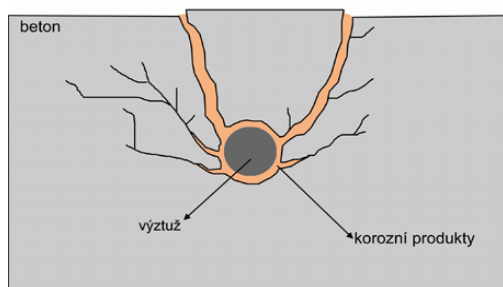
4.2.3. Beton

Železo, obvykle uhlíková ocel, je v čerstvém betonu pasivní, neboť zásoba volného hydroxidu vápenatého vytváří po průniku vody do betonu pórový roztok, který má hodnotu pH 12,5 až 13,5 (v závislosti na obsahu alkalických kovů v cementu). Tato alkalita zaručuje samovolnou pasivaci oceli a velmi malé korozní rychlosti. Oxidační schopnost pórového roztoku je dána přístupem kyslíku z atmosféry. Korozní agresivita pórového roztoku v betonu je závislá především na přístupu oxidu uhličitého a chloridů k ocelové výztuži. Při průniku oxidu uhličitého z atmosféry do vlhkého betonu dochází k reakci s volným hydroxidem vápenatým a jeho přeměně na uhličitán vápenatý (karbonatace betonu), což je spojeno s poklesem hodnoty pH pórového roztoku.

Pokud karbonatační fronta dorazí přes krycí vrstvu betonu (20 až 30 mm) k výztuži, dochází k aktivaci oceli a významnému zvýšení korozní rychlosti. Rychlost postupu karbonatační fronty je závislá na kvalitě cementu i betonu a vlhkosti betonu (přibližně desetiny mm za rok). Pokles hodnoty pH betonu může být urychlen také vlivem kyselých dešťů.

Pokud do betonu (i nezkarbonatovaného) proniknou chloridy, pak také dojde k aktivaci železa, aniž by to bylo nutně spojeno s poklesem pH pórového roztoku. Kritická koncentrace chloridů v betonu je uváděna přibližně 0,2 hmotn. % na cement) a rychlost jejich průniku vlhkým betonem je řádově v jednotkách mm za rok.

Pokud je železo v pasivním stavu, pak korozní rychlost je méně než 0,1 μm za rok a koroze je rovnoměrná. V aktivním stavu je korozní rychlost více než 10 μm za rok - aktivace je lokální. Korozní poškození bývá nerovnoměrné vlivem článků s diferenční aerací. Důsledkem korozního napadení železa ve vlhkém betonu je vznik objemných korozních produktů (2 až 3 krát objemnějších než původní kov), které způsobí vznik trhlin v betonu (obr. 34., 35.).



Obr. 34. Praskání krycí vrstvy betonu vlivem objemných korozních produktů železa



Obr. 35. Betonové zábradlí, popraskané po aktivaci ocelové výztuže v důsledku karbonatace betonu

Pro prodloužení doby do aktivace ocelové výztuže, je třeba používat co nejkvalitnější beton (vodní součinitel voda:cement pod 0,5; dostatečný obsah kvalitního cementu; složky pro přípravu betonu bez chloridů). Základními způsoby protikoroze ochrany železa v betonu jsou omezení vstupu vlhkosti a stimulantů koroze (Cl^- , H^+ , O_2) do betonu a použití korozivzdorných ocelí jako materiál výztuží.

1. Protikoroze ochrana

Existuje pět základních skupin protikoroze opatření, jimiž je možné korozní poškození snížit:

- o volba materiálu (kovový, anorganický nekovový, polymerní),
- o úprava korozního prostředí (úprava fyzikálních parametrů, destimulace, inhibice),
- o elektrochemická ochrana (katodická a anodická ochrana, elektrické drenáže),
- o povlaky a úprava povrchu (organické, kovové, anorganické nekovové),
- o konstrukční řešení.

Volba způsobu ochrany nebo častěji jejich kombinace, bývá závislá na mnoha okolnostech. Vždy je ale třeba zvolit materiál a konstrukční řešení a velmi často i zvolit vhodný typ povlaku. Elektrochemická ochrana a úpravy prostředí již patří mezi doplňkové resp. specializované protikoroze postupy. Mezi způsoby protikoroze ochrany také můžeme zařadit získávání korozních informací (literární údaje, korozní zkoušky, korozní monitoring).

