VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

KOROZE OCELI A HLINÍKU VE VYBRANÝCH PROSTŘEDÍCH

CORROSION OF STEEL AND ALUMINIUM IN CHOSEN ENVIROMENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. JAKUB STAVINOHA
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. EVA NOVOTNÁ, Ph.D.,Paed IGIP
SUPERVISOR

BRNO 2010

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství
Akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Jakub Stavinoha

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Koroze oceli a hliníku ve vybraných prostředích

v anglickém jazyce:

Corrosion of Steel and Aluminium in Chosen Enviroments

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Stanovení korozních rychlostí a korozních projevů při korozním procesu kovů a vybraných prostředích

Cíle diplomové práce:

Získání poznatků o korozních charakteristikách daných kovů ve vybraných korozních prostředích.

Seznam odborné literatury:

1. Roberge, Pierre, R.: Handbook of corrosion engineering. 2000
2. Ash, M., Ash, I.: Handbook of corrosion inhibitors. 2001
3. ČSN 03 8135 Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Korozní zkoušky v kapalinách a parách. Všeobecné požadavky. 1990

Další literární a internetové prameny podle aktuální potřeby.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Eva Novotná, Ph.D.,Paed IGIP

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2009/2010.

V Brně, dne 22.1.2010

L.S.

_____	_____
prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.	prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Ředitel ústavu	Děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se týká korozních degradačních procesů probíhajících na površích kovů exponovaných v různých prostředích. Teoretická část shrnuje základní poznatky v oblasti elektrochemické a atmosférické koroze. Praktická část popisuje experiment koroze hliníku ČSN 42 4005 a oceli ČSN 41 1321 ve dvou typech atmosfér. Závěr práce obsahuje vyhodnocení praktické části na základě teoretických poznatků.

Klíčová slova

Elektrochemická koroze, elektrodový potenciál, Pourbaix diagramy, korozní diagramy, pasivita, atmosférická koroze, typy atmosfér a prostředí, doba ovlhčení, kritická relativní vlhkost, znečišťující látky v ovzduší, oxid siřičitý, koroze hliníku, koroze nízkouhlíkové oceli

Abstract

This Master’s thesis is related to corrosion degradation processes on metal surfaces exposed in different environments. Theoretical part summarises basic principles in electrochemical and atmospheric corrosion. Practical part describes an experimentation of the corrosion process of aluminium ČSN 42 4005 and low carbon steel ČSN 41 1321 in two different atmospheric environments. The conclusion of thesis includes evaluations of the results from practical part on the basis of theoretical principles.

Key words

Electrochemical corrosion, electrode potential, Pourbaix diagrams, corrosion diagrams, passivity, atmospheric corrosion, types of atmospheres and environments, time of wetness, critical humidity level, pollutants in atmosphere, sulphur dioxide, aluminium corrosion, low carbon steel corrosion

STAVINOHA, J. Koroze oceli a hliníku ve vybraných prostředích. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 68 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Eva Novotná, Ph.D.,Paed IGIP.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně dle pokynů vedoucího bakalářské práce a použil jen prameny uvedené v seznamu literatury.

V Brně dne 27. května 2008 Bc. Jakub Stavinoha

Tímto bych rád poděkoval své rodině za morální a materiální podporu v průběhu nejen celého studia, ale i v průběhu dosavadního života. Dále vřele děkuji všem, kteří mi jakýmkoliv způsobem pomohli v úspěšném dokončení této práce.

Jmenovitě bych chtěl poděkovat Ing. Evě Novotné Ph.D., Paed IGIP za podporu, ochotu a věcné připomínky v průběhu experimentu a Ing. Jaromíru Tulkovi, CSc. za odborné rady v oblasti teorie korozní problematiky a ochotě a trpělivosti při návrhu, realizaci a průběhu experimentu.

Speciální poděkování bych chtěl věnovat Bc. Pavlu Máchačovi, za výbornou spolupráci a výpomoc v průběhu experimentu, bez níž by tato práce nikdy nevznikla.

Obsah

1. Úvod....10
2. Cíle práce....11
3. Teoretická část....12
3.1 Elektrochemická koroze....12
3.1.1 Elektrodový potenciál, proud, přepětí [1],[5],[8],[9],[19]....13
3.1.2 Základní děje elektrochemické koroze [1],[3],[5]....14
3.1.3 Kov a jeho elektrodové reakce....15
3.1.3.1 Standardní potenciál kovu [1],[2],[3],[5],[19]....15
3.1.3.2 Kinetická teorie elektrodového potenciálu [1],[5],[8]....16
3.1.3.3 Technicky významné anodické rozpouštění kovu [1]....18
3.1.4 Reakce redox systémů [1],[5]....18
3. 1.5 Transportní děje a polarizace elektrodové reakce....19
3.1.5.1 Difúze a migrace [3]....20
3.1.5.2 Konvekce [3]....21
3.1.5.3 Předřazená chemická reakce [1]....21
3.1.5.4 Ohmická polarizace [1]....21
3.1.6 Spřažené reakce – teorie smíšeného potenciálu [1],[3],[5]....21
3.1.6.1 Korozní diagramy [3]....22
3.1.7 Depolarizační reakce [1],[6],[8],[19]....23
3.1.7.1 Kyslíková depolarizace....23
3.1.7.2 Vodíková depolarizace....24
3.1.7.3 Smíšená depolarizace....25
3.1.7.4 Cementování kovů z roztoku....25
3.1.8 Vliv pH na rychlost koroze, Pourbaixovy diagramy [3]....25
3.1.8.1 Pourbaixovy diagramy pro vodu a kyslík....26
3.1.8.2 Pourbaixovy diagramy pro kovy....28
3.1.9 Příčina a působení korozních článků [1],[2],[8],[18]....29
3.1.9.1 Makročlánek....29
3.1.9.2 Mikročlánky....30
3.1.9.3 Další vlivy....30
3.1.10 Pasivita [1],[3],[8]....31
3.1.10.1 Elektrochemická charakteristika přechodu do pasivního stavu [2]....31
3.1.10.2 Podmínky pro samovolnou pasivaci....32
3.1.10.3 Mechanismus pasivace, kritická pasivační proudová hustota j_p....33
3.1.10.4 Některé vlivy na hodnotu kritické pasivační proudové hustoty [2]....34
3.1.10.5 Pasivační potenciál, růst pasívní vrstvy....34
3.1.10.6 Koroze v pasívním stavu....35
3.1.10.7 Ustálená rychlost reakcí pasívního kovu....35
3.1.10.8 Vliv halogenových iontů na pasivitu kovů [5]....36
3.1.10.9 Elektrická vodivost pasivních vrstev....36
3.1.11 Transpasivita a sekundární pasivita [1]....36
3.2 Atmosférická koroze [1],[4],[5],....37
3.2.1 Typy atmosfér [6]....37
3.2.2 Mechanismus atmosférické koroze....37
3.2.2.1 Vznik vrstvičky elektrolytu....37
3.2.2.2 Elektrochemický charakter atmosférické koroze [6]....38
3.2.3 Důležité reálné faktory při atmosférické korozi....40

