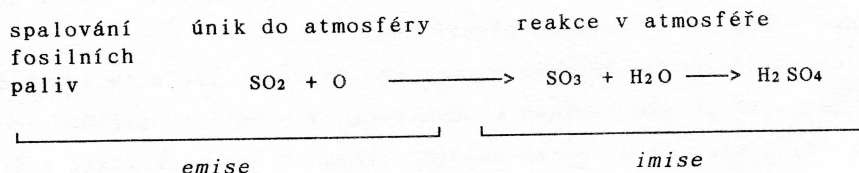


3. KOROZNÍ ZNEHODNOCOVÁNÍ

V ovzduší je značné množství tuhých i plyných látek podílejících se na korozním znehodnocování technických zařízení. Do ovzduší se dostávají přirozeným způsobem a exhalacemi při antropogenní činnosti.

Exhalace, které byly emitovány do ovzduší a nevstoupily do chemické reakce, se nazývají *emise*. Jakmile v atmosféře zreagují, dojde k jejich kvalitativní změně (mění se na *imise*). Schématicky lze tento pochod znázornit na výskytu oxidů síry v ovzduší:



Dominantním mechanismem korozních dějů je chemické a fyzikálně chemické působení prostředí na materiál. Takto pojímaný degradační děj lze vztáhnout na všechny druhy materiálů (kovy, plastické hmoty, textil a pod.) reagujících s prostředím. Korozním dějům v atmosféře jsou nejvíce vystaveny kovy.

Objasňování principů korozních procesů u technických výrobků je základní úlohou korozní vědy. V praxi se vychází ze zásady, že na povrchu kovu je přípustné určité množství korozních produktů. Tato zásada je odvozena z požadavku na mechanickou pevnost, jako jedno z funkčních kritérií strojírských výrobků. U elektrotechnických zařízení je takto pojaté kritérium nedostatečné, neboť určité (třeba nepatrné) množství korozních produktů nemusí být významné z hlediska mechanické pevnosti, může ale ztížit použitelnost elektronické součástky (např. zhoršená pájitelnost) a nebo ji i zcela vyřadit z funkce (např. zkratky vyvolané migrací na deskách plošných spojů atp.).

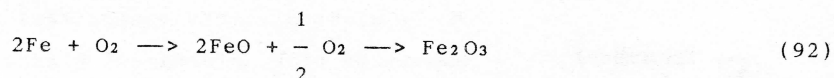
3.1 Mechanismus koroze

Při výkladu příčin a průběhu korozních pochodů budeme vycházet z toho, že kov má snahu přeměnit se na některou stabilnější sloučeninu, v níž se vyskytuje v přírodě. Projevuje se to jako samovolný děj, při kterém má materiál tendenci přecházet z formy kovu do stabilnější formy oxidů, hydroxidů, solí. Každý kovový povrch má větší nebo menší schopnost vstupovat do reakce se složkami prostředí. Při takovéto reakci dochází k výměně nebo sdružování elektronů příslušných reagujících složek.

To dovoluže členit korozní děje podle toho, dojde-li k reakci přímým spojením dvou atomů, či dochází-li k reakci prostřednictvím iontů reagujících složek korozního děje. Typickým představitelem prvního druhu korozního pochodu je *chemická koroze*. Tato reakce probíhá u většiny kovů samovolně. Na povrchu kovu vytváří velmi tenké povrchové (oxidové) vrstvy, které se v běžné technické praxi nepokládají za vrstvy korozních produktů. Jedná se o korozní mechanismus sice významný, ale nikoliv rozhodující. V daleko větší míře mají význam korozní děje spojené s elektrochemickými pochody, kdy korodující systém představuje soustavu galvanických článků, kde elektrodový systém tvoří obvykle korodující kov a korozní prostředí je původcem elektrolytu. Tento druh korozního děje se nazývá *elektrochemická koroze*.

3.1.1 Chemická koroze

Chemickou korozí označujeme korozní děj v elektricky nevodivých prostředích, kterými jsou některé plyny a nevodivé kapaliny. Nejčastějším případem chemické koroze je oxidace. Ve zjednodušeném schématu lze např. oxidaci železa vzdušným kyslíkem popsat rovnicí:



Vzniklá korozní vrstva je velmi tenká. Při zvýšení teploty, nebo při zvýšených tlacích kyslíku (i jiných plynů) může docházet k reakci pronikající i do větších hloubek. Tak např. vznikají na železe okuje.

Charakteristickým rysem chemické koroze je, že při ní nastává mezi reagujícími složkami přeskupování elektronů. Souvislá korozní vrstva nedovoluje přímý přístup korozního média k povrchu kovu. Jestliže ke styku kovu s korozním prostředím dochází pouze difuzí oxidickou vrstvou, korozní děj se postupně zpomaluje - vrstva má ochranný charakter (např. Al_2O_3 na hliníku). Nesouvislá, porézní nebo odpadávající vrstva kov nechrání. Má-li vzniknout ochranná vrstva, musí být objem zplodin koroze větší než objem oxidujícího kovu. Poměr molekulového objemu korozní zplodiny V_m ku atomovému objemu kovu V_a vyjadřuje Pilling-Bedworthovo číslo (PBC):

$$\text{PBC} = \frac{V_m}{V_a} \quad (93)$$

Je-li $\text{PBC} < 1$ vzniklá vrstva nemá ochranný charakter

$\text{PBC} \geq 1$ vrstva má ochranný charakter

$\text{PBC} \gg 1$ vlivem vnitřního pnutí se celistvost vrstvy narušuje a ochranná účinnost klesá.

Hodnoty PBC pro vybrané kovy jsou v tab. 7. [2]

Kov	K	Al	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe		Cr
Oxid	K ₂ O	Al ₂ O ₃	PbO	ZnO	CuO ₂	NiO	FeO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
PBC	0,45	1,28	1,31	1,55	1,64	1,65	1,8	2,14	2,07

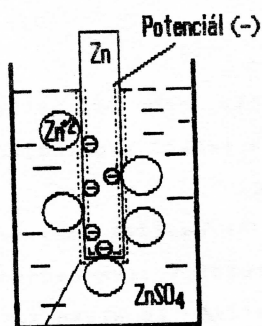
Tab 7. Pilling-Bedworthovo číslo pro vybrané kovy

3.1.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemickou korozi rozumíme korozi ve vodivém prostředí - kapalném elektrolytu. Tento typ koroze je důsledkem elektrochemických dějů obdobných dějům v galvanickém článku. Pro zjednodušení výkladu je třeba ujasnit některé pojmy.

Nechť je kov ponořen do roztoku, obsahující ionty tohoto kovu. U povrchových atomů kovu nastane uvolňování valenčních elektronů. Vzniklé ionty začnou přecházet do roztoku a naopak ionty z roztoku přecházejí na kov.

Je-li elektrolytický rozpouštěcí tlak větší než osmotický tlak, přecházejí kladné ionty kovu do roztoku a kov se nabíjí na záporný potenciál (obr. 34.). Je-li naopak větší osmotický tlak než tlak rozpouštěcí, nabíjí se kov na kladný potenciál (obr. 35.).



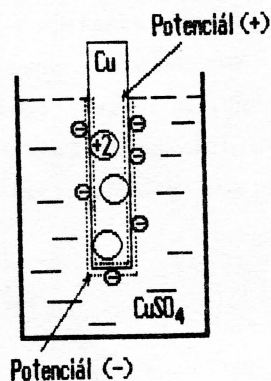
Potenciál (+)

Obr. 34.
Elektrochemický článek s větším rozpouštěcím tlakem než osmotickým

dopadajících na povrch kovu.

Pro každý kov má takto vytvořený potenciálový rozdíl na rozhraní kov-elektrolyt určitou hodnotu, která se nazývá absolutním (rovnovážným) *elektrodovým potenciálem*. Jeho velikost nelze přímo změřit, nemá-li dojít k porušení rovnovážného stavu. Proto se zjišťují relativní

Na rozhraní mezi kovem a elektrolytem se začne vytvářet *elektrická dvojvrstva*. Po čase se ustaví dynamická rovnováha, při níž se počet iontů uvolněných kovem rovná počtu iontů



Potenciál (-)

Obr. 35.
Elektrochemický článek s větším osmotickým tlakem než rozpouštěcím

potenciály, tj. potenciály mezi jednotlivými elektrodami. Aby bylo možné srovnání elektrod, byla zavedena jako standard vodíková elektroda, jejíž potenciál se pokládá za nulový. Pro jednotlivé kovy se potom určuje tzv. standardní potenciál, definovaný jako relativní potenciál daného kovu ponořeného do roztoku jeho soli o jednotkové aktivitě při teplotě 18 °C, měřený proti standardní vodíkové elektrodě. Standardní potenciály některých kovů jsou v tab. 8. [2].

Zanedbáme-li zatím ostatní faktory ovlivňující korozi, je možno říci, že čím zápornější je standardní potenciál kovu (čím je kov méně ušlechtilý), tím pravděpodobnější je jeho napadení elektrochemickou korozí.

Vznik elektrodového potenciálu je základem elektrochemických korozních dějů. Ten se ale může projevit jen tehdy je-li rovnováha na elektrodě porušována. K tomu dochází nastává-li *depolarizace*. Kdyby tomu tak nebylo, přešla by část iontů z kovu do roztoku a po ustavení rovnováhy by se další rozpouštění zastavilo - elektroda by se polarizovala.

Nejčastějšími depolarizátory při korozních procesech jsou vzdušný kyslík, hydroxionové ionty a molekuly vody. Při kyslíkové depolarizaci probíhají sumární reakce takto:

kyselé prostředí



zásadité prostředí



Vodíkovou depolarizaci lze popsat následujícím způsobem:

zásadité prostředí



kyselé prostředí



Při vlastní elektrochemické korozi se na povrchu kovu průběžně usku-

tečnoují obě dílčí, místně oddělené reakce:

anodická - vedoucí k oxidaci (ztrátě elektronu)



katodická - vedoucí k redukci (přijímání elektronu a porušení rovnováhy ustanovené na anodě)

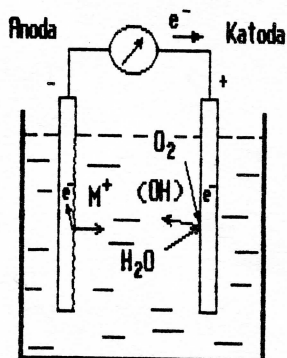


Au	Pt	Ag	Cu	Pb	Sn	Ni	Co
1,50	1,19	0,86	0,34	-0,13	-0,14	-0,25	-0,28

Cd	Fe	Zn	Cr	Al	Mg	Na	K
-0,40	-0,44	-0,76	-0,91	-1,66	-2,34	-2,71	-2,92

Tab. 8. Standardní elektrodové potenciály kovů

Místo, kde dochází k rozpouštění kovu nazýváme *anodou*, místo na kterém dochází k neutralizaci přebytečných elektronu *katodou*. Schéma korozního děje s kyslíkovou depolarizací ukazuje obr. 36. Prostorové rozdělení anodového



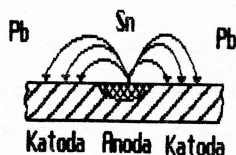
Obr. 36.

Korozní člunek s kyslíkovou depolarizací

Vlastní korozní proces probíhá tak, že kov přechází ve formě iontu do roztoku a některé složky roztoku se redukují elektrony, které po oxidaci zůstaly v kovu. Výsledkem tohoto procesu je vznik korozních produktů, které se hromadí v těsné blízkosti povrchu kovu.

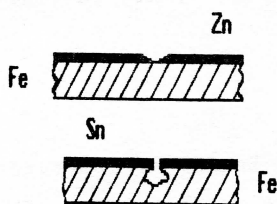
3.1.3 Korozní články

V praxi dochází k elektrochemické korozi vlivem *korozních (galvanických) článků*. Vznikají buď kontaktem dvou různých kovů (*makročlánek*), nebo kontaktem strukturních složek jednoho materiálu (*mikročlánek*) obr. 37. Při



Obr. 37.
Princip korozního
mikročláneku

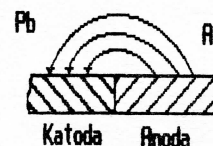
spojení ušlechtilého a méně ušlechtilého kovu se anodická reakce soustředí na méně ušlechtilý kov a katodická probíhá na obou (obr. 38.). Je-li anoda relativně malá proti katodě, bude korodovat podstatně intenzivněji. To může nastat při ochraně méně ušlechtilého základního materiálu (např. oceli) povlakem kovu ušlechtilejšího (nikl, měď apod.) v místě porušení povlaku póru (obr. 39.). Základní kov na dně póru vytváří malou anodu a okolní povlak velkou katodu. Podobné reakce vznikají při bodové korozi a dalších typech lokální koroze pasivních kovů. Jako katoda pracuje celý povrch pasivního kovu, zatímco anodická reakce se soustřeďuje do malé plochy aktivního důlku, štěrbinu nebo dna trhliny.