5.1 Volba materiálu

Výběr vhodného materiálu je velmi důležitý způsob protikoroze ochrany. Jeho cílem je většinou náhrada uhlíkové oceli, která splňuje v mnoha případech primární užitné vlastnosti, často však nikoli korozní odolnost. Nejdůležitějším kovovým materiálem, který byl vyvinut pro protikoroze ochranu, jsou korozivzdorné oceli. Jedná se o skupinu slitin železa s obsahem chromu (>12 hmotn. %) a řady dalších prvků (Ni, Mo, Ti, Cu, N). Z korozního hlediska jsou v principu tři skupiny korozivzdorných ocelí – chromové (feritické a martenzitické), chromniklové austenitické a dvoufázové (duplexní). Nejčastěji užívaným typem jsou austenitické oceli typu FeCr18Ni10 (70 % celé produkce korozivzdorných ocelí). V případě, že korozivzdorné oceli jsou vysokolegované chromem a molybdenem, jsou označovány jako superaustenitické, superduplexní, nebo superferitické. Ještě větší korozní odolnost vykazují niklové slitiny s chromem. Největší korozní odolnost v mnoha prostředích mají titan a jeho slitiny nebo tantal.

Použití mědi a jejích slitin, olova, zinku, hliníku je v protikorozi ochraně také velmi významné, ale není tak univerzální a je vázáno na specifické podmínky.

5.2 Povlaky

Nejrozšířenějším způsobem protikorozi ochrany je aplikace povlaků na základní kovový materiál, který není dostatečně odolný v daném prostředí. Nejčastěji povlakovaným kovovým materiálem jsou uhlíkové oceli. Základní ochranný mechanismus povlaků je vytvoření bariéry mezi chráněným kovem a korozním prostředím. Pro některé typy povlaků k tomu přistupuje také mechanismus inhibiční, destimulační, případně i elektrochemický. Ochranné vlastnosti vzniklého povlaku závisí na jeho odolnosti v prostředí, jeho pórovitosti, prostupnosti pro složky korozního prostředí a přilnavosti k podkladu.

Nejčastěji používaným typem jsou organické povlaky, které vznikly aplikací nátěrových hmot. Protikorozi ochranná funkce povlaku je závislá nejen na kvalitě nátěrové hmoty, ale je velmi citlivá i na kvalitu předpravy povrchu před nanesením povlaku. Bariérový účinek nátěrového systému lze dále zvýšit nanášením nátěru v několika vrstvách nebo přítomností inertních částic (skleněné nebo slídové vločky) v nátěrové hmotě. Významný protikorozi účinek mají základní nátěrové hmoty s obsahem zinku. Částice zinku v nátěrové hmotě také zvyšují bariérový účinek, ale mimo to působí ve vrstvě nátěru destimulačně, neboť vlastní korozi spotřebovávají pronikající stimulatory železa (kyslík, sírany). Elektrochemický účinek zinku jako obětované anody v nátěrové hmotě se může projevit pouze krátkodobě a to jen na mechanicky poškozeném místě, kde omezuje podkorodování nátěru.

Dlouhou dobu byly pro nátěrové hmoty jako inhibitory užívány sloučeniny olova, zvláště suřík, směsný oxid olova složený $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ a chromanové pigmenty. Za tyto ekologicky závadné pigmenty byly navrženy různé náhrady s dosud ne zcela srovnatelnými účinky při aplikaci na částečně zkorodovaný povrch.

Také kovový povlak, vyrobený bez poruch, má základní ochranný účinek bariérový. Existence poruchy v povlaku a expozice tohoto místa koroznímu prostředí umožňuje uplatnění rozdílné elektrochemické povahy obou materiálů. Pokud povlakovaný kov je vzhledem k povlaku katodou, dochází ke korozi povlaku a ochraně základního kovu (povlak je obětovanou anodou). Přítomnost pórů v povlacích tohoto typu neovlivňuje v určitých mezích jeho životnost. Je-li základní kov anodou vzhledem k povlaku, je ochranná funkce tohoto povlaku pouze bariérová. Pokud je v povlaku vada, ustaví se po expozici koroznímu prostředí článek v němž anodou (tj. korodujícím místem) je odhalený základní kov a katodou povrch povlaku. Koroze základního kovu je pak v tomto místě intenzivní. Dosažení

bezporuchových povlaků je velmi obtížné, proto se vytvářejí systémy s několika vrstvami povlakových kovů. Nejčastěji užívanými kovy, které tvoří povlaky určené pro protikorozi ochranu jsou zinek, hliník, slitiny Zn-Al, cín, Cu-Ni-Cr, olovo, drahé kovy.