3.2.3.1 Doba ovlhčení [2] 40
3.2.3.2 Vliv složení korodujícího kovu na kinetiku atmosférické koroze 40
3.2.3.3 Znečisťující látky v atmosféře [2],[6],[8] 41
3.2.3.4 Teplota [2],[6],[13] 44
4. Experimentální část 45
4.1 Příprava experimentu 45
4.1.1 Výroba vzorků 45
4.1.2 Příprava L profilů a skleniček 45
4.1.3 Atmosférická prostředí, příprava 45
4.2 Metodická část experimentální práce 46
4.2.1 Očištění vzorků a zvážení 46
4.2.2 Umístění 47
4.2.3 Doba expozice 47
4.2.4 Odstranění korozních produktů 47
4.2.5 Metalografie 48
4.2.6 Světelná mikroskopie 49
4.3 Výsledky experimentu 49
5. Vyhodnocení výsledků 50
6. Závěr 56
7. Citovaná literatura 57
8. Seznam použitých zkratek a symbolů 59
Seznam příloh 60
Příloha 1 61
Příloha 2 63
Příloha 3 66
Příloha 4 68

1. Úvod

Snaha člověka ovládnut hmotu a její chování, trápilo lidstvo už od nepaměti. Počínaje prapůvodci člověka, jako byl Homo habilis, který s pomocí odrůdy chalcedonu úspěšně lovil zvěř, až po současné vědce v CERNu "lovící" částice bosonu, další dimenze a částice temné hmoty s podporou vlastností nejmodernějších materiálů, byla snaha člověka dosáhnout pochopení vždy obrovskou hnací silou při rozvoji materiálů.

Auta, lodě, letadla, vodovody, ropovody, urbanistické konstrukce, družice, vačky, písty, ventily, šroubky, vrtáky, chodníky, vozovky, deštníky, umyvadla, vany, kartáčky, čipy a mnoho a mnoho dalších, všechny matriály těchto konstrukcí přicházejí do neustálého styku s vnějším okolím, ať už ve formě plynné, kapalné nebo tuhé. A Stejně jako voda v kapalné fázi vždy vytvoří vodorovnou plochu (s ohledem na zakřivení Země), tak i dvě odlišná prostředí mají tendenci dosáhnout vzájemně vyrovnaného vztahu – rovnovážného stavu, kdy hnací silou, je právě jejich různorodost. Takovým popisem je ovšem dosažena změna pouze v prostorové dimenzi. Aby rovnováha mohla nastat, je nezbytná časová dimenze, která umožní změnu, umožní pohyb. I takto lze popsat "nemoc", kterou trpí všechny materiály a uvažována člověkem subjektivně k jeho měřítkům se pro malé vzdálenosti při působení chemických a elektrochemických sil nazývá koroze.

Rozvoj korozní problematiky šel ruku v ruce s vývojem nových a lepších měřicích přístrojů, stejně jako většina dalších vědních odvětví. Úsilí popsat a definovat vztahy na atomové úrovni při elektrochemických procesech vedly ke stále lepším analýzám probíhajících korozních dějů a umožnily tak předcházet obrovským ekonomickým ztrátám, zapříčiněných právě korozí, v celosvětovém měřítku. I tak jsou často naneštěstí v dnešní době šetření omezovány náklady na prevenci koroze, což zpravidla vede k nesmyslné nízké ochraně materiálu jak jeho složením, tak špatnou volbou druhu nebo jen tloušťky povlaku.

Silně materiální společnost mete vědu do ústraní a nechává vytvářet zbytečné pracovní pozice, které se živí zase jen na materiální společnosti. Je to problém přístupu člověka, který jej limituje v jeho pochopení vyšších souvislostí a odhalení hlubších principů vědy.

Je možné, že poznatky jak o korozi, tak o dalších vědních oborech začnou být najednou limitovány samotnými schopnostmi člověka. Současná kvantová fyzika dostává vědce do problému, na něž se jen stěží hledá odpověď; samotný atom se na určitém místě objeví, až pokud se rozhodneme jej změřit. Jinými slovy – atom je zcela pravděpodobnostně rozprostřený, dokud se člověk na něj nerozhodně dívat. Takže samotný akt měření vytváří tento vesmír a jevy v něm. Pouze vědomé bytosti mohou být pozorovateli; bez nás by existovalo jen rozšiřující se množství možností, ale nic by se s určitostí nikdy nestalo. Asi jako Schrödingerova kočka, na kterou byste se nikdy nepodívaly. Čím více se ponoříte do podstaty hmoty, zjistíte, že všechno co znáte, vlastně neexistuje.

Otázkou tedy je, budeme schopni sledovat jevy spojené např. s korozí do jejích nejzazší podstaty, nebo nikdy nepochopíme vyšší principy hmoty a jejího chování? Má tedy věda vůbec nějaký smysl?

Podle výše uvedeného, je taky možné, že v paralelním světě jsem toto nikdy nenapsal a Vy si to nečtete, anebo to tady není, což zjistíte, až pokud si to přečtete. Každopádně jakékoliv uvědomění, je právě to co nás vede dál vstříc poznání a je to taky důvod, proč by i ty nejzákladnější jevy, měly být popsány.

„Veškerá hmota má původ a existuje pouze jako důsledek síly, která nutí subatomární částice kmitat a udržuje tento nanejvýš chvilkový subatomický vesmír pohromadě. Za existence této síly je odpovědné naše vědomí a inteligentní mysl. Naše mysl je matkou veškeré hmoty."

Max Planck

2. Cíle práce

Cílem této práce je získání poznatků o korozních charakteristikách daných kovů ve vybraných korozních prostředích.

3. Teoretická část

Jakékoliv použití materiálu je dáno především jeho primárně užitnými vlastnostmi, kterými jsou především mechanické vlastnosti (pevnost, pružnost, apod.), často elektrické a tepelné vlastnosti, vzhled povrchu atd. a nejčastěji jejich kombinace. Aby kov mohl plnit svou funkci, musí mít i dostatečnou korozní odolnost, která zajistí, že po celou dobu životnosti kovového výrobku bude bez vážného omezení využitelná primární užitná vlastnost kovu v daném prostředí.

Koroze vede ke snížení primárních užitných vlastností materiálu, tj. snížení pevnostních a plastických hodnot, lomových charakteristik, zhoršení přestupu tepla, zhoršení estetických vlastností, až po úplnou ztrátu funkce součásti. Je tedy zřejmé, že predikce korozního chování a její následná aplikace je významná z hlediska zachování potřebných vlastností materiálu a zvýšení jeho životnosti.

Problematika korozního rozhraní kov – prostředí je velmi komplexní a je nutné na ni pohlížet jako na problém úrovně nanometrů (prvky atomů a jejich vlastnosti). Měřítko, ve kterém se korozní děje odehrávají, znesnadňuje popis těchto dějů a mnoho studií je často spojeno se značnou aproximací skutečně probíhajících pochodů, případně omezeným či individuálním využitím získaných pojednání. I přesto mnoho nových poznatků umožňuje lepší pochopení a náhled na korozní problematiku a uplatnění obecných pravidel, které lze s využitím aplikovat v plošné míře.

V praxi je nejrozšířenějším projevem koroze v atmosférických podmínkách, které podléhá celkově největší povrch konstrukčních materiálů a je příčinou až 80 % všech ztrát způsobených korozí. Jelikož atmosférická koroze probíhá většinou za nízkých teplot, jevy ke kterým při ní dochází, jsou zpravidla elektrochemického charakteru. Pro základních principů probíhajících v průběhu atmosférické koroze je tudíž nezbytné seznámení se základními poznatky elektrochemické koroze.