Obr. 39.
Koroze povlakového systému

Kombinace dvou kovů může být nepříznivá i tím, že

korozní produkty jednoho kovu znečistí prostředí a zhorší tak korozní podmínky pro druhý kov. Jde o tzv. *kontaminaci*. Např. kontaminace hliníku sloučeninami těžkých kovů podstatně snižuje ochranné vlastnosti jeho pasivní vrstvy.



Obr. 38.
Princip korozního
makročláneku

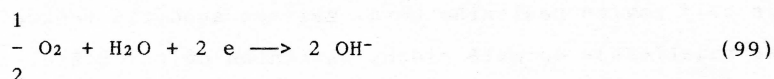
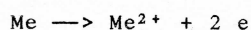
3.1.4 Korozní činitelé

V předcházejících úvahách jsme nepředpokládali, že by na rozvoj korozního děje mohly mít vliv vedle kovu a korozního prostředí (roztoku) i jiné faktory. V reálných podmínkách průběh korozního děje (korozní rychlost) závisí na mnoha dalších činitelích, které mohou nejrůznějším způsobem ovlivňovat průběh korozních reakcí. Tyto činitele můžeme rozdělit na korozní činitele vnitřní, související s korodovaným materiálem a korozní činitele vnější, závislé převážně na chemickém složení a fyzikálních vlastnostech korozního prostředí.

Z *vnitřních činitelů* je to v první řadě čistota kovu. Korozní odolnost čistého kovu je dána jeho vlastnostmi, vyplývajícími z jeho polohy v perio-

dické soustavě. Různé nečistoty, vměstky i nehomogenity struktury mohou značně zrychlit rozvoj koroze. Příměsi, které tvoří se základním kovem tuhé roztoky, jsou z tohoto hlediska méně nebezpečné než slitiny se vzájemným poměrem složek 1/8, 2/8 až n/8. Nerovnoměrné vylučování příměsí u heterogenních slitin může vést k rychlé korozi různých typů. Záleží to na velikosti zrn a poměru vyloučených fází.

Samotná korozní zplodina výrazně ovlivňuje průběh koroze. Chemické složení i struktura korozních zplodin záleží na charakteru korozního prostředí a reakčním mechanismu jejich vzniku. Výsledkem mohou být *rozpuštěné korozní produkty*, které jsou difuzí transportovány od povrchu kovu dovnitř roztoku. Na povrchu kovu vzniká vrstvička jiného složení než je složení roztoku (sraženina). Jestliže koncentrace primárních složek překročí součin rozpustnosti s některou složkou roztoku, dojde k vylučování tuhé fáze (tuhých korozních zplodin). Jednotlivé děje popisují následující rovnice:



Ionty kovu Me^{2+} při dosažení určité koncentrace reagují s OH^- ionty za vzniku nerozpustného hydroxidu:



Vytváří-li se během korozního procesu na povrchu kovu homogenní nepórezní vrstva, poklesne koroze na minimum (kov se stává korozně méně aktivní). Aktivita respektive pasivita kovu souvisí s redox potenciálem. V korozním prostředí s vysokým redox potenciálem způsobuje nerozpustná vrstva pasivitu kovu. Při dalším velmi značném zvýšení redox potenciálu dochází ale k opětovnému růstu koroze (*transpasivní koroze*).

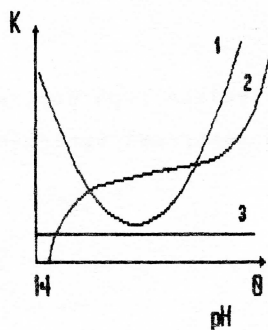
Charakter koroze závisí i na tom jak a kde se usazují korozní zplodiny. Usazují-li se jen na určitých místech, vede to k nerovnoměrnému koroznímu rozrušení povrchu.

Stav povrchu korodujícího kovu je dalším z vnitřních činitelů ovlivňujících charakter a průběh koroze. Obecně platí, že jemné opracování povrchu zvyšuje korozní odolnost. U materiálu hrubě opracovaného je korozně aktivní plocha zvětšená a takovýto materiál vykazuje větší náchylnost ke korozi.

Z *vnějších činitelů* rozhodujícím způsobem urychluje korozi složení korozního prostředí a mechanické namáhání, kterému je materiál vystaven. Zák-

ladním stimulatorem koroze je korozně agresivní složka prostředí - stimulator koroze (síra, chlór, čpavek, dusík a další). Vedle tohoto stimulatoru to jsou parametry prostředí (teplota, vlhkost, pH atp.).

Vliv pH na průběh koroze souvisí s druhem kovu (obr. 40.). U drahých kovů je zanedbatelný, u kovů jako např. Zn, Pb nebo Al se zvyšuje koroze jak v zásaditém tak i v kyselém prostředí. U železa, niklu a dalších kovů probíhá při vysoké a nízké hodnotě pH vodíková depolarizace a koroze roste, kdežto v neutrálních prostředích je koroze pomalejší.



Obr. 40.
Závislost korozní rychlosti
vybraných kovů na pH prostředí

- 1 - Al, Zn, Pb
- 2 - Fe, Ni, Cd, Mg
- 3 - Au, Pt

Při současném působení koroze a mechanických vlivů může být korozní napadení mnohem intenzivnější než při odděleném působení obou vlivů. Jde o jev, ke kterému dochází u některých materiálů v určitých korozních prostředích a nazývá se korozní praskání. Může to být napětí vyvolané vnějšími silami, např. tvářením za studena, nebo namáhání únavová.

3.1.5 Korozní rychlost

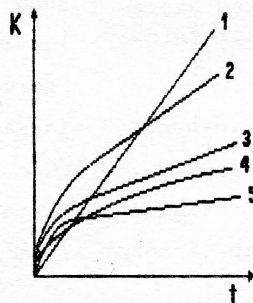
Pro technickou praxi je potřeba korozi kvantifikovat. Časový průběh koroze se vyjadřuje tzv. *korozní rychlostí* K , která udává u rovnoměrné koroze buď změnu hmotnosti Δm , nebo hloubku průniku koroze h za jednotku času:

$$K = \frac{\Delta m}{\tau} \quad K = \frac{h}{\tau} \quad (101)$$

U oceli lze pro přibližný přepočet korozního úbytku v μm na úbytek v $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ použít vztah:

$$\Delta m = 7,68 h \quad (102)$$

Množství a různorodost faktorů ovlivňujících korozi znemožňuje jednoznačné stanovení korozní rychlosti. Obecně lze časovou závislost koroze vyjádřit některou z křivek



Obr. 41.
Obecný tvar křivek časové
závislosti koroze

- 1 - lineární
- 2 - parabolická
- 3 - kubická
- 4 - logaritmická
- 5 - recipročně logaritmická

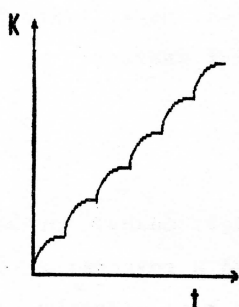
uvedených na obr. 41. Lineární průběh je typický pro vznik neutrálních rozpustných zplodin, parabolický průběh pro vznik zplodin se stimulačním účinkem. Korozní rychlosti s průběhem kubickým, logaritmickým nebo recipročně - logaritmickým jsou charakteristické pro korozi provázenou vznikem korozních zplodin s ochrannými vlastnostmi. Dochází-li během korozního namáhání k periodickému odprýskávání korozních zplodin, má průběh koroze tvar znázorněný na obr. 42.

3.2 Korozní napadení

Korozní napadení kovu je možné posuzovat buď z hlediska typu napadení nebo podle charakteru napadení, kdy je důraz kladen na reakčnost agresivního prostředí.

3.2.1 Hodnocení korozního napadení z hlediska typu

Koroze může napadat celou hmotu kovu nebo slitiny. Někdy se může projevit jen na povrchu nebo může porušovat některé složky struktury. Jde o následující typy korozního napadení:



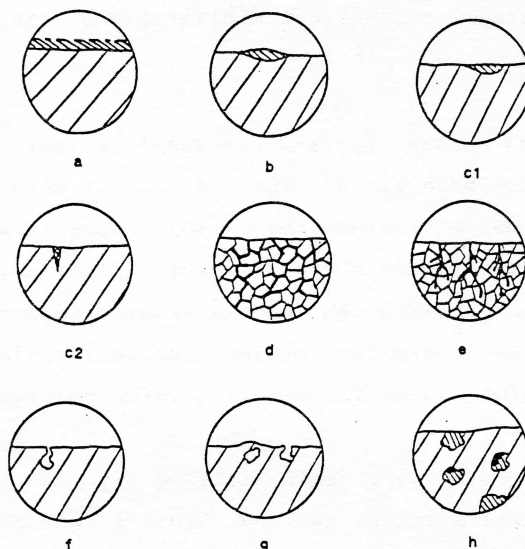
Obr. 42.
Průběh koroze při
periodickém odprý-
skávání korozních
vrstev

Rovnoměrná koroze se rozvíjí více méně stejnou rychlostí na celém povrchu vystaveném působení korozního prostředí (obr. 43 a.). Začíná se nejdříve projevovat na zvláště aktivních místech (*korozních centrech*). Aktivita těchto míst je určována korozními podmínkami, přičemž počet korozních center je závislý na reaktivitě kovu za daných podmínek. Při velké vzájemné reaktivitě kovu a korozního prostředí a většinou i při vzniku rozpustných korozních zplodin, které dovolují přístup prostředí k povrchu kovu, je počet korozních center značný. Výsledkem je, že povrch je

postupně rovnoměrně napadán. Rovnoměrná koroze je nejpříznivějším typem korozního napadení. Stříbro, měď, ocel a zinek jsou kovy, které jsou obvykle napadány rovnoměrně. Často jsou proto užívány jako referenční materiály pro klasifikaci korozní agresivity různých typů prostředí.

Nerovnoměrná a skvrnitá koroze se projevuje jen na určitých místech povrchu kovu (obr. 43 b.). Začíná opět v korozních centrech. Těch je ale mnohem méně než v předcházejícím případě. Jsou-li tato místa z povrchu odstraněna, nebo je-li koroze na této části povrchu zpomalena (zmenšením aktivity korozního prostředí nebo nižší aktivitou kovu), rozšiřuje se korozní

napadení do stran (skvrnitá koroze). Jednotlivé skvrny se postupně spojují a přecházejí na napadení rovnoměrné. Vlivem rozdílných vlastností kovu, složení korozního prostředí a korozních zplodin jakož i různého transportu korozního prostředí po povrchu přechází skvrnité napadení v nerovnoměrné. Příčinou nerovnoměrné koroze bývají i koncentrační články (nerovnoměrné provzdušnění), styk korozně odlišných kovů a teplotní rozdíly.



Obr. 43.

Základní druhy korozního napadení

- | | |
|----------------|---------------------|
| a - rovnoměrné | d - mezikrystalové |
| b - skvrnité | e - transkrystalové |
| c1 - důlkové | f - podpovrchové |
| c2 - bodové | g - puchýřkové |
| | h - selektivní |

Důlková a bodová koroze se nejčastěji vyskytuje u pasivovaných kovů (obr. 43 c.). Porušením pasivní vrstvy vznikají aktivní korozní centra. Korozně zasažena je sice jen malá část povrchu, a však napadení proniká hluboko do materiálu (*pitting*). Rychlost, s níž probíhá koroze na pasivním povrchu a v bodech je značně rozdílná. Konečným výsledkem může být až prokorození materiálu. Vznik těchto napadení je podmíněn strukturální nehomogenitou povrchu kovu (vměstky), přítomností nečistot na povrchu, lokálním porušením pasivní ochranné vrstvy. Vliv má samozřejmě i korozní prostředí a vlastnosti korozních produktů. K bodové a důlkové korozi dochází především v roztocích obsahujících chlór, brom nebo jód a jejich soli (zejména halogenidy těžkých kovů nebo chlórany). Napadány jsou takto všechny kovy, zvláště nebezpečný je tento druh korozního napadení pro hliník a jeho slitiny a pro korozivzdorné oceli.