Tzv. konverzní povlaky vznikají při chemických úpravách povrchu, které vedou ke vzniku málo rozpustných produktů s obsahem podkladového kovu. Příkladem konverzních povlaků jsou vrstvy vzniklé fosfatizací, chromátováním, eloxováním nebo černěním. Do této skupiny patří také povlaky vzniklé pasivací kovu v pasivačních roztocích, nikoli ve vlastním korozním prostředí.

Z anorganických nekovových povlaků mají velký protikorozi účinek smalty a povlaky na základě cementového tmelu, z organických povlaků pak polymerní (např. pryžové) vrstvy.

5.3. Protikorozi ochrana úpravou prostředí

Agresivitu korozního prostředí lze snížit třemi základními vzájemně kombinovatelnými a souvisejícími způsoby: úpravou fyzikálních parametrů prostředí, odstraněním složek, které jsou hlavní příčinou korozního napadení (destimulací) a přidávkem látek, které brzdí korozní proces (inhibicí).

5.3.1. Úprava fyzikálních parametrů prostředí

Do této skupiny opatření spadá především změna teploty a rychlosti pohybu korozního prostředí. Snížením teploty lze většinou dosáhnout pokles korozní agresivity. K dvojnásobnému snížení koroze dochází při snížení teploty o 10 až 30 K. V případech, kdy snížením teploty zajistíme podmínky pro samovolnou pasivaci, je pokles korozní rychlosti ještě podstatně výraznější.

Snížení teploty nevede ve všech případech ke snížení korozní rychlosti. Např. u otevřených systémů může vést zvyšování teploty ke snížení rozpustnosti kyslíku a k poklesu korozní rychlosti oceli ve vodě. Zvýšení teploty působí příznivě při snižování účinků atmosférické koroze v uzavřených prostorech, neboť při zachování obsahu vody ve vzduchu může klesnout relativní vlhkost až pod kritickou úroveň (RV 70 %).

Snížení rychlosti proudění korozního prostředí se příznivě projeví v případech, kdy dojde buď k omezení korozně-erozního napadení nebo omezení transportu agresivní složky k povrchu kovu. Příznivý vliv má pokles rychlosti proudění také v případech, kdy je ochranná vrstva částečně rozpustná v korozním prostředí.

Zvýšení rychlosti proudění je naopak příznivé, zajišťuje-li přísun pasivátoru (oxidovadla - redukovatelné složky prostředí) tak, aby jeho koncentrace u povrchu překročila mez potřebnou k pasivaci.

Tlak má obvykle na korozní procesy jen malý nebo nepřímý vliv.

5.3.2. Destimulace

Destimulace je použitelná v případech, kdy agresivní složka korozního prostředí není z hlediska složení prostředí nutná a její odstranění nevyžaduje neúměrně vysoké náklady. Destimulace je tedy využitelná většinou v případech, kdy je agresivní složky v prostředí relativně málo. Nejběžnějším případem destimulace je odstranění kyslíku z prostředí, ve kterém je korozní proces řízen rychlostí redukce kyslíku. Také alkalizace kyselých vod nebo odstranění chloridů z prostředí, které je v kontaktu s povrchem kovu, je destimulace.

Protože základním požadavkem pro průběh korozního procesu je přítomnost vodného elektrolytu, vede odstranění vlhkosti z organických kapalin, nasákavých materiálů nebo z atmosféry v uzavřených prostorech také k výraznému omezení koroze.

Rovněž odstranění pevných částic jak z vodných elektrolytů, tak ze vzduchu omezuje napadení, které je vázáno na tvorbu úsad i na korozně-erozní účinky prostředí.