3.1 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze kovů je samovolný proces vzájemné interakce kovu s okolním elektricky vodivým prostředím, při kterém ionizace atomu kovu a redukce oxidační složky korozního prostředí probíhají současně a jejich rychlosti závisejí na hodnotě elektrodového potenciálu [2].

Jako její příčina byla dříve chápána nezbytná existence článků s oddělenou anodou a katodou na nehomogenní kovové fázi, případně rozhraní kov – kapalina. Pozdější poznatky 40 - tých let 20. století ukázaly, že dílčí reakce elektrochemické reakce mohou probíhat na stejném místě a tedy i na homogenních površích.

Změna pohledu na tuto oxidačně – redukční reakci (provázenou ovšem i výměnou elektronů) umožnila spojení výzkumu s principy elektrochemické termodynamiky a se zákony elektrochemické kinetiky. Velká výhoda při popisu metodiky elektrochemické koroze je popis změny volné entalpie a rychlosti ve snadno dostupných hodnotách elektrodového potenciálu a proudu, popř. proudové hustoty a možnost odděleně sledovat oxidační, nebo redukční část reakce a její kinetiku, což jiné přístupy sledování chemických reakcí (váhové, analytické) tak dobře neumožňují.

3.1.1 Elektrodový potenciál, proud, přepětí [1],[5],[8],[9],[19]

Závislost změny Gibbsovy volné entalpie chemické reakce a jejího elektrodového potenciálu vyjadřuje termodynamický vztah

$$-\Delta G = n\,\mathrm{F}\,\Delta E \tag{1}$$

kde n [-] je počet elektronů, které se při reakci vymění (změna mocenství), F [C] je Faradayův náboj (= 96484 C) a E [V] je přepětí článku (elektrodový potenciál).
Vztah mezi proudem probíhající při jednoduché elektrochemické reakci a rychlosti příslušné reakce je dán Faradayovým zákonem

$$m = \frac{A}{n\,\mathrm{F}}Q = \frac{A}{n\,\mathrm{F}}it \tag{2}$$

Kde m je množství reagované látky, A je relativní atomová nebo molekulová hmotnost reagované látky, Q je prošlý elektrický náboj, i je proud a t je čas. Rychlost reakce je tedy přímo úměrná procházejícímu proudu

$$\frac{m}{t} = \frac{A}{n\,\mathrm{F}}i \tag{3}$$

Elektrodový potenciál má výrazný vliv na průběh chemické reakce. Pokud je elektrodový potenciál E roven rovnovážnému potenciálu E_r určité reakce, pak tato reakce navenek nemůže probíhat. Elektrodová reakce může probíhat, pokud potenciál povrchu elektrody E_r je odlišný od rovnovážného potenciálu

$$E - E_{\mathrm{r}} = \eta \neq 0 \tag{4}$$

kde η je přepětí reakce. Toto přepětí zároveň vyjadřuje hnací sílu reakce (afinitu), protože je úměrné změně Gibbsovy volné entalpie

$$-\Delta G = n\,\mathrm{F}\left(E - E_{\mathrm{r}}\right) = n\,\mathrm{F}\,\eta \tag{5}$$

Přepětí η může s ohledem k hodnotě rovnovážnému potenciálu E_r nabývat kladných nebo záporných hodnot. Znaménko přepětí určuje, ve kterém směru bude reakce probíhat, tj. ve směru oxidace, nebo redukce. Jestliže se proud odpovídající rychlosti oxidace označuje jako kladný a proud redukce jako záporný, pak lze tuto skutečnost vyjádřit vztahem

$$\left(E - E_{\mathrm{r}}\right)i \geq 0 \tag{6}$$

Jestliže je rovnovážný potenciál E pozitivnější oproti rovnovážnému E_r, probíhá na elektrodě příslušná reakce ve směru oxidace a uvolňuje do elektrody elektrony. Naopak, jestliže elektrodový potenciál E je negativnější oproti rovnovážnému E_r, probíhá na elektrodě příslušná reakce ve směru redukce a odebírá z elektrody elektrony.

Značení elektrodového potenciálu jako pozitivního nebo negativního je dáno evropskou konvencí; značení potenciálu látek s redukčními vlastnostmi znaménkem – (alkalické a neušlechtilé kovy) a značení látek s oxidačními vlastnosti znaménkem + (kyslík, ušlechtilé kovy).
Potenciál elektrody a rychlost reakce vyjádřená příslušným proudem (proudovou hustotou j) jsou vzájemně vázány vztahy, jejichž grafickým vyjádřením jsou *potenciostatická polarizační křivka*

$$j = f\left(E\right) \tag{7}$$

popř. *intenziostatická polarizační křivka*

$$E = f(j) \tag{8}$$

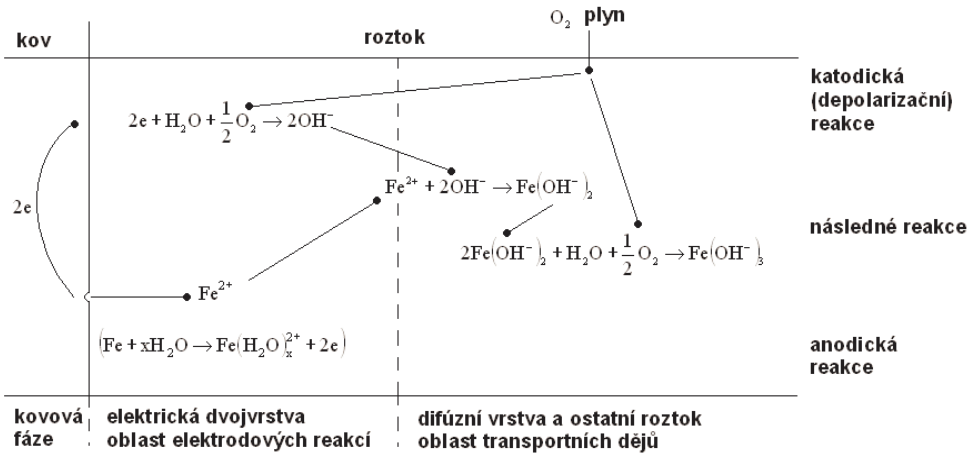
Pro své názorné vyjádření o možnosti a průběhu reakce mají polarizační křivky zvláštní význam, který bude rozveden v dalších kapitolách.

3.1.2 Základní děje elektrochemické koroze [1],[3],[5]

Korozní elektrodové reakce jsou oxidačně - redukční, a proto zde probíhají dvě dílčí reakce – anodická a katodická. Anodické reakci odpovídá oxidace kovu a tedy vlastní korozi. Katodická část zahrnuje redukci některé oxidované složky obsažené v roztoku a nazývá se reakcí *depolarizační*. Jednotlivé dílčí reakce nemohou probíhat samostatně, pokud elektrodou neprochází žádný vnější proud.

Vzájemná souvislost mezi dílčími ději je dána *podmínkou zachování elektroneutrality*; elektrony poskytovány anodickou reakcí musí být spotřebovány při reakci depolarizační, jinak dochází k nahromadění náboje a posunu reakce s tendencí brzdění anodické reakce.

Sledování dílčích reakcí je možno zavedením vnějšího proudu a dodávání či odběru elektrických nábojů. Tímto způsobem je možné měřit a sledovat obě reakce a graficky a matematicky kombinovat tak, aby odpovídaly celkové korozní reakci.