Mezikrystalová koroze se projevuje větší rychlostí koroze po hranách zrn koroze vlastního zrna (obr. 43 d.). Protože probíhá výhradně podél rozhraní zrn a proniká do značné hloubky popř. i celým průřezem, je doprovázena výrazným zhoršením mechanických vlastností kovů. Postupné porušování soudržnosti postižených zrn se projevuje tím, že slitina ztrácí pevnost i houževnatost a pozbývá kovového zvuku při úderu. V krajním případě ji lze rozetřít na prášek (jednotlivá zrna). Mezikrystalovou korozi je ohrožena zejména korozivzdorná ocel, niklové a hliníkové slitiny. Lze jí čelit vhodným složením slitiny.

Transkrystalová koroze (stress cracking) na rozdíl od předcházejícího typu probíhá v samotných zrnech (obr. 43 e.). V materiálu se tak vytváří síť značně rozvětvených trhlinek. Na rozvoj transkrystalového korozní napadení se podílí vnitřní pnutí a korozní prostředí. Tomuto koroznímu napadení podléhá mosaz v parách amoniaku nebo austenitické oceli vlivem chloridů. Transkrystalové korozní napadení stejně jako mezikrystalová koroze je značně nebezpečná, protože uniká běžnému vizuálnímu pozorování.

Podpovrchová koroze je charakteristická tím, že porušení vnitřku kovu bývá rozsáhlejší než porušení povrchu. Vzniklé korozní produkty mohou být spojeny s povrchem kovu nebo mohou tvořit podpovrchové pásmo bez zjevného spojení s povrchem. Korozní napadení zobrazené na obr. 43 f. vzniká na povrchu v místech nejmenší korozní odolnosti. Povrchem se rozšiřuje do prostorné dutiny. S korozním napadením tohoto typu se setkáváme u korozivzdorných ocelí, hliníku a olova. Napadení na obr. 43 g. je charakteristické vznikem puchýřků pod povrchem kovů. Stěna puchýřků pod povrchem může prokordovat, zaplnit se korozním prostředím. Korozní proces pak může probíhat na povrchu. Tento typ korozního napadení se vyskytuje u hliníku, hořčíku a jejich slitin ve vodě za vysoké teploty.

Selektivní napadení se vyskytuje u slitin s dvou a více fázovými strukturami (obr. 43 h.). Korozní napadení se v tomto případě soustřeďuje jen na jednu fázi. Jestliže korodující fáze tvoří převážnou část struktury, bývá obvykle korozní napadení rovnoměrné. V případě, že korodující fáze je ve struktuře přítomná v menším množství, vzniká napadení selektivní. Aby došlo k selektivní korozi, musí mít korozní prostředí schopnost pronikat úzkými štěrbinami do kovu nebo pronikat méně napadanou fází. Selektivně mohou kordovat i fáze pod povrchem. Nejznámějším případem selektivní koroze je koroze probíhající u slitin mědi, nebo koroze konstrukčních ocelí v prostředí amoniaku.

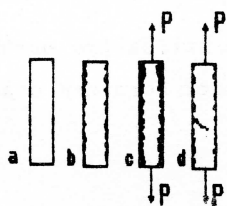
Extrakční napadení je obdoba předcházejícího napadení. Při tomto napadení však dochází ke korozi jen jediné chemické složky slitiny. Napadení může být rovnoměrné nebo může rovnoměrně pronikat do materiálu. Místně mohou vznikat i důlky. Nejznámější případ ekstrakčního napadení je odzinkování mosazi.

3.2.2 Hodnocení korozního napadení podle charakteru

Rozvoj korozních dějů je podmíněn reaktivitou vlastního kovu a korozního prostředí. Velmi často mohou být určující při rozvoji korozního procesu určité podmínky korozního prostředí nebo speciální materiálové kombinace.

Koroze a mechanické namáhání

V některých případech je korozní napadení v daném prostředí urychlováno mechanickým namáháním. Jde o kombinovaný proces vzájemného působení dvou degračních činitelů, který zahrnuje dva základní mechanismy:



Obr. 44.

Koroze a mechanické namáhání

- a - nezkorodovaný vzorek
- b - koroze bez namáhání
- c - koroze za napětí
- d - praskání koroze za napětí

Koroze za napětí - kombinovaný vliv koroze a napětí na rychlost korozního procesu. Vlivem pnutí v materiálu je koroze urychlována, ale probíhala by i bez jeho přítomnosti, avšak s nižší rychlostí.

Praskání koroze za napětí - kombinovaný vliv stálého nebo periodického mechanického namáhání a koroze. Korozní napadení bez současného mechanického namáhání neprobíhá.

Rozdíly mezi oběma typy korozních mechanismů jsou na obr. 44. Jak je patrné, pro praskání koroze za napětí je typický vznik korozních trhlin. Při současném působení korozního prostředí a mechanického namáhání dochází k následujícím korozním procesům:

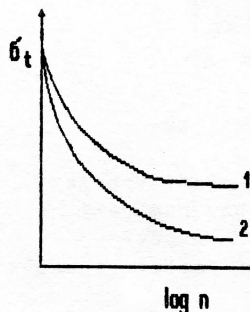
Korozní praskání se vyskytuje u některých materiálů, speciálně slitin, vystavených mechanickému namáhání (např. napětí v tahu) a působení korozního prostředí. Příčina korozního praskání se vysvětluje buď na základě elektrochemické teorie (vznik místního korozního článku v materiálu) nebo napě-

tově sorpční teorií, která připouští oslabení kohezních vazeb mezi atomy na povrchu a tím snazší pronikání složek korozního prostředí do materiálu. Ke koroznímu praskání dochází u uhlíkových ocelí nebo slitin mědi exponovaných v prostředí s obsahem amoniaku. Poměrně často je korozní praskání pozorováno u kovu. Ke koroznímu praskání kovových vývodů elektronických součástek může docházet vlivem špatné tepelné úpravy nebo kontaminací těchto vývodů chloridovými ionty (např. z pájecích prostředků). Korozní praskání lze odstranit výběrem vhodného materiálu. Není-li to možné, je nutné snížit namáhání vhodným tepelným zpracováním.

Slitiny	Prostředí
hliníku	roztoky NaCl, mořská voda
mědi	roztoky a páry čpavku
zlata	solné roztoky, kyselina octová
hořčíku	venkovská a přímořská atmosféra
ocel uhlíková	mořská voda, čpavek

Tab. 9.
Typická prostředí vyvolávající korozní praskání některých slitin

Korozní únava nastává, jestliže je materiál vystaven střídavému mechanickému namáhání a současně koroznímu prostředí. Rozdíl mezi korozním praskáním a korozní únavou spočívá v tom, že při korozní únavě je materiál vystaven střídavému napětí. Se stoupajícím počtem cyklů únavová křivka materiálu klesá, takže k lomu může dojít i pod mezí únavy (obr. 45.). Trhlinky vznikající při korozní únavě jsou obvykle transkrystalové a mohou se větvit.

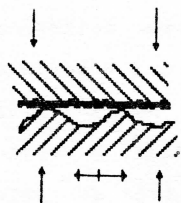


Obr. 45.
Křivky únavy
1 - materiál nevystavený koroznímu namáhání
2 - materiál korozně namáháný

Ostatní formy kombinovaného korozního namáhání jsou odvozeny od předchozích základních typů a patří sem:

Vibrační koroze (frettingová) nastává, jestliže dva povrchy jsou vystaveny oscilaci při nízké amplitudě (obr. 46.). Mechanismus tohoto znehodnocení v sobě zahrnuje jak složku chemickou tak mechanickou. Předpokládá se, že v místě styku ploch vznikají studené sváry, které se při kmitání porušují. Tím se styková místa ohřívají, což vyvolává oxidaci kovu. Odlišnost vibrační koroze od opotřebení (vyvolaného jednosměrným třením) je v relativně malé dráze pohybu a stálém vzájemném styku třecích ploch. Častým mís-

tem vibrační koroze jsou např. šroubové, nýtované a čepové spoje u leteckých konstrukcích. Výraznou měrou se na vibrační korozi podílí vlhkost. Její zvýšení způsobí zpravidla snížení vibrační koroze. Vysvětluje se to vznikem



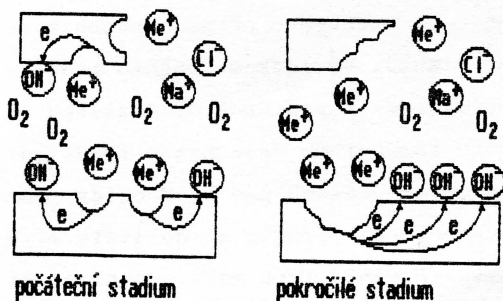
Obr. 46.
Mechanismus
vibrační koroze

mazacího filmu vytvořeného adsorbovanou vodou. Vibrační namáhání se může uplatnit v korozním procesu i jiným způsobem. Např. u kontaktů v důsledku vibračního pohybu dochází k otírání povlaku kontaktu. Obnažené části tak mohou v korozním prostředí snadno oxidovat. Časem se oxidační produkty akumulují do periferii mikroskopických smykových zón, kde narůstají a tak vyvolávají změnu kontaktního odporu.

Kavitace je děj na přechodu mezi korozi a čistě mechanickým opotřebením. Příčinou kavitace je tvorba a zánik plyných nebo parních bublin v souvisle proudící kapalině. Vlastnímu kavitačnímu opotřebení předchází určitá inkubační doba, na kterou má vliv elektrochemická koroze. Určujícím činitelem kavitačního napadení je opakující se mechanický ráz při zániku bublin. S kavitačním opotřebením se setkáváme např. u lopatek vodních turbin, čerpadel nebo lodních šroubů. Kavitaace se projevuje nepříznivě nejenom z korozního hlediska, ale i nepříznivými zvukovými efekty. Ochrana proti kavitaci je založena na použití materiálů s dostatečnou pevností a tvrdostí.

Koroze za speciálních podmínek

Štěrbinová koroze nastává v místech rozdílné koncentrace korozního prostředí jako jsou např. přírubové spoje, místa nýtování apod. Příčinou



Obr. 47.
Mechanismus štěrbinové koroze

štěrbinové koroze mohou být i depozity usazené na povrchu. Vlivem zhoršeného pohybu korozního prostředí dochází k tomu, že ve štěrbině je rozdílná koncentrace iontů v elektrolytu, nebo že je rozdílný obsah kyslíku ve štěrbině a mimo štěrbinu. To vede ke vzniku koncentračních článků. Mechanismus štěrbinové koroze je zřejmý z obr. 47. V počátečním stadiu je kov v provzdušněné části

oxidován např. Cl^- ionty na Me^+ a kyslík redukován OH^- . V dalším stadiu narůstá v místě štěrbiny koncentrace chloridových a vodíkových iontů. Ve štěrbině se začne měnit pH a koroze začne narůstat. Se štěrbinovou korozi

se setkáváme u většiny kovů, ale častější se vyskytuje u kovů, které jsou chráněny přirozenou oxidovou vrstvou jako např. nerez ocel, hliník a nikl. Výrazně šterbinovou korozi urychluje chlorid sodný.

Nitková koroze má obdobný mechanismus jako šterbinová koroze. Setkáváme se s ní ponejvíce u kovů chráněných organickými povlaky. Pórem v povlaku proniká korozní prostředí ke kovu. Je-li v tomto místě menší adhezní síla mezi povlakem a povrchem kovu, začne se korozní prostředí hromadit a vytvářet korozní produkty. Jestliže je průnik korozního prostředí do takto vzniklého puchýře intenzivnější, korozní produkty narůstají a vlivem velkého tlaku povlak praská. Jednotlivé nitky narůstají do šíře a napadení přechází na nerovnoměrné.

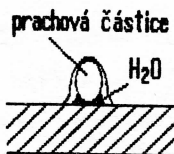
Bimetalická koroze (galvanická) vzniká při těsném kontaktu dvou rozdílných kovů. Ve vlhkých podmínkách mohou tvořit tyto kovy galvanický článek, kde méně ušlechtilý kov bude korodovat. Bimetalická koroze může probíhat také mezi kovem a jiným elektricky vodivým materiálem, např. grafitem. Korozní napadení během bimetalické koroze závisí na mnoha faktorech. Jestliže je rozdíl potenciálů mezi kovy malý, bude i koroze malá. Jako příklad lze uvést systém měď - nikl. Dalším faktorem majícím vliv na bimetalickou korozi je velikost exponované plochy. Jestliže je plocha méně ušlechtilého kovu v porovnání s ušlechtilým kovem malá, bude relativní úbytek korozně napadeného materiálu značný. Třetí faktor ovlivňující bimetalickou korozi je tenká vrstva vlhkosti soustředěná do oblasti kontaktu mezi kovy.