V některých případech lze výrazně omezit korozní proces malou změnou koncentrace nezbytně nutné složky, která je příčinou korozního napadení. Ovlivnění je také možné změnou poměru koncentrací složek s inhibičním a stimulačním účinkem. Většinou se jedná o případy, kdy touto úpravou zajišťujeme podmínky pro samovolnou pasivaci kovu nebo pro existenci stabilní pasivní vrstvy.

5.3.3. Inhibice

Inhibitor je chemická látka, jejíž přítomnost v korozním prostředí ve vhodné (obvykle malé) koncentraci snižuje výrazně korozní rychlost, aniž podstatně mění koncentraci kterékoli agresivní složky (stimulátoru koroze). Účinná koncentrace těchto látek se obvykle pohybuje v mezích od 0,1 do 10 g.l⁻¹.

Mechanismus inhibice je založen buď na blokování dílčího anodického či katodického děje, nebo spočívá v současném ovlivnění obou. Přestože je mechanismus inhibičního působení různých chemických látek již dostatečně teoreticky vysvětlen, byla většina inhibitorů zjištěna empiricky. Inhibiční účinek řady látek spočívá v zajištění podmínek pro pasivaci kovu. Tyto látky lze rozdělit do tří skupin:

1. oxidační látky, které svojí redukcí zvyšují rychlost katodického děje,

2. látky brzdící anodický proces,
3. látky umožňující snadnější redukci složek prostředí.

Do první skupiny patří kovové kationy vyšších mocností (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ce^{4+}) a pro kyselá prostředí oxoanionty (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , MoO_4^{2-} a další), dusitany a dusičnany. Působení těchto látek lze vysvětlovat zesílením dílčího katodického děje a jeho posunutím do potenciálové oblasti pasivity chráněného kovu. Podobně lze vysvětlit i inhibiční účinek úmyslně přidávaného kyslíku. Pokud je koncentrace látek s pasivačním účinkem příliš malá, může to vést k místní aktivaci pasivního kovu (následkem je nerovnoměrná koroze) nebo ke zvýšení koroze aktivně korodujícího pasivovatelného kovu, pro jehož pasivaci nebylo inhibitoru dostatek. Tyto inhibitory patří pro pasivovatelné kovy do skupiny tzv. nebezpečných inhibitorů a pro nepasivovatelné kovy jsou to stimulanty koroze.

Do druhé skupiny patří fosforečnany a benzoany, pro neutrální prostředí i chromany a další anionty včetně křemičitanů. Přídavek těchto tzv. anodických inhibitorů má vliv hlavně na průběh potenciálové závislosti dílčího anodického děje. Působením anodických inhibitorů dochází často i k alkalizaci korozního prostředí.

U některých anodických inhibitorů, určených pro prostředí vod, jako jsou hydrogenfosforečnany (HPO_4^{2-}) nebo křemičitany (SiO_3^{3-}) je inhibiční účinek založen na spolupůsobení látek rozpuštěných ve vodě (Ca^{2+} , HCO_3^-), tj. na tvorbě ochranných vrstev, jejichž součástí je uhličitan vápenatý. U dalších anodických inhibitorů, jako jsou benzoany, je významné spolupůsobení kyslíku.

Do třetí skupiny látek patří kationty ušlechtilých kovů, které po přidání do prostředí ovlivňují katodický děj nejen tím, že se na povrchu kovu redukují, ale hlavně na místech jejich vyloučení usnadňují redukci složek prostředí snížením přepětí katodické reakce. Tak lze usnadnit pasivaci korozivzdorných ocelí nebo titanu v kyselém prostředí přídavkem iontů Pt^{4+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} . Přídavek těchto látek v nedostatečném množství má nepříznivý účinek. U hliníku je účinek vždy negativní, tak jako pro kovy v daných podmínkách nepasivovatelné.

Pro nepasivovatelné kovy je potřebné, aby inhibitor buď přímo působil snížením rychlosti anodického děje podobně jako u pasivovatelného kovu, nebo brzdil děj katodický (narozdíl od působení na pasivovatelný kov). Účinek čistě anodických inhibitorů je ale většinou spojen s pasivovatelnými kovy.