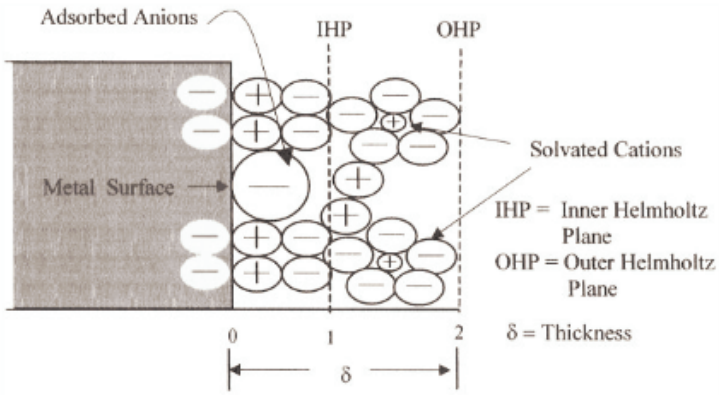


Obr. 1.1 Schematické znázornění dějů při korozi železa [1]

Obr. 1.1 znázorňuje průběh základních dějů probíhajících při korozi železa v neurálním prostředí. Je zde znázorněna elektrická dvojvrstva u povrchu kovu, ve které probíhají dílčí elektrodové reakce (anodická a katodická) a difúzní vrstva, která je významná zejména z hlediska přísunu reagujících látek z roztoku a odvodu reakčních produktu od povrchu kovu, zajišťující tak trvalý korozní průběh. Důležité jsou i následné reakce primárních produktů mezi sebou nebo s látkami obsaženými v roztoku, které mohou vést k vzniku tuhých korozních zplodin.

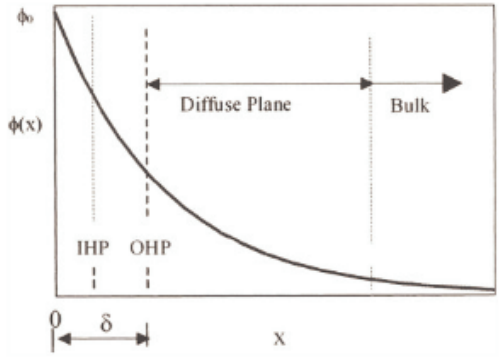
Vnitřní struktura elektrické dvojvrstvy je zobrazen na obr. 1.2 [3]. Tato dvojvrstva je uváděna jako Helmholtzova vrstva, která se chová jako nabitý kondenzátor. Tento model ukazuje jeden negativně nabitý anion adsorbovaný na povrchu elektrody a vrstvu polární vody, pokrývající zbytek povrchu. Pozitivně nabitý vodík je v kontaktu s negativně nabitým povrchem kovu. Vzhledem k tomu se Helmholtzova vrstva dělí [15-17]:

- *vnitřní Helmholtzova oblast* (IHP) je iontová vrstva složená z absorbovaných molekul vody. Většina aniontů neproniká do této vrstvy, ale některé mohou, jak je naznačeno na obr. 1.2. Vnitřní potenciál na vnější hranici této vrstvy je Φ_1.
- *vnější Helmholtzova oblast* (OHP) složená z vrstvy adsorbovaných iontů zásluhou elektrostatických sil v kontaktu s difúzní vrstvou při hodnotě vnitřního potenciálu Φ_2.
- Difúzní vrstva (DL) je tenká vrstva rozptýlených iontů, v kontaktu s OHP a objemem roztoku a rozmezím potenciálu $\Phi_1 < \Phi_{Diffuse} < \Phi_3$; čili potenciál rozhraní difúzní vrstva – roztok je $\Phi_3 = \Phi_b$.



Obr. 1.2 Helmholtzova elektrická dvojvrstva [3]

Rozdělení náboje je pak znázorněno na obrázku 1.3 [3]. V případě, že reakce anodická a katodická probíhají na odlišných místech, je jejich průběh doprovázen průchodem proudu jednak kovem, ale i roztokem.



Obr. 1.3 Schematické rozdělení vnitřního elektrického potenciálu [3]

3.1.3 Kov a jeho elektrodové reakce

3.1.3.1 Standardní potenciál kovu [1],[2],[3],[5],[19]

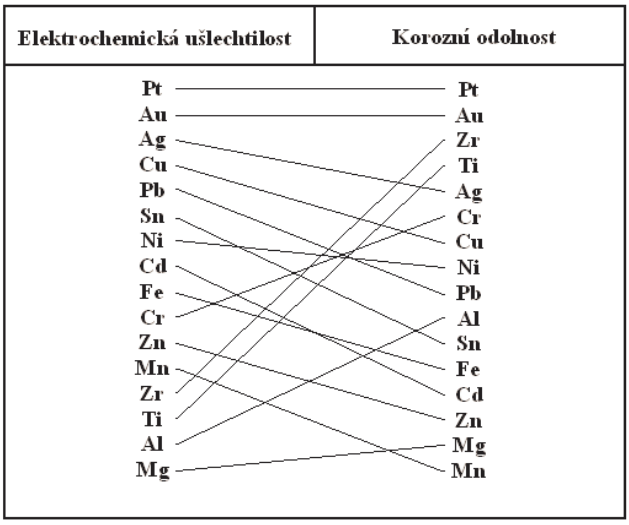
Mezi kovovou elektrodou ponořenou do vodného roztoku a samotným roztokem, dochází k výměně iontů dle chemické rovnice

$$\mathrm{Me} \Leftrightarrow \mathrm{Me}^{z+} + ze \qquad (9)$$

a ustaví se tzv. rovnovážný potenciál E_r, charakterizující rovnováhu reakce; zvratná reakce běží oběma směry stejnou rychlostí. Rovnovážný potenciál E_r závisí jednak na povaze kovu, tj. elektrochemické (termodynamické) ušlechtilosti vyjádřené standardním potenciálem E_0, jednak na aktivitě jeho iontů $a_{\mathrm{Me}^{z+}}$ v roztoku podle Nernstovy rovnice

$$E_\mathrm{r} = E^0 + \frac{\mathrm{R}T}{z\mathrm{F}} \ln a_{\mathrm{Me}^{z+}} \qquad (10)$$

Za standardních podmínek je logaritmický člen roven nule a rovnovážný potenciál elektrody E_r, je roven standardnímu potenciálu E^0; ten charakterizuje elektrochemickou ušlechtilost kovu, tj. snahu uvolňovat elektrony a přecházet do iontového (oxidovaného) stavu.



Obr. 1.4 Tabulka srovnání elektrochemické ušlechtilosti a průměrné korozní odolnosti kovů

Tuto tendenci mají ušlechtilé kovy nižší a hodnoty jejich standardních potenciálů jsou pozitivnější, naopak hodnota standardních potenciálů neušlechtilých kovů je negativnější, ve srovnání s hodnotou standardního potenciálu vodíku, stanoveného konvencí jako nulový. Celková stupnice korozní odolnosti ovšem neodpovídá pořadí elektrochemické ušlechtilosti kovů dle standardního potenciálu (obr 1.4). Je nutné uvažovat i rychlost – kinetiku korozních reakcí, která je dána jednak hodnotou standardního potenciálu kovu, přepětím, ale zejména schopností kovu přecházet do pasivovaného stavu.