Koroze v pórech a trhlinkách je speciálním případem bimetalické koroze u kovových povlakových systémů. Póry, které představují místní přerušení celistvosti povlaku jsou nebezpečné zejména tehdy, zasahují-li až k podkladovému materiálu. Agresivní prostředí může v takovémto případě působit na podklad a iniciovat vznik galvanických článků. Výsledkem tohoto procesu jsou korozní produkty, které nejdříve zaplní póry a postupně se dostanou až na povrch. Důležitou roli v rozvoji tohoto korozního děje hraje relativní vlhkost a materiál podkladu. Při relativních vlhkostech pod 50 % oxidy podkladu (např. Cu_2O , NiO) obvykle již nereagují na sirníky a do jisté míry pór pasivují. Naopak při vyšších relativních vlhkostech může docházet za určitých okolností ke vzniku galvanických mikročlánků přímo na povrchu a korozní rozrušení ochranného povlaku může být urychleno. U povlaků z drahých kovů jako je např. Au, Rh a Ru je koroze v pórech a trhlinkách dominantním degradačním procesem. Počet pórů a jejich velikost závisí na tloušťce povlaku, drsnosti povlaku, jakosti předběžných úprav, režimu pokovení.

Plížení korozních produktů po povrchu je korozní děj charakteristický pro některé korozní produkty, především Ag_2S a Cu_2S . Na nepokovených místech mají tyto produkty schopnost při určité relativní vlhkosti přelézat z místa vzniku na povlaky ušlechtilých kovů.

Rychlost plížení korozních produktů závisí na složení korozní atmosféry. Tak např. korozní produkty CuSn_6 mohou v prostředí s H_2S + Cl_2 překonat vzdálenost 0,5 mm k Au za 10 h, kdežto v agresivním prostředí pouze s H_2S to trvá až 500 h. K potlačení plížení korozních produktů mědi se používá niklová mezivrstva. V urči tém korozním prostředí může ale nikl korodovat rychleji než měď a může docházet k plížení jeho korozních produktů. To je případ atmosfér znečištěných chlórem.

Koroze vyvolaná malými částčkami prachu je zvláštní případ koroze, kdy koncentrace škodlivých plynů je nízká a přesto může probíhat např. na povrchu povlaku významný korozní proces. Hlavní roli zde hrají prachové částice, které mohou absorbovat vlhkost ze vzduchu, rozpouštět se a vytvářet na povrchu koncentrované roztoky agresivních elektrolytů (obr. 48.). Nerozpustné částice naopak mohou část povrchu stínit a tak iniciovat vznik korozních článků s diferenční aerací.



Obr. 48.
Vliv prachu na
rozvoj korozního
procesu

3.3 Korozní prostředí

Jak bylo uvedeno, dochází ke korozi za různých podmínek a v rozličných prostředích. Podle prostředí můžeme korozní děje rozdělit na:

3.3.1 Koroze v technologických prostředích

Koroze v technologických prostředích představuje širokou oblast korozních procesů. Vysvětleny budou jen základní mechanizmy. Pro lepší orientaci budou technologická prostředí rozdělena na prostředí elektricky nevodivá a elektricky vodivá.

Koroze v elektricky nevodivých prostředích

Jedná se o korozi, ke které dochází v plynech, majících oxidační nebo redukční povahu. Mohou to být ale i bezvodé organické nebo anorganické kapaliny.

Koroze v oxidujících plynech

Za zvýšených teplot dochází v plynech s oxidačním účinkem (O_2 , CO_2 , SO_2) u kovů ke vzniku korozních zplodin. Rychlost koroze je ovlivňována vlastnostmi vznikajících korozních produktů. Vytváří-li se souvislá homogenní vrstva, pak je působení korozního prostředí omezováno vrstvou oxidů, která rychlost koroze snižuje. U nehomogenní vrstvy (nebo silně porézní) může být povrch kovu v přímém kontaktu s korozním prostředím a koroze proto probíhá výrazněji. Předpokladem pro vznik homogenní oxidické vrstvy je Pilling-Bedworthovo číslo > 1 . Kovy podléhající korozi v oxidujících plynech můžeme rozdělit do tří skupin:

a) Kovy, jejichž oxidy mají velký rozkladný tlak

Abychom mohli v heterogenní soustavě, tj. soustavě, kde je látka v různé fázi, hovořit o rovnovážném stavu, musíme připustit, že i tuhá fáze má určitou byt nepatrnou tenzi par (rozkladný tlak). Ke vzniku oxidové vrstvy na povrchu kovu dochází tehdy, je-li rozkladný tlak oxidu rovný parciálnímu tlaku kyslíku ve vzduchu při teplotě nižší než je bod tání příslušného kovu. Tímto mechanismem se vytváří např. oxidové vrstvy na mědi:



Ke korozi nemusí docházet pouze v prostředí kyslíku. Stejný účinek lze pozorovat i v prostředí oxidu siřičitého, sirovodíku, chlóru, bromu. Síra např. vyvolává oxidaci topných spirál z odporových slitin obohacených o nikl.

Popsaným mechanismem vznikají oxidické vrstvy u většiny vzácných kovů: Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Pt. Tak např. rozkladný tlak oxidu stříbrného Ag_2O dosahuje parciálního tlaku kyslíku při teplotě $180^\circ C$. Z počátku je proto růst oxidické vrstvy homogenní. Při teplotách nad $400^\circ C$ se zvyšuje rozpustnost kyslíku ve stříbře a dochází k vnitřní oxidaci stříbra, což se projeví jeho křehnutím. Při teplotách nad $600^\circ C$ vlivem velké tenze par oxidu stříbrného vznikají těkavé oxidy a dochází k hmotnostnímu úbytku stříbra.

b) Kovy s větším atomovým objemem než je molekulární objem oxidů

Z korozního hlediska se jedná o hořčík a jeho slitiny v oxidujících plynech. Při působení kyslíku vzniká na hořčíku vrstva oxidu hořečnatého MgO . Do teploty $400^\circ C$ je tato vrstva homogenní. Nad $500^\circ C$ přechází do práškové formy a koroze prudce narůstá.

c) Kovy s atomovým objemem menším než je molekulární objem oxidů

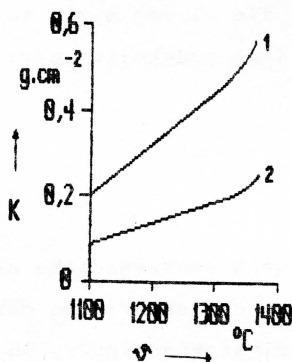
Tento případ zahrnuje většinu kovů, které se využívají v praxi. Pro příklad může posloužit železo. Při oxidaci železa kyslíkem se tvoří oxid železnatý FeO (wustit), železitý Fe₂O₃ (magnetit) a Fe₃O₄ (hematit). Vznik různých oxidů v oxidické vrstvě je způsoben poruchami krystalové mřížky, nečistotami materiálu a vlivem legur. Intenzivní koroze nastává při teplotách 580 °C. Vznikající wustit svými vakancemi umožňuje přechod železa do

oxidických vrstev. Za vyšších teplot je pro ocel a litinu hlavním oxidačním činidlem vodní pára, která disociuje:



Parciální tlak kyslíku této reakce je řádově nižší než kyslíku ve vzduchu. Přesto ve vodní páře oxiduje ocel rychleji než na vzduchu. Do 600 °C není tento rozdíl významný. Od teplot 1000 °C se korozní rychlost ve vodní páře podstatně zrychluje (obr. 49.). V praxi se setkáváme u oceli s kombinovanou korozí, pro kterou je charakteristický vznik jak oxidačních tak i redukčních korozních produktů.

Obr. 49.
Závislost rychlosti
oxidace oceli na teplotě
1 - v prostředí vodní páry
2 - na vzduchu

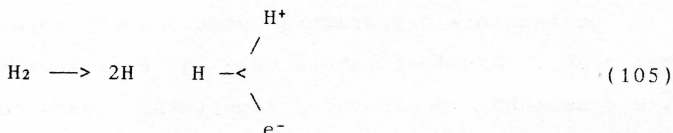
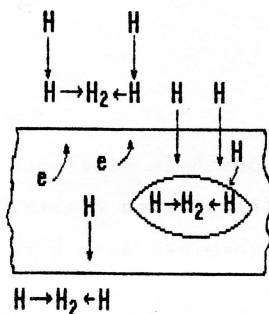


Koroze v redukujících plynech

Nejvýznamnějším redukčním prostředím je vodík. Podmínky, za kterých přichází kov do styku s vodíkem jsou velmi různé. Průběh koroze je závislý na těchto podmínkách.

Velmi nebezpečným korozním napadením kovu v redukujícím prostředí je vodíková koroze. Dochází k ní v důsledku malé velikosti vodíkového atomu.

Vlivem reakčních podmínek (teploty, tlaku, katalizátoru) i samotného povrchu kovu může být vodík aktivován do atomárního stavu:



Obr. 50.
Mechanismus průniku
vodíku do materiálu

Elektrony se stávají součástí elektronového mraku kovu. Kationy pronikají do materiálu. Jsou-li v ma-

teriiálu póry nebo úzké trhlinky, dochází na jejich povrchu k přeměně atomárního vodíku v molekulární. Vzniklý molekulární vodík již není schopen difundovat kovem (obr. 50.). Hromadí se v místě poruch a zvyšuje zde tlak až na hodnoty 107 až 1013 kPa. Tak vysoký tlak rozrušuje materiál, dochází k jeho zkřehnutí a praskání.

Pronikání vodíku do kovu je závislé na adsorpci vodíku na povrchu, difuzi vodíku kovem a rozpustnosti vodíku v kovu. Vodík rozpuštěný v kovu způsobuje *vodíkovou křehkost*. Dochází k ní za normálních a nízkých teplot. Za těchto podmínek sice může vodík pronikat do oceli ale vlivem nízké teploty nemůže reagovat s uhlíkem. Na ocel mají vliv i jiné redukující plyny. Obdobné křehnutí oceli může vyvolávat amoniak a dusík.

Koroze v nevodivých kapalinách

Ke korozním reakcím dochází i v nevodivých kapalinách anorganického nebo organického původu. Řada těchto kapalin má polární charakter nebo může být za určitých podmínek polarizovaná. Vzniknou tak solvatované ionty. Podmínkou pro rozpuštění kovu v nevodivém kapalném prostředí je rozdíl ionizační a solvatační energie. To určuje vzájemnou afinitu kovu a kapaliny, která může mít za následek vznik elektrodového potenciálu podobně jako u kovů proti normální vodíkové atmosféře. Tak např. uhlovodíky běžně nepodporují korozi. Obsahují-li kyslík, mohou přecházet na kyslíkové agresivní produkty.

Koroze v elektricky vodivých prostředích

Koroze v elektricky vodivém prostředí je umožněna existencí iontů vzniklých disociací korozního prostředí. Korozní mechanismy jsou proto obdobné ať již se jedná o korozi v tavenině nebo elektrolytu. Při korozní reakci probíhají obě dílčí korozní reakce - anodická a katodická. Při anodické dochází k oxidaci kovu a při katodické k redukci některých složek korozního prostředí.

3.3.2 Koroze ve vodách

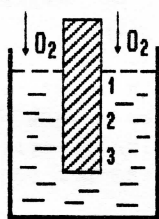
Dominantním degradačním procesem při korozi ve vodách je elektrochemický děj. Rychlost tohoto děje je ale ovlivňována celou řadou činitelů, které se mohou uplatňovat i samostatně. Jsou to např. chemické děje v rozkladu, mechanické nečistoty, mikroorganizmy nebo kavitace.

Z korozního hlediska a s přihlédnutím k použití dělíme vody do následujících základních skupin:

- a) čistá destilovaná voda
- b) pitná voda (studniční, upravovaná říční, minerální)
- c) průmyslová voda (chladicí, technologická apod.)
- d) odpadní voda (ze sociálních zařízení apod.)

Čistá destilovaná voda má z chemického hlediska sice vysokou rozpouštěcí schopnost, to však není z korozního pohledu nebezpečné. Přírodní a průmyslové vody obsahují podle svého charakteru různé množství solí, hydroxidů, kyselin, organických látek mikroorganismů a pod. V průmyslových a odpadních vodách je celá řada různě agresivních látek. Korozi ve vodách ovlivňují vedle korozně agresivních látek ještě rozpuštěný kyslík, pH a teplota vody.