Účinek katodických inhibitorů, jako jsou ionty As^{3+} nebo Sb^{3+} na kovy korodující v aktivním stavu spočívá ve vyloučení (cementaci) kovového arsenu resp. antimonu na katodických místech a ve výrazném zvýšení přepětí vylučování vodíku. Působení iontů Ca^{2+} a Zn^{2+} je v

tvorbě směsných hydroxidů a korodujícím kovem, které pak blokují katodická místa. Podobně blokují katodický proces i polyfosfáty, které tvoří ve vodách s určitou tvrdostí velké kationty $(\text{Na}_5\text{CaP}_6\text{O}_{18})_n^{n+}$ s následným vznikem nerozpustných sloučenin na katodických místech.

Především pro inhibici koroze v kyselých prostředích, např. při moření kovů nebo odstraňování korozních produktů, je určena řada organických látek s inhibičním účinkem. Tyto látky působí tím, že se adsorbují na povrchu kovu a blokují jak katodický, tak anodický proces. Tyto tzv. adsorpční inhibitory jsou většinou látky obsahující aktivní skupinu s dusíkem, sírou a kyslíkem (aminy, merkaptany a řada dalších).

Z praktického hlediska je účelné užívat směsi inhibitorů už proto, že kovová zařízení se obvykle skládají z různých kovů a univerzálně působící jednosložkový inhibitor neexistuje. Mimo to je účinnost inhibitorů ve směsi často významně posílena a dochází k tzv. synergickému efektu. Směsi inhibitorů také dovolují bez nebezpečí využívat dobrých vlastností tzv. nebezpečných inhibitorů.

Před atmosférickou korozi chrání tzv. vypařovací inhibitory, tj. látky s inhibičním účinkem a vysokou tenzí par (aminy, organické dusitany), kterými je upraven vzduch nebo jsou jimi napuštěny obalové materiály. K ochraně kovových výrobků jsou určeny také inhibitory rozpustné v olejích. Také organické povlaky, určené k dočasné ochraně, obsahují často látky s inhibičním účinkem. Inhibitory koroze kovů jsou také v některých nátěrových hmotách.

5.5. Elektrochemické ochrany

Elektrochemická protikorozi ochrana je založena na účinku stejnosměrného proudu procházejícího chráněným kovovým povrchem, který vede ke snížení korozní rychlosti. Při průchodu stejnosměrného proudu dochází nejen ke změně elektrodového potenciálu kovu, ale může docházet i ke změnám složení korozního prostředí, přiléhajícího k chráněnému povrchu. Pokud jsou změny složení prostředí u povrchu zanedbatelné, pak se v případě katodické ochrany (chráněný objekt je katodou) jedná o potlačení anodického rozpouštění kovu aktivitě. V případě katodické ochrany ale často dochází vlivem polarizace k alkalizaci (převládající reakcí je redukce kyslíku) a k vytvoření podmínek pro stabilitu pasivního stavu oceli (tzv. katodická pasivace). Katodická ochrana v oblasti stabilní pasivity se také využívá k potlačení velké oxidační schopnosti prostředí, která vede u legovaných ocelí k bodové korozi. Katodickou polarizaci lze také využít pro potlačení agresivity pórovitých materiálů jako je zkarbonatovaný nebo chloridy znečištěný beton (realkalizace, extrakce chloridů). Účinky stejnosměrného proudu na korozní odolnost kovů mohou mít ale také negativní vliv. To pozorujeme v případě tzv. bludných proudů, které vedou k nežádoucí polarizaci povrchu,

který je v kontaktu s elektrolyticky vodivým prostředím. Opatření, omezující negativní účinek bludných proudů, lze také zařadit do elektrochemické protikorozní ochrany.

Katodická ochrana je většinou doplňkový způsob ochrany povrchu oceli pokryté elektricky nevodivými povlaky ve vodném prostředí (půdní elektrolyt, průmyslové a přírodní vody). V některých podmínkách, jako v mořské vodě, lze použít katodickou ochranu i na povrchy bez povlaku.