3.1.3.2 kinetická teorie elektrodového potenciálu [1],[5],[8]

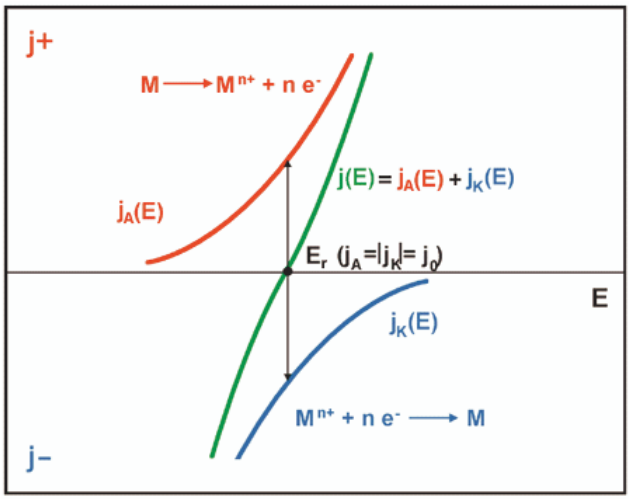
Tato teorie předpokládá, že i za stavu termodynamické rovnováhy, tj. při rovnovážném potenciálu, dochází na témže povrchu elektrody k rozpouštění, tak i k vylučování kovu (elektrodová reakce) stejnou rychlostí; tzn., že celkový výtěžek reakce je nulový.
Rychlost obou tzv. dílčích dějů je možné popsat dílčí anodickou, resp. katodickou proudovou hustotou j_a, resp. j_k. Ve stavu rovnováhy při hodnotě E_r (při $\eta = 0$) dojde k vyrovnání rychlostí dílčích dějů a platí

$$j_a + j_b = 0 \qquad (11)$$

Tuto závislost je možné znázornit za pomocí polarizačních křivek obou dějů a jejich sečtením (obr. 1.5 [8]).

Průběh polarizačních křivek je většinou exponencionálního charakteru. Zároveň se předpokládá, že každá elektrodová reakce probíhá při jakékoliv hodnotě elektrodového potenciálu.
Anodicko – katodická křivka vzniklá součtem dílčích polarizačních křivek $j = j_a + j_b$ má tři hlavní oblasti:

- anodická oblast, kde převládá anodický dílčí proud, zatímco katodický je zanedbatelný.
- katodická oblast, kde převládá katodický proud, zatímco anodický je zanedbatelný
- oblast blízká okolí rovnovážného potenciálu, dílčí rychlosti dějů jsou srovnatelné, resp. stejné



Obr. 1.5 Rovnovážný potenciál E_r, podle kinetické teorie elektrodového potenciálu; elektrodou prochází pouze výměnný proud j_0 [8]

Za obecnou elektrodovou reakci kovu, který je v rovnováze se svými ionty, lze uvažovat rovnici

$$\mathrm{Me}^{z+}(\mathrm{Me}) + \mathrm{K} \underset{j_b}{\overset{j_a}{\Leftrightarrow}} \mathrm{Me}^{z+}(\mathrm{K}) + \mathrm{Me} \qquad (12)$$

podle níž ionatom kovu Me^{z+}, jehož kladný náboj se v kovové fázi (Me) volně pohybuje, reaguje s komplexotvorným činidlem K (např. H_2O) za vzniku komplexního iontu $Me^{z+}(K)$ – např. hydratovaného kovového iontu $Me^{z+}(\ H_2O)$. Výslednou rychlost této reakce, odpovídající součtu dílčích proudových hustot je možné lze vyjádřit vztahem

$$j = k_{\mathrm{ox}} c_{\mathrm{M}} c_{\mathrm{K}} \exp\left(\frac{\alpha z\mathrm{F}}{\mathrm{R}T} E\right) - k_{\mathrm{red}} c_{\mathrm{Me}^{z+}} \exp\left(\frac{(1-\alpha) z\mathrm{F}}{\mathrm{R}T} E\right) \qquad (13)$$

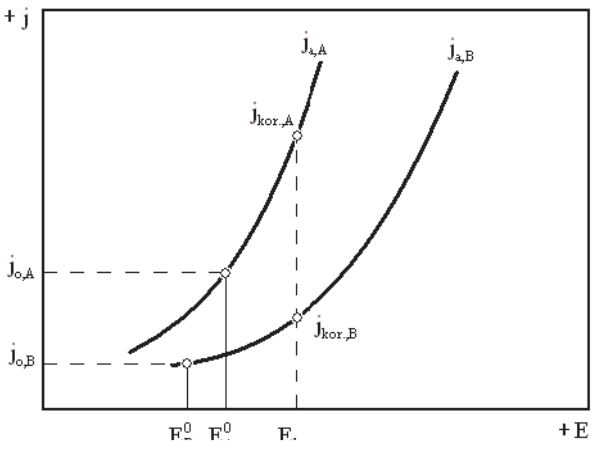
kde c_M je povrchová koncentrace kovového iontu $Me^{z+}(Me)$, c_K je koncentrace komplexotvorného činidla, c_{Me}^{z+} je koncentrace hydratovaného, nebo jinak komplexně vázaného iontu $Me^{z+}(K)$; k_{ox}, k_{red} jsou konstanty typické pro danou reakci a α je koeficient přenosu náboje. Konstanty je možné sloučit do tzv. ***výměnné proudové hustoty*** $\boldsymbol{j_o}$ a rozdíl potenciálů vyjádřit jako hodnotu přepětí η. Rovnici (13) je možné přepsat na tvar

$$j = j_{\mathrm{o}} \left[\exp\left(\frac{\alpha z\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\eta\right) \right] \qquad (14)$$

Podle této rovnice je určitá elektrodová reakce charakterizována výměnnou proudovou hustotou j_o a koeficientem α a jednotlivé členy rovnice představují dílčí anodickou (15) a dílčí katodickou reakci (16)

$$j_{\mathrm{a}} = j_{\mathrm{o}} \exp\left(\frac{\alpha z\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\eta\right) \qquad (15)$$

$$j_{\mathrm{k}} = -j_{\mathrm{o}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\eta\right) \qquad (16)$$



Obr. 1.6 Vliv výměnného proudu j_0 na korozní vlastnosti kovu. Při stejném korozním potenciálu $E_{kor.}$ koroduje kov A rychleji, i když je oproti kovu B elektrochemicky ušlechtilejší

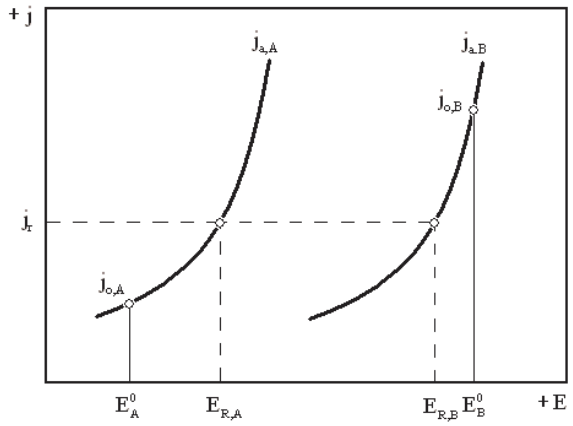
Hodnota výměnné proudové hustoty j_0 odpovídá hodnotě rovnovážného potenciálu za standardních podmínek (tzn., $E_r = E^0$) znázorněné na obr 1.5 [8] a umožňuje přibližně porovnat korozní odolnost jednotlivých kovů.