Rozpuštěný kyslík má zásadní význam pro korozi ve vodách. V místech kam se dostane (např. u povrchu hladiny), dochází ke kyslíkové depolarizaci



Obr. 51.

**Koncentrační článěk
s diferenční aerací**

- 1 - místo s depolarizační reakcí
- 2 - místo s malou polarizací
- 3 - místo s velkou polarizací

(obr. 51.). Místa kam má kyslík obtížnější přístup nebo kde je proudění kapaliny omezené, jsou korozně aktivnější. Výsledkem tohoto stavu je vznik korozního článku s diferenční aerací. Koroze v těchto podmínkách závisí na přísunu kyslíku k povrchu kovu, pohybu kapaliny a charakteru vytvářených korozních vrstev. U oceli může při určité koncentraci kyslíku korozní rychlost klesat (pasivace oceli). Za nepřítomnosti kyslíku je koroze oceli nepatrná. Obsahuje-li voda kyslík, dochází

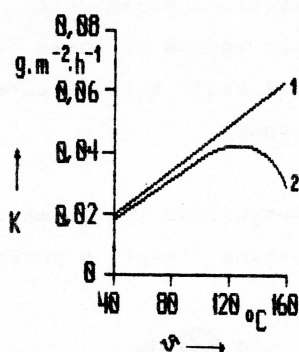
ke vzniku vrstev rzi, popřípadě důlků. V uzavřeném systému dochází ke korozi pouze tak dlouho než se všechen kyslík nespotřebuje. Jestliže se zabrání přístup kyslíku do vody nebo se odstraní odplyněním případně chemicky, dojde k významnému potlačení koroze oceli. Stejně jako u oceli je i u zinku důležitá pro rozvoj korozního procesu přítomnost kyslíku ve vodě. S rostoucí koncentrací korozní rychlost stoupá. Korozní napadení je ale lokalizováno a je většinou důlkovitě. Koroze hliníku a jeho slitin je ve většině vodných roztoků málo závislá na koncentraci kyslíku. Ve vodách obsahujících vedle kyslíku chloridy, kyselé uhličitany a podobné složky dochází k důlkové korozi. Měď koroduje v neutrálních vodách velmi málo. Rychlost koroze

závisí za rychlosti difuze kyslíku k povrchu mědi. V provzdušněných vodách s rozpuštěným oxidem uhličitým se vytváří na povrchu mědi vrstvička Cu_2O , která další korozi podstatně brzdí.

Vedle kyslíku ovlivňuje významně korozi ve vodách pH a teplota. Vyplývá to z Nernstovy-Petersovy rovnice která udává, že rovnovážný potenciál při kyslíkové depolarizaci je závislý na parciálním tlaku kyslíku a pH roztoku:

$$E_r = E_0 + 0,0147 \log p_{\text{O}_2} - 0,059 \text{ pH} \quad (106)$$

Při pH 6 - 7 v destilované a měkké vodě je rychlost koroze oceli úměrná koncentraci kyslíku. Teplota ovlivňuje korozní děje ve vodách přímo tím, že mění rychlost chemických reakcí a nepřímo tím, že ovlivňuje rozpustnost plynů ve vodě a mění vlastnosti ochranných vrstev. V uzavřených tlakových systémech, kde nedochází k odplynění, se při zvyšující teplotě urychlují chemické reakce a koroze roste. V otevřených systémech koroze nejdříve stoupá, v oblasti 65 - 75 °C dosahuje maxima a potom v důsledku klesající rozpustnosti kyslíku se snižuje (obr. 52.) [2]. Rychlost koroze ovlivňuje i složení vody. V teplých vodách je nezávislost koroze na pH menší než ve studené vodě.



Obr. 52.
Závislost korozní rychlosti oceli v teplé vodě
1 - odplyněný systém
2 - systém bez odplynění

Z dalších faktorů, které je nutné uvažovat při posuzování koroze ve vodách, je vliv proudění kapaliny, neboť se tak reguluje do značné míry přísun kyslíku k povrchu. Při malém proudění se korozní rychlost v destilované vodě zvětšuje a dosahuje až 250 % koroze za klidu. Přímo nebo nepřímo může být koroze ve vodách ovlivněna mikroorganismy. Ty mohou ovlivňovat rychlost anodické a katodické reakce, svou látkovou výměnou mohou napadat kov a nebo mohou vytvářet korozní mikroprostředí.

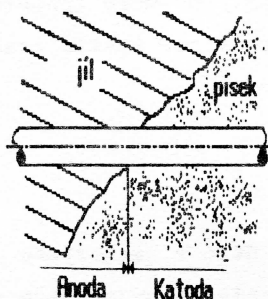
3.3.3 Půdní koroze

Koroze v půdě má vlivem rozmanitých a specifických vlastností půdy celou řadu zvláštností. Půda je tvořena fází tuhou, plynnou a kapalnou. Z korozního hlediska má základní význam kapalná fáze, představovaná roztokem elektrolytu s různým množstvím rozpuštěných plynů. Ve své podstatě je půdní koroze korozí ve vodě o různém složení.

Měrná vodivost ($S \cdot m^{-1}$)	Korozní účinek
10^{-4}	velmi silně agresivní
10^{-4} až $3,3 \cdot 10^{-4}$	silně agresivní
$3,3 \cdot 10^{-4}$ až $2,0 \cdot 10^{-4}$	agresivní
$2,0 \cdot 10^{-4}$ až $1,0 \cdot 10^{-4}$	málo agresivní
$1,0 \cdot 10^{-4}$ až $5,0 \cdot 10^{-5}$	slabě agresivní
$5,0 \cdot 10^{-5}$	neagresivní

Tab. 9. Agresivita půdního prostředí.

Plynná fáze půdní atmosféry je tvořena mikrobiální činností a má často omezený styk s vnějším ovzduším. Má zpravidla vyšší obsah dusíku a oxidu uhličitého. Vlivem nižší propustnosti půdy klesá se vzrůstající hloubkou obsah plynů v půdě. Sama půda má různé chemické složení, což spolu s její strukturou významně ovlivňuje vlhkost půdy.



Obr. 53.
Mechanismus koroze v půdě

Nerovnoměrný průnik plynů půdou se projevuje tím, že voda obsahuje místně vyšší či nižší koncentraci plynu, což má za následek vznik *koncentračních článků s diferenční area-cí* (obr. 53.). Představu o korozní agresivitě půdního prostředí v závislosti na její vodi-

vosti podává tab. 9. [14]. Korozní agresivita půdního prostředí je ovlivňována pH. Nízké hodnoty pH korozi podporují. Naproti tomu přítomnost uhličitánů v půdě snižuje nebezpečí koroze. Písčité půdy, kde je málo rozpustných a agresivních látek, jsou korozně méně nebezpečné než půdy humózní a kyselé.

Značně zvětšují půdní korozi *bludné proudy*. V půdě může dojít ke korozi bludnými proudy především v blízkosti drah elektrizovaných stejnosměrným proudem a využívajících koleje pro zpětné vodiče. Z kolejí uniká část trakčního proudu a jako vodiče využívá půdní elektrolyt. Úložná zařízení (kabely, potrubí apod.), která přetínají gradient elektrického pole vzniklého v půdě, mohou jako lepší vodič soustředit značnou část takto vzniklého proudu. V místě, kde vstupuje kov z půdního elektrolytu na kov úložného zařízení se stává rozhodujícím činitelem katodické reakce a v místě, kde se vrací, je rozhodujícím činitelem anodické reakce. Korozní proces na rozhraní kov - půdní elektrolyt je výrazně urychlován. Bludný proud o hodnotě 1 A dokáže za jeden rok rozpustit 10 kg Fe nebo 37 kg Pb.

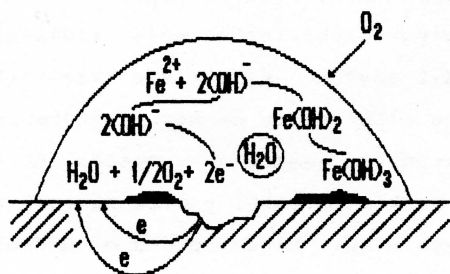
3.3.4 Koroze v atmosféře

Předcházející prostředí představovala jen dílčí části korozního prostředí, i když ně nevýznamnou. Větší část technických výrobků je ale vystavena působení vnější atmosféry, ve které dochází k atmosférické korozi.

Atmosférická koroze je koroze elektrochemickou. Její specifičnost je ale v tom, že elektrochemický děj probíhá pouze v tenké vrstvě elektrolytu na rozdíl od případů elektrochemické koroze, při níž je korodující kov ponořen do agresivního elektrolytu. Malá tloušťka elektrolytu a stálý styk s nadbytkem vzdušného kyslíku vytváří předpoklad pro to, aby katodické dílčí reakce probíhaly převážně s kyslíkovou depolarizací. Malý objem elektrolytu způsobuje jeho rychlé nasycení korozními zplodinami, což může zpomalovat průběh atmosférické koroze. Převážně neutrální, nebo mírně kyselá reakce elektrolytu je příčinou vzniku tuhých korozních zplodin.

Mechanismus atmosférické koroze

Základní podmínkou pro průběh elektrochemických dějů v atmosféře je existence vrstvičky elektrolytu na povrchu kovu. V reálných podmínkách má atmosféra vždy určitý obsah vlhkosti. Ta může adsorbovat na povrchu kovu. Aby měla charakter elektrolytu, musí být v kapalně fázi, nikoliv ve formě adsorbovaného plynu. Na ideálně rovném povrch k tomu dojde až po nasycení atmosféry vodní parou. Skutečný povrch není nikdy ideálně rovný. V trhlinách, nerovnostech nebo vlivem tuhých nečistot dochází ke kapilární kondenzaci a tak k vytvoření jedné ze základních podmínek pro rozvoj atmosférické koroze. Voda v kapalně fázi se může na povrchu kovu objevit i jiným mechanismem, např. vlivem deště, orosení, mlhy apod. Pro atmosférickou korozi je však určující vzdušná vlhkost. Minimální hodnota relativní vlhkosti, při níž dojde na povrchu k vytvoření vrstvičky vod, se nazývá *kritická vlhkost*.



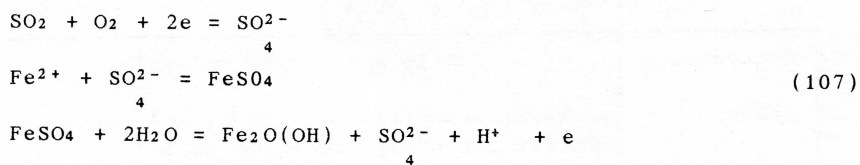
Obr. 54.
Mechanismus atmosférické koroze oceli

Mezní hodnotou, při níž se již mohou vytvořit podmínky pro rozvoj atmosférické koroze, je relativní vlhkost $> 80 \%$. Tloušťka vrstvičky vody závisí na mechanismu vzniku. Vrstvička sorpčního původu je nesouvislá až souvislá a dosahuje tloušťky $10 \mu\text{m}$. Vrstvy vzniklé orosením při teplotách pod rosným bodem mají tloušťku do $100 \mu\text{m}$ a vrstvy vzniklé

srážkami jsou silné až 0,4 mm. Vrstvička vody vzniklá sorpčním mechanismem je velmi tenká a protože zatím nepředpokládáme, že povrch kovu nebo vnější atmosféra by byly znečištěna agresivními složkami, bude i její chování jako elektrolyt specifické. Koroze bude probíhat za stálého přebytku kyslíku. Převažovat bude katodická kyslíková depolarizace (obr. 54.). Vrstvička se bude rychle zaplňovat korzními zplodinami a tím bude docházet k zpomalování korozního děje.

Reálná atmosféra je znečištěna plynnými a rozpustnými tuhými nečistotami. Znečištění atmosféry se do průběhu korozního děje aktivně zapojuje. Již velmi malá koncentrace agresivních látek může zvýšit korozi deset i vícekrát. Za nejvýznamnější korozní složky atmosféry jsou pokládány SO_2 , NO_x , H_2S , Cl_2 , $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$, Cl^- a saze. Charakterizace těchto základních stimulatorů koroze je uvedena v tab. 10.

Nejrozšířenější agresivní složkou je oxid siřičitý. Mechanismus jeho korozního působení na železo lze popsat následujícími rovnicemi:



Způsob vzniku roztoku elektrolytu na povrchu kovu ovlivňuje charakter atmosférické koroze. Velmi tenké, nestékající vrstvičky vytvářejí značně koncentrované roztoky, v nichž zejména síranové a chloridové iony vyvolávají nerovnoměrné formy korozního napadení (*síranová aglomerační hnízda*). Pro tlustší, stékající vrstvy tím, že smývají rozpustné agresivní složky a hygroskopické nečistoty, je charakteristické snížení agresivity.