Katodickou polarizaci chráněného povrchu lze vyvolat dvěma různými způsoby. Spojením s kovem, který má v daném prostředí samovolně negativnější korozní potenciál než je požadovaný ochranný potenciál chráněného kovu – obětovanou anodou nebo spojením chráněného kovu se záporným pólem zdroje stejnosměrného proudu (vnějším zdrojem ss. proudu). V případě obětované anody se jedná o využití účinků galvanického článku. V těchto podmínkách je pro ochranu oceli možno použít hořčík, zinek a hliník. Vzhledem k lokalizovanému účinku jsou obětované anody obvykle umístovány v těsné blízkosti chráněného povrchu. Základní anodickou reakcí na obětované anodě je její oxidace, převládající katodickou reakcí na chráněném povrchu je v neutrálním vodném elektrolytu redukce kyslíku.

Častěji se dosahuje katodické ochrany proudem z vnějšího zdroje proudu. Tento způsob dovoluje překonat větší ohmické odpory a chránit rozsáhlé objekty s malým počtem anod. V tomto případě je ale nutno, aby provoz ochrany nevedl k rychlému znehodnocení anody její korozí. Proto je vhodné používat anodové materiály, které jsou elektronově vodivé a odolávají anodickému rozpouštění - hlavní anodickou reakcí je pak vylučování kyslíku resp. chloru (v prostředí s chloridy). Problém velkého proudového pole u povrchu anody je řešen zásypem s dobrou elektrolytickou vodivostí a schopností zásypu zadržovat vodný elektrolyt. Ochranné proudové hustoty pro ocel v půdě jsou v místech bez povlaku asi $0,1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

O použití katodické ochrany rozhoduje agresivita půdy. Pokud je rezistivita půdy větší než $250 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$, pak postačuje protikorozní ochrana vhodným povlakem, pokud je hodnota odporu půdy menší než $50 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$, pak je vhodné použít katodickou ochranu v kombinaci s povlakem. Katodická ochrana vnějším zdrojem proudu vytváří v půdě proudové pole, které může negativně ovlivnit kovové objekty, které nejsou přímo napojeny na systém katodické ochrany. Interference se systémem katodické ochrany je častou příčinou bludných proudů v půdním prostředí.

Příčinou bludných proudů v půdě mohou být také stejnosměrné dopravní systémy (železnice, tramvaje, metro), elektrochemické technologie (např. galvanizovny), telurické proudy (proudy v zemské kůře vznikající vlivem indukce z magnetické rezonance mezi ionosférou a zemí).

Bludné proudy lze omezit opatřením na jejich zdroji, zlepšením kvality povlaku kovového zařízení, elektrickým spojením zdroje bludného proudu s ohroženým zařízením (přímá nebo polarizovaná drenáž, saturáž), řízenou stanicí katodické ochrany.

V případě anodické ochrany (chráněný objekt je anodou) se jedná o průchodem stejnosměrného proudu vyvolaný posun potenciálu povrchu kovu do stabilní pasivní oblasti. Ochranný potenciál je vybrán tak, aby plošná koroze byla malá a nedocházelo k nerovnoměrným formám koroze. Chráněný objekt je při anodické ochraně připojen na kladný pól zdroje stejnosměrného proudu. Jedná se o primární protikorozi opatření jen v silně agresivních průmyslových elektrolytech, jako je např. kyselina sírová. V atmosféře, vodách, betonu a půdách není anodická ochrana možná.

5.5. Konstrukční úpravy

Konstrukce předmětu, který je vystaven působení agresivního prostředí, by měla respektovat požadavky účinné protikorozi ochrany. To často vyvolává nutnost některých úprav konstrukce, jako je změna rozměrů či tvaru předmětů nebo i postupů při strojírenských operacích ve výrobě atd.

Konstrukční úpravy ovlivňují korozní odolnost zařízení tím, že mohou působit změny vlastností materiálu, ovlivňovat kvalitu nebo účinnost protikorozi ochrany a mít i nepřímý vliv na agresivitu korozního prostředí i na dobu, po kterou je povrch ve styku s elektrolytem.

Také materiálové řešení je konstrukčním opatřením. Strojírenské operace, jako je svařování, pájení, tváření a obrábění, mohou výrazně snížit odolnost proti korozi i u materiálu, který by mohl být sám o sobě dostatečně korozně odolný.

Svarové spoje mohou být také příčinou vzniku makrochlánku a štěrbin a jejich kvalita rozhoduje i o kvalitě povlaku, který bude na kovový povrch nanesen. Korozní problémy, které vyplývají z kvality svarů, lze řešit volbou vhodné kombinace základního a svarového kovu, technologie svařování a konstrukce spoje.