Na obr. 1.6 jsou znázorněny dílčí anodické polarizační křivky dvou kovů; kov A má vyšší hodnotu standardního potenciálu oproti kovu B a dalo by se předpokládat, že se z termodynamického hlediska bude chovat ušlechtileji. Vyšší hodnota výměnné proudové hustoty $j_{o,\ A}$ a sklon křivky kovu A způsobuje, že rychlost (kinetika) anodického rozpouštění při dané hodnotě potenciálu E_{kor} bude větší, než u kovu B, resp. kov A koroduje vyšší výměnnou hustotou než kov B ($j_{kor,A} > j_{kor,B}$). Tento významný aspekt kinetiky reakce způsobí, že kov B se bude chovat korozně ušlechtileji, než kov A, i když hodnoty standardních potenciálů by naznačovaly stav opačný.

Při shodném mocenství tvořících se iontů z a stejném koeficientu α dvou různých kovů je sklon křivek stejný, odlišují se pouze posunem na ose potenciálu daným rozdílnou hodnotou standardního potenciálu a velikostí výměnné proudové hustoty.

3.1.3.3 Technicky významné anodické rozpouštění kovu [1]

Z technického hlediska je významná taková hodnota potenciálu, při které dochází k znatelnému rozpuštění kovu. Z důvodů exponenciálních tvarů anodický křivek (křivka protíná hodnotu nulového proudu v nekonečnu) je nutné zvolit hodnotu proudové hustoty dílčího děje dle podmínek kladených na přípustný korozní úbytek materiálu. Hodnotě úbytku pak odpovídá určitá hodnota výměnné proudové hustoty j_r, která nesmí být překročena, aby materiál splňoval zvolené požadavky.



Obr. 1.7 Schematické znázornění významu počátku anodického rozpouštění E_R, pro srovnání ušlechtilosti kovů a slitin [1]

Schematicky je hodnota j_r znázorněna na obrázku 1.7. Zvolené proudové hustotě odpovídají potenciály počátku anodického rozpouštění kovů $E_{R,\,A}$ a $E_{R,\,B}$. Je zřejmé, že hodnota E_R může mít hodnotu kladnější (ušlechtilejší) oproti standardnímu potenciálu (kov A s malým výměnným proudem), tak i zápornější (méně ušlechtilou) oproti standardnímu potenciálu (kov B s velkým výměnným proudem).

Potenciál počátku anodického rozpouštění je vhodný pro určení, zda kov koroduje v aktivním stavu ($E > E_R$), nebo je rychlost koroze snížena pod technicky významnou mez a materiál se nachází ve stavu imunity ($E < E_R$).

3.1.4 Reakce redox systémů [1],[5]

Elektrodové reakce kovových elektrod a redox systému v roztoku jsou z elektrochemického hlediska popsatelné v podstatě stejnými vztahy. Významným rozdílem je nezbytný přísun a odvod látek účastnících se reakce redox systémů v blízkosti elektrody; kovová elektroda se svými ionty reakce nezúčastňuje. Proto se pro popis redox systému s výhodou používá inertních elektrod (Pt), nebo vodivých nekovových elektrod.

Ponořením takovéto elektrody do roztoku obsahující látku schopnou reverzibilní oxidace či redukce, dojde na elektrodě k ustavení rovnovážného potenciálu, závislého jednak na povaze roztoku, jednak na poměru aktivity oxidované a redukované složky dle Nernstovy – Petersovy rovnice

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{n\mathrm{F}} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (17)$$

kde a_{ox} je aktivita oxidované formy, a_{red} je aktivita redukované formy a n je počet nábojů vyměněných při reakci. Za standardních podmínek je opět rovnovážný redox potenciál E_r roven standardnímu potenciálu E^0. Hodnota standardního potenciálu má význam pro hodnocení oxidačních vlastností redox systému, kdy kladnější hodnota poukazuje z termodynamického hlediska na silnější oxidační schopnosti roztoku a podle vztahu (17) závisí pouze na poměru aktivit oxidované a redukované složky.

Naopak kinetika redukce oxidačního činidla depolarizátoru je závislá na jeho celkové koncentraci a na rozdílu potenciálu elektrody a rovnovážného redox potenciálu roztoku.

Lze použít kinetickou teorii elektrodového potenciálu podobně jako u systému kovová elektroda – kovové ionty (kap. 3.1.3.2 rovnice (13)) a analogicky sestavit rovnici součtem dílčí anodické a katodické reakce (18) a zavedením výměnné proudové hustoty j_o a přepětí η i upravit (19)

$$j = j_a + j_k = k_{red} c_{red} \exp\left(\frac{\alpha \mathrm{F}}{\mathrm{R}T} E\right) - k_{ox} c_{ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\mathrm{F}}{\mathrm{R}T} E\right) \qquad (18)$$

$$j = j_o \left[\exp\left(\frac{\alpha \mathrm{F}}{\mathrm{R}T} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\mathrm{F}}{\mathrm{R}T} \eta\right)\right] \qquad (19)$$

Výměnná proudová hustota slouží opět pro srovnání rychlosti jednotlivých reakcí ve standardních stavech a vystupuje jako kinetická konstanta reakce. Závislost výměnné proudové hustoty j_o na koncentraci (aktivitě) redox systému znamená, že pro dostatečně velké přepětí – η je anodická dílčí reakce zanedbatelná a hodnota j_o závisí pouze na koncentraci oxidované složky redox systému, bez ohledu na koncentraci složky redukované. Pak platí lze zanedbat anodickou dílčí reakci a rovnici (19) přepsat na tvar

$$j_k = j_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\mathrm{F}}{\mathrm{R}T} \eta\right) \qquad (20)$$

Velmi často se taky setkáváme s nevratnými průběhem příslušné reakce, popř. protichůdné reakce probíhají-li každá jiným mechanismem, jako je tomu např. u vylučování a redukci kyslíku. Standardní potenciál tím ztrácí měřitelnou hodnotu a lze jej určit pouze z jiných termodynamických údajů.

Jelikož musí být u redox systémů reagující látky k elektrodě přiváděny a produkty odváděny, je pro výslednou rychlost reakce důležité nejen přepětí, ale i jevy související s nedostatečnou rychlostí transportních dějů.

3. 1.5 Transportní děje a polarizace elektrodové reakce

Nerovnovážný stav, na rozdíl od rovnovážného, je brzděn řadou procesů, které se projevují jako napětí, obracené proti směru průběhu elektrodové reakce. Pod pojmem transportních dějů je zahrnuto doplňování elektroaktivní látky (tj. látka přijímající nebo odštěpující elektrony) spotřebované při elektrodové reakci a odvádění reakčních zplodin. Společnou vlastností všech transportních dějů je nezávislost na elektrodovém potenciálu, za předpokladu že elektrodová reakce není reakcí nejpomalejší, jelikož řídícím dějem je vždy děj nejpomalejší.

Transportní děje mohou probíhat čtyřmi způsoby – difúze, migrace, konvekce, chemická rekce; jejich nedostatečná rychlost způsobuje koncentrační polarizaci elektrody. Ta je způsobena rozdílem aktivit reagujících látek u povrchu elektrody a vůči jejich aktivitě v původním rovnovážném stavu a_0 dle Nernstovy rovnice [1]

$$\Delta E_{\mathrm{konc.}} = \frac{\mathrm{R}T}{n\mathrm{F}} \ln \frac{a}{a_0} \qquad (21)$$

Transportními ději je možné snížit vzniklé aktivitní rozdíly a snížit tak koncentrační polarizaci.