Další z činitelů ovlivňující průběh atmosférické koroze je teplota. Dalo by se předpokládat, že jako u každého jiného elektrochemického děje se bude rychlost atmosférické koroze se stoupající teplotou velmi silně zvyšovat. V reálných atmosférách se tato obecná zákonitost jednoznačně neuplatňuje. Souvisí to s vlhkostí. Zvýší-li se teplota, může vlhkost atmosféry klesnout pod kritickou hodnotu a korozní děj se může zpomalit a postupně zastavit. Relativně studené atmosféry mohou být proto agresivnější než teplejší atmosféry, kde nedochází ke kolísání teploty. Rozporné jsou názory na průběh atmosférické koroze při velmi nízkých teplotách. Předpokládá se, že když voda zmrzne, proces atmosférické koroze se zastavuje. Vliv teploty a vlhkosti na průběh atmosférické koroze vystihuje tzv. *vlhkostně-teplotní komplex*, který se zjišťuje pro jednotlivé reálné atmosféry.

Oxid siřičitý (SO ₂)	
Zdroje	spalovací procesy (uhlí,oleje), petrochemický průmysl metalurgie, výroba celulózy a papíru
Koncentrace	1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ = 0,38 $\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
vnější	venkovní 2 - 15 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ městská 10 - 100 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ průmyslová 50 - 250 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
vnitřní	nevýrobní prostory 30 - 50 % úrovně ve volné atmosféře výrobní prostory až do 2000 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
Napadá	všechny kovy, omezeně ušlechtilé kovy

Oxid dusičitý (NO ₂)	
Zdroje	doprava a spalovací procesy. v průběhu spalování vznikají různé oxidy dusíku, tyto směsy jsou často označovány jako NO _x . Oxid dusičitý vzniká oxidací NO ozónem. Úroveň jeho koncentrace je limitována koncentrací ozónu. Ve spalinách tvoří NO ₂ frakce od 5 do 10 %
Koncentrace	1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ = 0,53 $\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
vnější	venkovní atmosféry 2 - 20 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ městské atmosféry 20 - 150 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
vnitřní	mezi venkovní a vnitřní atmosférou jsou rozdíly v koncentraci NO ₂ velmi malé (s výjimkou bezprostřední blízkosti zdroje znečištění).
Napadá	zejména kovy, jako je měď a mosaz, ve směsi s oxidem siřičitým zesiluje NO ₂ agresivní účinky SO ₂ . Společně s chlórem napadá oxid dusičitý i zlato.

Sirovodík (H ₂ S)	
Zdroje	je přítomný v lokalitách výroby celulózy a papíru, čistíren odpadních vod a skládek odpadů. Velké množství sirovodíku produkuje chemický průmysl (rafinérie olejů, výroba vizkózy), geotermální elektrárny a přírodní zdroje.
Koncentrace	1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ = 0,71 $\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
vnější	běžná 1 - 3 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ venkovní průmyslová 20 - 250 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
vnitřní	úroveň znečištění vnitřních prostředí bývá často vyšší než úroveň volných venkovních atmosfér.
Napadá	zejména měď a její slitiny při všech úrovních relativní vlhkosti vzduchu.

Chlór (Cl_2)	
Zdroje	vyskytuje se v provozech bílení papíru a celulózy, při výrobě hořčíku a titanu, PVC, čistících prostředků a detergentů
Koncentrace	$1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} = 0,34 \text{ mm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
vnější	venkovní koncentrace je velmi nízká $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, v průmyslových prostředích se může pohybovat kolem $20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
vnitřní	chlór je silně reaktivní a má ve vzduchu velmi krátkou životnost. Koncentrace chlóru je silně ovlivňována dobou transportu mezi zdrojem a vnitřním prostředím. Např. v papírenském průmyslu byly naměřeny koncentrace do $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.
Napadá	většinu kovů dokonce i při nízkých koncentracích. Chlór sám o sobě zesiluje degradační působení ostatních znečištění.

Amoniak a Amonné soli (NH_3 , NH_4^+)	
Zdroje	výroba průmyslových hnojiv, stáje, čistící prostředky
Koncentrace	$1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} = 1,43 \text{ mm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
vnější	na volné atmosféře jsou $< 20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ v blízkosti zdroje dosahují hodnot až $3000 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
vnitřní	pokud se ve vnitřní atmosféře amoniak vyskytuje, není zaznamenáváno žádné výrazné snížení koncentrace
Napadá	zejména kovy na bázi mědi

Chloridy (Cl^-)	
Zdroje:	mořská voda, chloridy používané jako rozmrazovací posypové prostředky, tavidla, otisky prstů.
Koncentrace	
vnější	mořské pobřeží (mořské solné mlhy) od velmi nízkých hodnot $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ až po $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.
vnitřní	většinou jsou ve vnitřních prostorech úrovně koncentrací výrazně nižší v porovnání s venkovní atmosférou. Redukce závisí na způsobu větrání.
Napadá	většinu kovů

Saze	
Zdroje	spalovací procesy, doprava, výrobní procesy.
Koncentrace	
vnější	venkovní $< 5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ městské a průmyslové do $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
vnitřní	v nevýrobních provozech je koncentrace prašnosti značně snižena v porovnání s volnou atmosférou. V provozech se může pohybovat výskyt sazí až v koncentracích do $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.
Napadá	spolu s plynnými agresivními složkami atmosféry všechny kovy, neboť podporuje adsorpční děje.

Tab. 10. Charakterizace základních stimulátorů koroze

Kinetika atmosférické koroze

Atmosférická koroze probíhá, jak bylo uvedeno, v relativně komplikovaném systému:

kov $\leftrightarrow$ korozní zplodiny $\leftrightarrow$ povrchový elektrolyt $\leftrightarrow$ atmosféra

Ke korozi může docházet jen v periodách ovlhčení, přičemž doby existence roztoku elektrolytu na povrchu kovu jsou závislé na klimatologických, meteorologických a aerochemických charakteristikách atmosférického prostředí. V reálné atmosféře jsou podmínky pro rozvoj atmosférické koroze značně proměnné. Přerušovaný průběh atmosférické koroze lze popsat vztahem:

$$K_t = \int_0^n v_k \tau \quad (108)$$

Uvedený vztah vyjadřuje skutečnost, že projevy koroze se sčítají. Délka jednotlivých period ovlhčení τ závisí na okamžitých hodnotách teplotně-vlhkostního komplexu. Rychlost koroze v_k je závislá na druhu korodujícího kovu, aktivitě vody v roztoku elektrolytu (a_{H_2O}), aktivitě korozních stimulátorů (a_z) a na teplotě:

$$v_k = f(\text{Me}, a_{H_2O}, a_z, T) \quad (109)$$

Zvláštní význam má v tomto vztahu druh korodujícího kovu. Z hlediska kinetiky koroze dělíme kovy do čtyř skupin:

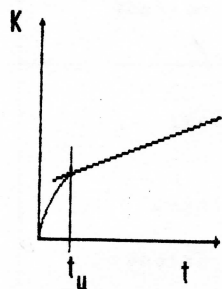
1. Kovy schopné plně a opakovaně reagovat se stimulatory koroze (železné kovy, ocel a litina s nízkým obsahem přísad)
2. Kovy schopné se stimulatory koroze vytvářet stabilní soli nebo hydrosoli (zinek, měď, olovo, kadmiu)
3. Kovy vykazující v atmosférických podmínkách pasivitu (korozivzdorné ocelteplitan, hliník)
4. Kovy v atmosférických podmínkách korozně imunní (zlato, platina, rhodium, paladium)

Kovy první skupiny korodují za stejných podmínek o jeden řád rychleji než kovy skupiny druhé. Třetí skupina kovů se v méně agresivních atmosférách vyznačuje téměř korozní absolutní stálostí. Kovy čtvrté skupiny nekorodují ani v extrémně agresivních atmosférách.

Na základě znalosti chování jednotlivých kovů v agresivní atmosféře je možné stanovit střední roční ustálenou rychlost koroze ze vztahu:

$$v_k = k \tau^n Z^m \quad (110)$$

kde konstanty charakterizující jednotlivé kovy (k , n , m) se získávají regresní analýzou v_k pro uhlíkovou ocel, zinek, měď a hliník po dlouhodobých expozicích v prostředí s časově proměnným znečištěním atmosféry Z .



Obr. 55.
Střední ustálená
korozní rychlost

Pojem střední ustálená rychlost koroze vyjadřuje skutečnost, že průběh atmosférické koroze probíhá v počátečním stadiu tak jak je to znázorněno na obr. 55. V počáteční fázi korozního procesu je potřeba uvažovat neustálený korozní stav, který je u jednotlivých skupin kovů různý. U kovů první skupiny k ustálení korozního procesu v atmosféře dochází po několika

týdnech až rocích, zejména u patinujících ocelí. U neželezných kovů se naopak neustálená počáteční perioda koroze zanedbává.

Klasifikace korozní agresivity

Rozvoj atmosférické koroze závisí na stimulátorech koroze, úrovni relativní vlhkosti, teplotě a korozně znehodnocovaném kovu. Při klasifikaci korozní agresivity je nutné brát v úvahu i to, že ke korozním procesům dochází nejenom ve venkovní atmosféře ale i ve vnitřních prostorech, kde může mít tento degradační děj specifický průběh. Teoreticky by měl klasifikační systém vycházet ze všech těchto faktorů. Stávající úroveň poznání nedovoluje všechny souvislosti komplexně kvantifikovat a do klasifikačního systému zahrnuje pouze faktor znečištění a vlhkosti.

Klasifikace doby ovlhčení

Od určité úrovně relativní vlhkosti je korozní proces podstatně urychlen. Kritická vlhkost se mění podle materiálu, typu znečištění a stupně povrchové drsnosti i charakteru prostředí. Pro základní kovy ve venkovních podmínkách je doba ovlhčení definována jako doba, za kterou v průběhu roku nepoklesne teplota pod 0 °C a relativní vlhkost pod 80 %. Tuto definici doby ovlhčení lze vztáhnout i na vnitřní prostory, je však nutné mít na zřeteli, že místní teplotní změny mohou vyvolávat lokální kondenzace na chladnějších místech či ve štěrbinách. Např. vzduch při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti 50 % může způsobit na povrchu o teplotě 10 °C již významnou kondenzaci vodní páry. Klasifikace doby ovlhčení je uvedena v tab. 11. [30].

Kategorie	Doba ovlhčení		Charakterizace prostředí
	(h.r ⁻¹)	(% r)	
1	10	0,1	vnitřní prostředí s řízenými podmínkami
2	10 - 250	0,1 - 3	vnitřní prostředí s neřízenými podmínkami
3	250 - 1000	3 - 10	vnitřní prostředí skladů
4	1000 - 2500	10 - 30	venkovní atmosféra v suchých chladných klimatech
5	2500 - 5500	30 - 60	venkovní atmosféra v mírných a teplých klimatech
6	> 5500	> 60	venkovní atmosféry v tropickém klimatu

Tab. 11. Klasifikace doby ovlhčení

Klasifikace znečištění

Současné názory na klasifikaci stimulatorů atmosférické koroze jsou ve stadiu určitých změn. Dosud platná klasifikace je založena na hodnocení koncentrace dvou základních složek agresivní atmosféry - oxidu siřičitého a chloridových iontů. Pro každý z těchto stimulatorů koroze se rozděluje atmosféra do čtyř diferencovaných typů atmosfér, které se mohou podle reálných podmínek kombinovat a vytvářet tak sdružený typ korozní atmosféry (tab. 12. [30]).

Druh znečištění	Koncentrace ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	Smluvní označení znečištění	Typ atmosféry znečištěná
SO_2	< 20	P1	relativně čistá
	20 - 60	P2	městská
	60 - 120	P3	průmyslová
	120 - 250	P4	průmyslová silně znečištěná
Cl^-	0,3	S1	relativně čistá
	0,3 - 4	S2	přímořská 1
	4 - 30	S3	přímořská 2
	30 - 300	S4	mořská

Tab.12. Kategorie korozní agresivity atmosféry

Jednotlivým stupňům agresivity atmosféry se přisuzuje ustálená rychlost koroze nebo korozní úbytek nelegované oceli v tomto prostředí za 10 roků (tab. 13. [30]). Korozní úbytky zinku, mědi a hliníku jsou v tab. 14. [30].