Při výrobě zařízení se svarovými spoji, při tváření za studena nebo na obráběných plochách vzniká v kovu vnitřní pnutí, které může být příčinou korozního praskání. Vnitřní pnutí lze odstranit tepelným zpracováním, případně i vibracemi.

Obrábění má vliv i na drsnost povrchu a protože korozní odolnost hladkých povrchů je většinou vyšší, je vhodné používat ty technologie, které vytvářejí povrch s nejmenší drsností.

Pro povlaky je obecným požadavkem, aby chráněný povrch byl pokud možno jednoduchý a jeho tvar i rozměry umožňovaly nanesení rovnoměrné vrstvy ve všech částech. Požadavky na stav povrchu jsou dány i typem povlaku. Většinou je vyžadován čistý, rovnoměrně

opracovaný povrch bez mastnot a vlhkosti. Pod povlaky je třeba dávat přednost spojům svarovým nebo pájeným před spoji šroubovými, nýtovými nebo lemovými. Svarové spoje mají být homogenní a vybroušené. Vhodné je, když na povrchu určeném k nanesení povlaku jsou hrany a rohy zaobleny, aby bylo možno i na tato místa nanést povlak rovnoměrně.

Konstrukce musí dovolovat údržbu těch povlaků, jejichž životnost je kratší než životnost výrobku. Týká se to hlavně nátěrů. Celý exponovaný povrch musí být dostatečně přístupný jak pro předúpravu, tak pro opětovné nanesení povlaku.

Omezení doby styku povrchu s korozním prostředím spočívá ve využívání zařízení, které buď nezadržuje korozní prostředí nebo dovolují úplné vyprázdnění. V atmosféře se jedná o používání jednoduchých konstrukcí, ve kterých jsou profily a jejich spoje uspořádány tak, aby nedocházelo k zadržování vlhkosti.

Nehomogenity na exponovaném povrchu mohou mít původ také ve spojení různě odolných kovů, jako je to při kombinaci zinkovaného spojovacího materiálu s nezinkovaným. Heterogenitou na chráněném povrchu jsou velmi často štěrbiny, ať už na spojích nebo pod úsadami či korozními produkty, případně i pod porušeným povlakem nebo na styku s navlhklým pórovitým materiálem. Ve štěrbině může vedle zadržování vlhkosti docházet i k zakoncentrování agresivních složek prostředí a vytváří se zde místo s vysokou rychlostí koroze.

5.6. Korozní informatika, zkoušky a monitoring

Základní informace o korozní odolnosti získáváme v korozních sbornících, které vznikly buď generalizací údajů z výsledků zkoušek a z literatury, nebo kompilací literárních údajů. Prvý způsob většinou nezahrnuje údaje o směsích různých chemických látek, druhý může někdy být zdrojem i rozporných údajů.

Přestože víme stále více o zákonitostech, které řídí korozní procesy a jsme schopni v určité míře předpovědět chování materiálů v korozním prostředí, je stále třeba většinu nových informací o korozní odolnosti získávat experimentálně.

Příčina je ve složitosti korozního procesu a jeho možném ovlivnění celou řadou, pro daný případ, specifických faktorů. Experimentální činnost, vedoucí k získávání informací o korozi, ať už v laboratorních nebo provozních podmínkách, lze shrnout pod pojem korozní zkoušky. Tak jako neexistuje univerzální postup předpovědi korozní odolnosti bez zkoušení, tak také neexistuje univerzální korozní zkouška. Druh korozní zkoušky je vždy vázán na důvody, které nás vedou k jejímu uskutečnění, na typ korozního systému (materiál/ výrobek/prostředí) a na

druh koroze, který je příčinou možného nebo skutečného selhání. Mnoho postupů korozních zkoušek je normováno.

Principy korozních zkoušek jsou založeny na hodnocení vzhledových, rozměrových a hmotnostních změn, na metalografickém hodnocení, nebo na změnách mechanických vlastností kovového materiálu. Také jsou analyzovány korozní produkty a sledovány změny ve složení korozního prostředí. Významná část elektrochemických metodik korozních zkoušek je založena na sledování závislosti korozního potenciálu a proudu, který prochází kovovým povrchem a na jejich časových závislostech. Při korozních zkouškách jsou také využívány fyzikální metody jako jsou odporová, indukční, akustická, radiační, magnetická a termografická měření atd.