3.1.5.1 Difúze a migrace [3]

Látka účastnící se reakce difunduje k elektrodě z roztoku a její případná nízká rychlost je příčinou difúzní polarizace. Rychlost difúze vzrůstá s gradientem koncentrace dle 1. Fickova zákona a z něj vyplývá, že hustota proudu j_d procházejícího povrchem elektrody (x = 0), odpovídající difúzi nabitých částic, je dána vztahem

$$j_{\mathrm{d}} = n\mathrm{F}D\left(-\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{\mathrm{x}=0} \tag{22}$$

Dle 2. Fickova zákona je tato proudová hustota závislá na časových změnách koncentračního spádu elektroaktivní látky. Ve skutečnosti se ustaví úzká oblast konstantního koncentračního gradientu v důsledku konvekce elektrolytu. Tato úzká oblast nabývá maximálních hodnot řádově 0,5 mm.

Za předpokladu, že v dostatečně elektricky vodivém roztoku nedochází k migraci látky (kap. 1.5.2), nabývá vztah pro proudovou hustotu odpovídající difúzi jednodušší formy

$$j_{\mathrm{d}} = \frac{n\mathrm{F}D(a_0 - a)}{\delta} \tag{23}$$

kde a_0 je aktivita látky v roztoku, a je aktivita látky u povrchu elektrody a δ je tloušťka difúzní vrstvy. Pro konstantní tloušťku difúzní vrstvy nabývá proudová hustota maxima, jestliže koncentrace a aktivita elektroaktivní látky (a) klesne v důsledku dostatečně rychlé elektrodové reakci na povrchu elektrody na nulu

$$j_{\mathrm{d}} = \frac{n\mathrm{F}Da_0}{\delta} \tag{24}$$

Rychlost elektrodové reakce již není možné zrychlit zvýšením elektrodového přepětí a dochází k mezné rychlosti děje řízeného difúzí – k limitnímu difúznímu proudu.
Tato mezná rychlost závisí na přímo úměrně na aktivitě a_0 elektroaktivní látky v roztoku a zvyšuje se s klesající tloušťkou difúzní vrstvy (např. právě vlivem konvekce).
Analogicky je možné zavést mezní difúzní proud při anodickém rozpouštění kovu, úměrnému maximální koncentraci (aktivitě) kovových iontů na povrchu a jejich minimální (nejlépe nulové) koncentraci (aktivitě) v roztoku.
Tato maximální má určitá omezení, dána součinem rozpustnosti. Jeho překročením dochází ke vzniku tuhých korozních produktů na povrchu elektrody, případně v jeho těsné blízkosti.

K migraci dochází, pokud částice nese elektrický náboj a nachází se v působení elektrického pole vznikajícího průchodem proudu v roztoku. Podle velikosti a povaze náboje je částice přitahována k příslušné elektrodě. Zvýšením vodivosti roztoku, dojde k jejímu poklesu. Migrace je popsána rovnicí

$$j_{\mathrm{m}} = \frac{n\mathrm{F}Dc}{\mathrm{R}T}\left(-\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{\mathrm{x}=0} \tag{25}$$

odvozením lze pak dosáhnout vztahu identického pro difúzi

$$j_{\mathrm{m}} = \frac{n\mathrm{F}Da_0}{\delta} \tag{26}$$

Neprochází – li elektrodou nebo roztokem elektrický proud, k pohybu částic migrací nedochází.

Při ovlivnění částic jak koncentračním spádem, tak gradientem potenciálu se spojením vztahů (24) a (26) získá výsledný vztah

$$j = j_{\mathrm{d}} + j_{\mathrm{m}} = \frac{2n\mathrm{F}Da_0}{\delta} \tag{27}$$

3.1.5.2 Konvekce [3]

Ve větších vzdálenostech od povrchu elektrody (za hranicí difúzní vrstvy) dochází k transportu reagujících látek pohybem elektrolytu – konvekcí. Ta může být způsobena jednak mícháním a zeslabovat tak difúzní vrstvu – se zvyšující intenzitou míchání až na desetiny milimetru – a dle vztahu (22) snížit případnou difúzní polarizaci (například u míchadel v důsledku jejich rotace), jednak ji může způsobovat rozdíl v hustotě původního elektrolytu a elektrolytu na rozhraní difúzní a konvekční vrstvy, která se pozměnila v důsledku elektrodové reakce. To může být způsobeno například i svislou polohou materiálu ponořeného v elektrolytu; vzniklé bublinky kyslíku při postupu k hladině promíchávají objem elektrolytu v těsné blízkosti povrchu.

3.1.5.3 Předřazená chemická reakce [1]

Při pohybu elektroaktivní látky roztokem, za pomoci difuze, migrace a konvekce, nemusí být tyto děje dostatečně rychlé, jako rychlost elektrodové reakce. Pokud existuje rovnováha mezi elektroaktivní a elektroinaktivní formou nedostupné reagující látky v roztoku, dochází vlivem elektrodové reakce k porušení rovnováhy a látka se doplňuje v blízkosti povrchu chemickou reakcí. Pokud je rychlost této chemické reakce nedostatečná, stává se příčinou reakční polarizace.
Analogicky může být reakční produkt vázán chemickou reakcí do elektroinaktivní formy a mít vliv na elektrodovou reakci (způsobovat polarizaci).

3.1.5.4 Ohmická polarizace [1]

Při průchodu elektrického proudu mezi dvěma elektrodami, dochází k vytvoření potenciálního spádu. Jeho součástí je přepětí elektrodových reakcí, koncentrační polarizace a i tzv. ohmická polarizace

$$\Delta E_{\mathrm{ohm}} = Ri \qquad (28)$$

kde R je elektrický odpor roztoku mezi oběma elektrodami a i je procházející proud. Odpor R závisí na specifickém odporu roztoku a na velikosti a tvaru nádoby, v níž jsou umístěny.
Ohmická polarizace svým charakterem nespadá do polarizace elektrody, působené průběhem elektrodové reakce; do korozních dějů zasahuje, pokud elektrolytem prochází proud (při činnosti makročlánků a mikročlánků). V elektricky špatně vodivých roztocích vzrůstá její hodnota, až může zastavit činnost korozních článků.

3.1.6 Spřažené reakce – teorie smíšeného potenciálu [1],[3],[5]

Při korozi kovu musí současně probíhat dvě dílčí reakce – anodická oxidace kovu a katodická redukce některé složky korozního prostředí. Podle kinetické teorie elektrodového potenciálu mohou tyto dílčí reakce probíhat (alespoň statisticky a stejném místě kovového povrchu, ale zároveň musí být zachována podmínka elektroneutrality, že součet dílčích proudů všech reakcí je roven nule

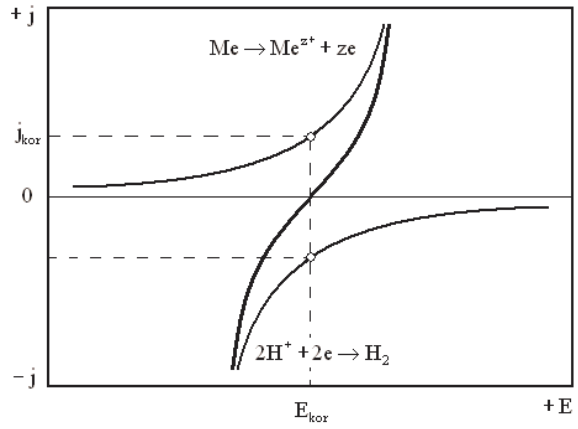
$$\sum j_{\mathrm{a}} + \sum j_{\mathrm{b}} = 0 \qquad (29)$$

Touto podmínkou jsou obě reakci vázány – spřaženy a potenciál elektrody se samovolně posune na takovou hodnotu, aby se rychlosti obou reakcí vyrovnaly při ustavení ***smíšeného*** (= korozního) **potenciálu E_{kor}**; tento stav je analogický stavu rovnováhy.
Na rozdíl od zvratných reakcí, kdy ustavením rovnovážného potenciálu dojde k zastavení průběhu reakce vyrušením účinků dílčích reakcí, k zastavení průběhu spřažených reakcí při

ustavení smíšeného potenciálu nedochází. Příčinou jsou odlišné chemické reakce, odpovídající dílčí anodické a katodické proudové hustotě.