Stupeň korozní agresivity	Ustálená rychlost koroze ($\mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$)	Korozní úbytek za 10 roků (μm)
1	-	< 1
2	-	< 10
3	5 - 10	< 150
4	10 - 30	< 350
5	30 - 50	< 600

Tab. 13 Koroze nelegované konstrukční oceli

Ve světě se začíná uplatňovat klasifikace korozní agresivity založené na korozi mědi (klasifikační systém ANSI/ISA [27]). V některých případech je měď nahražována stříbrem (prostředí se sirníky) nebo ocelí či zinkem

(venkovní prostředí). Svým pojetím je tato klasifikace velmi vhodná pro elektrotechniku.

Kov	Ustálená rychlost koroze ($\mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$)					Korozní úbytek za 10 roků (μm)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Zn	< 0,01	< 0,1	< 2	< 4	< 8	< 1	< 10	< 25	< 45	> 45
Cu	< 0,01	< 0,01	< 2	< 3	< 8	< 0,1	< 1	< 20	< 40	> 40
Al	-	< 0,001	0,1	< 0,2	< 3	-	-	< 0,5	< 2,5	< 25

Tab. 14. Koroze zinku, mědi a hliníku

Agresivní látky jsou roztrženy do tříd podle stoupající úrovně výskytu znečišťující látky. Pro kapalně aerosoly jsou klasifikovány úrovně aktivních znečišťujících látek, pro tuhé částice je klasifikována velikost a koncentrace částic a pro plynná znečištění jsou užity dvě charakterizace prostředí:

- přímé měření vybraných znečišťujících plynů
- monitoring reaktivity prostředí t.j. rychlost reakce prostředí s mědí, hodnocená měřením tloušťky vzniklého filmu, složením filmu nebo hmotnostním úbytkem.

Klasifikované úrovně plynných prostředí podle ISA jsou uvedeny v tab. 15.

Úroveň - stupeň	G1 slabý-mírný	G2 střední	G3 silný	GX velmi silný
Tloušťka korozního filmu - vrstvy na Cu po 1 měsíci expozice (nm)	< 30	< 100	< 200	≥ 200
Koncentrace plynu (ppb)				
H ₂ S	< 3	< 10	< 50	≥ 500
SO ₂ , SO ₃	< 10	< 100	< 300	≥ 300
Cl ₂	< 1	< 2	< 10	≥ 10
NO _x	< 50	< 125	< 1250	≥ 1250
HF	< 1	< 2	< 10	≥ 10
NH ₃	< 500	< 10 000	< 25 000	≥ 25 000
O ₃	< 2	< 25	< 100	≥ 100

Tab. 15.

Klasifikační systém ISA - plynná znečištění prostředí

Kategorie	Znečištění $\mu\text{g.m}^{-3}$							Poznámka
	SO_2	NO_2	H_2S	Cl_2	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$	Cl^-	saze	
P1	< 10	<25	<3	<1	< 10	< 1	<2	velmi nízká
P2	10-30	25-150	3-10 ¹ 3-20 ²	1-2	10-250	1-5	2-20	nízká
P3	30-100	150-500	10-50 ¹ 20-100 ²	2-5	250-1000	5-10	20-75	střední
P4	100-300	500-1000	50-100 ¹ 100-200 ²	5-10	1000-1000	10-50	75-150	vysoká
P5	>300	>1000	>100 ¹ >200 ²	>10	>10000	>50	>150	velmi vysoká

Pozn. 1 limity je-li použito stříbro

2 limity pro ostatní materiály

Tab. 16. Klasifikace znečištění

Korozní agresivitu prostředí lze hodnotit i na základě znalosti doby ovlhčení a úrovně znečištění (tab. 16, 17. [30]). Tento postup musí být ale aplikován opatrně, zejména pro vnitřní prostředí.

Doba ovlhčení	Znečištění				
	P1	P2	P3	P4	P5
1	G1	G1	G1-2	G1-2	G2
2	G1	G1-2	G2	G2	G2
3	G1-2	G2	G2	G2-3	G3
4	G1-2	G2	G2-3	G3	G3-X
5	G2	G2-3	G3	G3-X	GX
6	G2	G3	G3-X	GX	GX

Tab. 17.

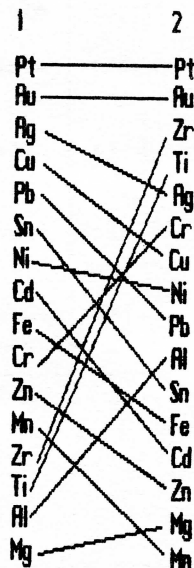
Korozní agresivita prostředí stanovená na základě úrovně znečištění a doby ovlhčení

3.4 Korozní charakteristiky vybraných kovů

Reakce kovu s okolní agresivní atmosférou závisí na celé řadě faktorů, mimo jiné i na vlastním kovu. V této stati budou probrány z korozního hlediska všechny kovy, mající uplatnění v elektrotechnice. Srovnání těchto kovů z hlediska jejich standardních potenciálů a korozní odolnosti je na obr. 56.

3.4.1 Cín a jeho slitiny

Cín a slitina cín-olovo se velmi rychle pokrývají vrstvou oxidů (SnO , SnO_2). Tyto vrstvy mají dobrou korozní odolnost a jsou stálé. Znečištění chlórem a chloridy napadá oxidové vrstvy a urychluje korozi základního kovu. Fáze olova v povlacích slitin cín-olovo je citlivá na zkondenzovanou vlhkost a ve velmi vlhkých prostředích dochází na těchto povlacích k rychlé korozi.



Obr. 56.
Srovnání elektrochemické ušlechtilosti (1) s průměrnou korozní odolností (2) vybraných kovů

Dominantním degradačním mechanismem povlaků s cínem nebo cín-olovem je fretting. Cín a cín-olovo by neměl být používán v kombinacích s ušlechtilými kovy, jako je zlato nebo stříbro a s tvrdými kovy jako je např. nikl nebo tvrdé zlato. Tyto kombinace materiálů mohou vyvolat bimetalickou korozi nebo zvýšit nebezpečí frettingové koroze.

Užití galvanických cínových povlaků přináší riziko tvorby whiskerů. K tomu dochází u povlaků cínu přímo na mědi nebo slitinách mědi (speciálně mosazi). Lesklý cín, vzhledem k vyššímu vnitřnímu pnutí je

více náchylný ke vzniku whiskerů než matný cín. Nebezpečí může být sníženo přetavením cínu, legováním olova nebo použitím niklu jako mezivrstvy. Kontakty s povlaky cínu nebo slitiny cín-olovo by neměly být vystaveny zvýšeným teplotám, neboť měď ze substrátu v těchto podmínkách difunduje do povlaku a skrz povlak se dostává na povrch, kde oxiduje. Také nikl není při vyšších teplotách vhodným barierovým materiálem.

Korozní rozrušení cínu může být někdy zaměňováno s tzv. *cínovým morem*, jevem při kterém dochází k přeměně čtverečné krystalické soustavy v soustavu kubickou. Dochází k němu při poklesu teploty pod $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4.2 Hliník

Hliník patří mezi málo ušlechtilé kovy, ale v řadě prostředí se uplatňuje jeho schopnost přecházet rychle do pasivního stavu. Je to dáno velkou chemickou reakční schopností hliníku vytvořit na svém povrchu stabilní oxidové vrstvičky.

V suchém prostředí dochází na povrchu hliníku v průběhu několika minut k vytvoření vrstvičky Al_2O_3 o tloušťce 10^{-10} m. Po několika dnech naroste

oxidová vrstvička do tloušťky $3 \cdot 10^{-9}$ m. Potom se zvyšuje jen velmi pomalu. Za přítomnosti vzdušné vlhkosti a ostatních atmosférických faktorů je tloušťka pasivní vrstvičky řádově 10^{-6} m. O vlastnostech oxidové ochranné vrstvy rozhoduje okolní atmosféra. V prostředí s chloridovými ionty dochází k lokálnímu koroznímu napadení (pittingu).

Samotný hliník má silnou tendenci ke koroznímu praskání. Pokud je hliník používán v integrovaných obvodech, může vlivem penetrace vlhkosti pod pouzdro docházet vedle pittingové koroze i k elektrolytické, nebo je-li hliník spojen se zlatem i k bimetalické korozi. Korozní napadení je urychlováno přítomností chloridů či jiných agresivních složek atmosféry.

3.4.3 Chrom

Chrom je pro svou vysokou korozní odolnost používán především v mnoha prostředích jako kov pro povrchové úpravy. Chromové povlaky se vytváří buď jako dekorativní a ochranné, nebo technické.

Ozdobně ochranné povlaky se aplikují v systému Ni-Cr nebo Cu-Ni-Cr. Tloušťka chromu v těchto systémech je vždy velmi nízká (pod 1 μ m). Ochranná účinnost je zajišťovaná podkladovými vrstvami. Druhým typem povlaků jsou povlaky funkční. Tento typ povlaku se vytváří v tloušťkách řádově větších (až několik mm) a používá se pro funkční plochy, kde je třeba dosáhnout vysoké tvrdosti a otěruvzdornosti povrchu.

Chrom má vysokou korozní odolnost ve všech atmosférických prostředích a všech kategoriích umístění. Dobrou korozní odolnost má vůči H_2S a organickým sloučeninám a to i za vyšších teplot. Korozní chování ozdobně ochranných povlaků je dáno skladbou vrstev, jejich tloušťkou a technologií provedení (bezporézní, mikrotrhlinkový chromový povlak atp).

Technické povlaky se provádějí bez mezivrstev. Zvýšená tloušťka zaručuje odolnost povlaku proti opotřebení a zajišťuje zároveň optimální protikorozní ochranu. Dominantní postavení v tomto provedení povrchové úpravy má ale technická funkce povlaku.

3.4.4 Kadmium

Kadmium je kov, který se v minulosti uplatňoval v technické praxi jako ochranný povlak oceli. Základní korozní vlastnosti a projevy kadmia jsou velmi blízké zinku. Stejně jako zinek má anodické vlastnosti a korozní odolnost závisí na vlastnostech korozních produktů. V současnosti se z ekonomických a hlavně ekologických důvodů od užití kadmia ustupuje. Kadmiové povlaky se používají jen ve specifických případech (letecká a vojenská technika).

Korozní odolnost kadmiových povlaků ve vnější atmosféře se mění podle podmínek prostředí (podle druhu znečištění a režimu ovlhčování). Méně odolné jsou kadmiové povlaky v průmyslových atmosférách s rozhodujícím vlivem oxidu siřičitého. Naopak odolné jsou v prostředích uzavřených prostorů, vlhkých a teplých provozních podmínkách. Relativně dobrou korozní odolnost mají kadmiové povlaky v atmosférách znečištěných formaldehydem, kyselinou mravenčí nebo octovou.

3.4.5 Měď

Měď má pro své elektrické a tepelné vlastnosti široké uplatnění v elektrotechnice. Korozní odolnost mědi je dána její elektrochemickou ušlechtilostí. K odolnosti přispívá i to, že měď vytváří na svém povrchu tuhé korozní produkty. Tato vlastnost se vyskytuje u všech slitin mědi.

Atmosférická koroze mědi a jejích slitin může probíhat jak při nadkritických relativních vlhkostech vzduchu, kdy se tvoří již viditelné tenké vrstvy elektrolytu, tak i v relativně suchém prostředí. Při působení čistého suchého vzduchu se pokrývá měď a její slitiny tenkou vrstvou oxidů, která se s časem zvětšuje. Jestliže je suchý vzduch znečištěn H_2S , roste tenká vrstva korozních zplodin mnohem rychleji.

Měď je citlivá na široké spektrum znečištění. Výrazně korozi mědi urychluje roztok elektrolytu na povrchu. Rychlost závisí na době a intenzitě ovlhčení povrchu, teplotě vzduchu a obsahu stimulatorů koroze (SO_2 , Cl^-). V prostředí znečištěném oxidem siřičitým může koroze mědi začínat již při relativních vlhkostech nad 75 %.

Oxid siřičitý reaguje za přítomnosti vody a vzdušného kyslíku s mědí a vytváří na jejím povrchu oxid měďnatý a bazický síran měďnatý. To jsou základní složky korozních produktů. V atmosférách, které obsahují chloridy, se na povrchu tvoří zásadité soli, které zvyšují korozní působení atmosféry. Většinou v těchto podmínkách dochází k rovnoměrné korozi. U slitin mědi, např. mosazi může docházet ke koroznímu praskání.