Korozní monitoring je založen na technikách, které dovolují získat informaci o korozní rychlosti relativně rychle, pokud možno průběžně. Lze toho dosáhnout instalací odporových nebo elektrochemických čidel. Rychlou odezvu na intenzifikaci koroze potřebujeme pro operativní zásah, který buď upraví podmínky v prostředí nebo parametry protikorozní ochrany tak, aby došlo k snížení koroze na přijatelnou úroveň. Lze tak zabránit náhlému selhání a vážnějšímu poškození objektu. Korozní monitoring se využívá nejen pro průmyslová zařízení s chemickými látkami, ale také pro monitorování agresivity atmosféry, vod, půdy i betonu.

6. Literatura pro další čtení

1. Johnson, J.H., Kieppura, R.T., Humpries, D.A. (eds). *Corrosion*, ASM Handbook, Vol.13, ASM International: USA, 1992.
2. Shreir, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T. *Corrosion*, 3rd Edition, Butterworth Heinemann, 1994
3. Jones, D.A. *Principles and prevention of corrosion*, Prentice Hall: NJ, 1996.
4. Mattsson, E. *Basic corrosion technology for scientists and engineers*, 2nd Edition, The Institute of Materials: London, 1996.
5. Sedriks, J.A. *Corrosion of stainless steels*, John Wiley&Sons, Inc.: NY, 1996.
6. Munger, C.G. *Corrosion prevention by protective coatings*, 2nd Edition, NACE International: Houston, 1999.
7. Bogaerts, F.W. (ed). *Active Library on Corrosion*, CD ROM ver. 2.0, Elsevier, 2000. (includes databases, corrosion atlas, books (also cited here as 2, 5 and 12))
8. Stansbury, E.E., Buchanan, R.A. *Fundamentals of electrochemical corrosion*, ASM International: Materials Park, Ohio, 2000.
9. Schütze, M. (ed). *Corrosion and environmental degradation*, Vol.1 and 2, Wiley-VCH, 2000.
10. Leygraf, Ch., Graedel, T.E. *Atmospheric corrosion*, Wiley Interscience: NY, 2000.

11. Bartoníček R. a kol.: *Koroze a protikorozi ochrana kovů*, Academia ČSAV, Praha, 1966
12. Baekman W., Schwenk V. *Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980
13. Číhal, V. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*, SNTL Praha, 1984
14. Černý, M. *Korozní vlastnosti kovových a konstrukčních materiálů*, SNTL Praha, 1984
15. Munger, C.G. *Corrosion Prevention by Protective Coatings*, NACE, Houston, 1984
16. Svoboda, M. *Protikorozi ochrana kovů organickými povlaky*, SNTL Praha, 1985
17. Smialowska-Szklarska, Z. *Pitting corrosion of metals*, NACE Houston, 1986
18. Romaniff, M. *Underground Corrosion*, NACE, Houston, 1990
19. Stott, D.A. *Copper and bronze in art : corrosion, colorants, conservation*, Getty conservation institute, Los Angeles, 2002
20. *Corrosion and metal artifacts – a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists*, NACE, Houston, 1991
21. Sastri, V.S. *Corrosion inhibitors, principles and applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1998
22. Leidheiser, H.Jr. *The corrosion of copper, tin, and their alloys*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1971

Atlasy, sborníky, databáze

23. Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, NACE: Houston, 1974.
24. *Dechema corrosion handbook*, Vol. 1-12, (tištěné i CD ROM) Dechema, Elsevier, 1992–2003
25. Rabald, E. *Corrosion Guide*, Elsevier Publishing Company, 1968
26. *Volba materiálu a protikorozi ochrana v chemickém průmyslu*, (Díl I až III), SVÚOM Praha 1968 až 1970
27. *Active Library on Corrosion*, CD ROM ver.2.0, Ed. F.W.Bogaerts Elsevier, 2000
28. *Annual Book of ASTM Standards - Section 3, Metals Test Methods and Analytical Procedures - Volume 03.02/Wear and Erosion; Metal Corrosion*, ASTM, Philadelphia