Rovnoměrná rychlost koroze mědi a většiny jejích slitin se pohybuje ve venkovní atmosféře v rozmezí 0,2 až 0,6 μm za rok. V městské atmosféře je korozní rychlost mědi 2,2 μm za rok a v mořské atmosféře 0,6 až 1,1 μm za rok.

Dalším korozním mechanismem, s kterým se setkáváme u slitin mědi, je odzinkování. K odzinkování dochází i u mosazí s obsahem mědi přes 90 %. U elektronických součástí a prvků je měď obvykle používána s povlaky. Měď v tomto případě může difundovat póry povlaku a korodovat na jeho povrchu. Koroznímu působení může být měď vystavena nejen v místech pórů ale i nesouvislých místech povlaku. U mědi se stříbrnými nebo zlatými povlaky se může-

me setkat s plížením korozních produktů mědi. Rychlost koroze slitin mědi a rychlost plížení přes zlato roste s růstem obsahu mědi. Měď je také náchylná k elektrolytické korozi.

V silně agresivních prostředích může souvislá koroze mědi přivodit poruchy na deskách plošných spojů. Tlustý film korozních produktů se může uvolnit, vytvořit můstky mezi vodiči a tak způsobit zkraty nebo nežádoucí vzrůst proudu izolační částí.

3.4.6 Nikl

Nikl je v elektrotechnice používán jako čistý kov nebo jako složka slitin. Z korozního hlediska jsou slitiny niklu jedním z nejvýhodnějších konstrukčních materiálů, protože se jejich vlastnosti dají vhodnou kombinací legovacích prvků upravit tak, aby odolávaly nejrozličnějším silně agresivním prostředím.

S čistým niklem se v elektrotechnice setkáváme ve formě ochranných povlaků korozně méně odolných nosných materiálů. V těchto případech je nikl používán buď jako mezivrstva, která omezuje korozi, nebo jako vrstva, která má dekorativní účel. Mezivrstva v galvanickém povlaku plní funkci bariéry proti difuzi nosného kovu (obvykle mědi nebo zinku). Mezivrstvy niklu jsou také aplikovány jako ochrana proti tvorbě cínových whiskerů.

V běžných vnitřních atmosférách mají niklové povlaky vysokou korozní odolnost a zachovávají si i svůj lesklý vzhled. Pokud dochází ke korozi, pak v těchto prostředích převládá rovnoměrná koroze a pitting. V těchto podmínkách je nikl pokryt vrstvou oxidů, která ho v mírných prostředích chrání proti dalšímu napadení. Oxidový film má ale charakter nevodivé (izolační) vrstvy.

Na vnější atmosféře je stálost niklových povlaků výrazně snižována znečištěním atmosféry, s níž nikl reaguje a vytváří na svém povrchu tmavé a jinak zbarvené korozní produkty (většinou různé sloučeniny s obsahem síry). Ve velkém rozsahu je atmosférická koroze niklových povlaku určována obsahem oxidu siřičitého a vlhkosti v provozním prostředí.

3.4.7 Ocel

Uhlíková ocel je pro vhodné mechanické vlastnosti a dobrou zpracovatelnost nejrozšířenějším konstrukčním materiálem. Z korozního hlediska však patří mezi méně odolné materiály.

Atmosféra	Hmotnostní úbytek (g.m ⁻²)
venkovská	300
městská	300 - 500
průmyslová	500 - 700
průmyslová silně znečištěná	700

Tab. 18.

Hmotnostní úbytky oceli v prvním roce působení vnějších atmosfér mírného pásma.

Ocel spontánně vytváří na svém povrchu oxidy a další korozní produkty s omezenou ochrannou schopností. Ve většině venkovních prostředí a ve vnitřních průmyslových prostředích dochází ke koroznímu napadení oceli i při nižších relativních vlhkostech vzduchu než je kritická vlhkost.

Základní příčinou atmosférické koroze oceli je vlhkost, která spolu s agresivními složkami atmosféry vytváří na povrchu vrstvu elektrolytu, ve které dochází ke korozi. Hlavním stimulátorem atmosférické koroze je oxid siřičitý. V elektrolytu na povrchu oceli dochází k rychlé oxidaci oxidu siřičitého na oxid sírový, který tvoří ve vodě síranové ionty.

Síranové ionty se pak aktivně podílejí na anodické reakci železa, která probíhá v několika základních stádiích. Konečným produktem těchto procesů je hydratovaný oxid železitý (rez). Obdobný průběh má koroze vyvolaná chloridovými ionty.

Průběh atmosférické koroze oceli ovlivňuje řada faktorů (vlhkost, teplota, znečištění, proudění vzduchu), které se v jednotlivých prostředích uplatňují v různé míře. Vždy má ale dominantní postavení oxid siřičitý. Korozní rychlost oceli v závislosti na obsahu oxidu siřičitého v atmosféře mírného pásma po roce expozice udává tab. 18. [2]. Časem se korozní rychlost oceli snižuje. Ustálený roční korozní úbytek v málo znečištěné vnější atmosféře je 5 až 30 μm a v silně znečištěné atmosféře dosahuje hodnot až 50 μm . To je nutné brát v úvahu při konstrukčním návrhu zařízení.

3.4.8 Palladium a slitiny palladia

Palladium a slitiny palladia jsou považovány za alternativní náhradu zlata, především pro aplikace v konektorech. Zlato je v těchto případech používáno jen jako tenká vrstva na palladiu.

Z korozního hlediska probíhá znehodnocování palladia v agresivních podmínkách stejně jako u zlata. Palladium je ušlechtilý kov s omezeným trendem tvorby korozních produktů při interakci s prostředím. Je však cit-

livé na chlór. Na rozdíl od zlata je méně náchylné k plížení korozních produktů. Slitiny palladia jsou obvykle méně ušlechtilé než čisté palladium a proto jsou více náchylné k rovnoměrné korozi. Např. slitina palladium-stříbro je citlivá na sirníky a vytváří na svém povrchu vrstvy sirníku stříbrného.

Koroze palladiových povlaků v pórech i plížení korozních produktů po povrchu určuje korozní chování těchto povlaků. Na povrchu palladiových povlaků se mohou vlivem působení polymerů, nebo vlivem vibrací či tepelných změn vytvářet nevodivé (izolační) vrstvy. Palladium se někdy chrání velmi tenkou vrstvou zlata. Zlato snižuje nebezpečí vzniku třecích polymerů, působí jako tuhé mazadlo.

3.4.9 Stříbro a slitiny legované stříbrem

Stříbro má ze všech kovů používaných v elektrotechnice nejvyšší elektrickou a tepelnou vodivost. Je však velmi měkké a má malou pevnost za tepla.

V čistých atmosférách stříbro prakticky nekoroduje. Velmi silně je však napadáno sirným znečištěním (např. sirovodíkem), které vyvolává na povrchu stříbra rovnoměrnou korozi a vytváří elektricky málo vodivou vrstvu sulfidů. Růst sirníku na stříbre v závislosti na čase je lineární. V omezeném rozsahu je tvorba sirníku stříbrného závislá na vlhkosti. Snížením relativní vlhkosti či zvýšením teploty můžeme někdy vyvolat snížení a jindy zvýšení korozní rychlosti stříbra. Tvorba sirníků může být vyvolána i kontaktem stříbra s látkami obsahující sloučeniny síry (např. pryží). Filmy či vrstvy sirníku stříbrného vzniklé při rovnoměrné korozi jsou relativně měkké a snadno se porušují. Ve velmi agresivních prostředích může docházet ke vzniku a vývoji whiskerů sirníku stříbrného, které mohou v průběhu několika let narůst do délky i několika milimetrů. Protože sirník stříbrný je polovodivý, mohou tyto whiskery způsobovat v elektronickém zařízení zkrat. Tlusté vrstvy sirníku stříbrného mohou z povrchu odpadat a na jiných místech vytvářet vodivé cesty.

Důvodem pro omezování stříbra ve výrobě elektronických prvků je celá řada. Jedním z nich je migrace korozních produktů stříbra na izolační plochy. Při používání stříbra je třeba počítat i s elektrolytickou korozí. Nebezpečí elektrolytické koroze je větší, je-li stříbro pod elektrickým zatížením v kontaktu s navlhavým izolantem.

Tloušťka a kvalita stříbrných galvanických povlaků je velmi důležitá zejména s ohledem na korozní napadení v pórech, zvláště je-li nosným materiálem měď. Korozní produkty mědi z hran či pórů mohou přelézat a tvořit na

povrchu vrstvu znehodnocující jak kontaktní vlastnosti povlakového systému, tak popřípadě zhoršovat jeho pájitelnost.

Protože stříbro je méně ušlechtilý kov než zlato, pozlacování stříbrných kontaktů tenkými povlaky zlata není nejvhodnější způsob zvyšování korozní odolnosti, dokonce ani ve středně agresivních prostředích. Zlaté povlaky jsou totiž velmi rychle pokryty korozními produkty - siriíkem stříbrným.

3.4.10 Zinek

Zinek je kov, který nemá takové mechanické vlastnosti, aby mohl být využíván jako konstrukční materiál. Má však velmi dobré korozní vlastnosti ve většině atmosférických prostředích. Převážně je proto aplikován jako povlakový materiál.

Zinek je elektrochemicky méně ušlechtilý než většina používaných technických kovů. Vytvářené ochranné povlaky jsou anodického typu. Důsledkem této vlastnosti zinkových povlaků je, že při kontaktu zinku nebo zinkového povlaku s jinými kovy dochází k elektrochemické korozi, kdy zinek koroduje rychleji.

Přesto, že zinek patří mezi neušlechtilé kovy, je jeho korozní odolnost ve většině atmosfér velmi dobrá. Hlavní důvod je v odlišné funkci stimulatorů koroze, které přicházejí do styku s korodujícím povrchem. Na zinku se korozně aktivní látky váží do nerozpustných či omezeně rozpustných složek korozních produktů, které vykazují ochranné vlastnosti.

Atmosféra	Korozní rychlost ($\mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$)
venkovská	0,4 - 5
městská	1,6 - 7
průmyslová	3,4 - 11
přímořská	0,6 - 15
tropická	0,5 - 39

Tab. 19. Korozní rychlost zinku v různých prostředích

Koroze zinku probíhá většinou rovnoměrně. Charakter korozních produktů je závislý na prostředí, ve kterém ke korozi dochází. V čistých prostředích se tvoří na povrchu zinku vrstva hydroxidu zinečnatého s oxidem zinečnatým. Tato vrstva má již během několika dní dobré ochranné vlastnosti. V různě znečištěných atmosférách vznikají složité směsi látek, které se liší svou rozpustností. V extrémně znečištěných atmosférách a vysokých relativních vlhkostech se vytvářejí na povrchu zinku převážně rozpustné korozní produk-

ty bez ochranné schopnosti. Korozní rychlost zinku v různých atmosférách udává tab. 19. [30].

3.4.11 Zlato

Zlato je neoxidovatelný kov a pro své elektrické a korozní vlastnosti má v elektronice nezastupitelné místo. Z ekonomických důvodů se zlato používá především jako povlakový materiál (na kontakty, stykové plochy) a při výrobě některých elektronických prvků.

V normálních podmínkách zlato prakticky nekoroduje. Pokud dochází ke korozi zlatých povlaků je to způsobeno korozi podkladového materiálu.

Korozní chování pozlacených povrchů je ovlivňováno znečištěním. Koroze v pórech je stimulovaná vysokou hodnotou relativní vlhkosti, chlórem, oxidem siřičitým a sirovođíkem. Plížení korozních produktů je stimulováno zejména přítomností sirovođíku. Znečištěná vnitřní průmyslová nebo zemědělská prostředí mají zásadně škodlivé účinky.

Spolehlivost pozlacených kontaktů v mírném prostředí je určena tvarem kontaktu, základním materiálem, mezivrstvou, čistotou a pórovitostí vrchního povlaku. Důležitými konstrukčními faktory majícími vliv na ochrannou účinnost zlatého povlaku je kontaktní síla, odolnost povlaku proti opotřebení a ochranná účinnost krytí kontaktového svazku.

Protože u pozlacených povrchů dochází ke korozi převážně v pórech, je velmi důležitá jeho homogenita, odolnost povlaku proti opotřebení a korozní odolnost substrátu. V agresivních podmínkách je dominantním korozním mechanismem plížení korozních produktů z pórů, hran a oblastí se selektivně vyloučeným zlatým povlakem, což má za následek nespolehlivost pozlacených kontaktů v těchto podmínkách.

Základní literatura k problematice korozního znehodnocování [1], [2], [9].