3.1.6.1 Korozní diagramy [3]

Spřažené reakce je možné nejlépe popsat korozními diagramy, kde potenciál E je mírou hnací síly (termodynamická veličina) a korozní proudová hustota j_{kor} je mírou rychlosti korozního napadení (kinetická veličina). Schematicky je průběh spřažených reakcí znázorněn polarizačními křivkami na obrázku 1.8 korozního diagramu. Smíšený potenciál E_{kor} tohoto systému se ustaví na té hodnotě, kde dílčí proudové hustoty jsou stejné, ale opačného směru a zároveň jsou analogické korozní proudové hustotě j_{kor}



Obr. 1.8 Ustavený smíšený potenciál E_{kor} spřažené reakce kovu s vodíkovou depolarizací

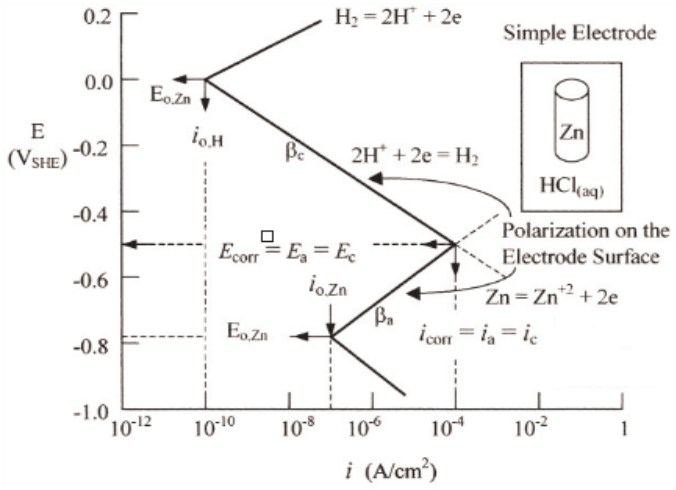
$$j_a = -j_b = j_{kor} \qquad (30)$$

Silnou čarou je vyznačen součet dílčích proudových hustot, který představuje polarizační křivku odpovídající polarizace korodující elektrody při průchodu vnějšího proudu.

Spojením rovnice (15) z kapitoly 3.3.2 o chování kovu v roztoku svých iontů a rovnice (20) z kapitoly 3.1.4 o chování redox systémů a jejich dosazením do rovnice (30) získáváme výraz

$$j_{0,\mathrm{Me}} \exp\left[\frac{\alpha_{\mathrm{Me}} z\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\left(E_{\mathrm{kor}} - E_{\mathrm{r,Me}}\right)\right] = j_{0,\mathrm{redox}} \exp\left[-\frac{(1-\alpha_{\mathrm{redox}})\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\left(E_{\mathrm{kor}} - E_{\mathrm{r,redox}}\right)\right] \qquad (31)$$

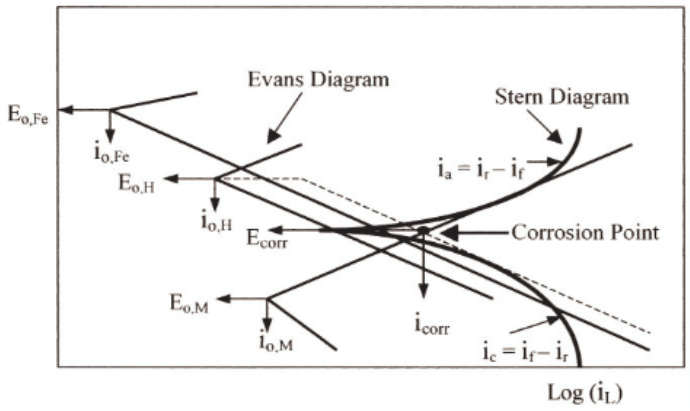
popisující korozní diagram na obr. 1.8, kde j_0 jsou výměnné proudové hustoty obou reakcí při rovnovážných (smíšených) potenciálech E_r. Tento zjednodušený zahrnuje pouze přepětí elektrodových reakcí a nikoliv jejich koncentrační polarizaci, které může řadu korozních dějů významně ovlivnit.



Obr. 1.9 Evansův diagram pro zinek a roztok kyseliny chlorovodíkové [3]

Typem korozního diagramu, který umožňuje zahrnout i ohmickou polarizaci je tzv. Evansův diagram (obr. 1.9). Je sestaven z individuálně naměřených dílčích reakcí a umožňuje popsat jakýkoliv tuhý materiál v kontaktu s elektrolytem obsahujícím jeden či více oxidujících složek. Výsledkem je určení hodnoty E_{kor} a j_{kor} (bod elektrochemické rovnováhy) diagramu a celková názornost probíhajících reakcí. Hodnota j_{kor} měřitelná mezi anodou a katodou pak odpovídá skutečné korozi anody pouze tehdy, jestliže se každý dílčí děj soustředí skutečně jen na anodu, resp. na katodu; tato podmínka však zpravidla splněna není. Ve většině případů je ovšem v roztoku přítomno více než jedno oxidační činidlo vlivem korozních produktů a obecně nečistot. Přítomnost takového okysličovadla zvýší

korosivnost elektrolytu a je potřeba dalšího Evansova diagramu pro určení korozního bodu kovu (obecně M). V takovém případě je vhodné grafické znázornění, které použil Stern (obr. 1.10); vykreslil anodické a katodické křivky v nelineární podobě, které poskytují realističtější představu elektrodové kinetiky elektrochemického systému.



Obr. 1.10 Porovnání Evansova a Sternova diagramu [3]

3.1.7 Depolarizační reakce [1],[6],[8],[19]

Jak již bylo uvedeno, jde o reakci při korozních dějích vedoucí k redukci některé složky elektrolytu. Depolarizační reakce je spřažena s anodickou oxidací kovů a využitím elektronů, které zůstaly v nadbytečné při přesunu kovových ionatomů do roztoku; je tedy podmiňující pro stály průběh korozního děje.
Ve vodných roztocích jsou nejčastějšími případy:

- kyslíková depolarizace – redukce kyslíkem rozpuštěného ze vzduchu
- vodíková (protonová) depolarizace – redukce vodíkovými ionty
- smíšená depolarizace

3.1.7.1 Kyslíková depolarizace

Jde o nejběžnější depolarizační reakci v elektrolytech, které jsou v kontaktu se vzdušnou atmosférou. K redukci kyslíku dochází dle reakcí

v kyselém prostředí $$O_2 + 4H^+ + 4e \Leftrightarrow 2H_2O \qquad (32)$$

v alkalickém, nebo neutrálním prostředí $$O_2 + 2H_2O + 4e \Leftrightarrow 4OH^- \qquad (33)$$

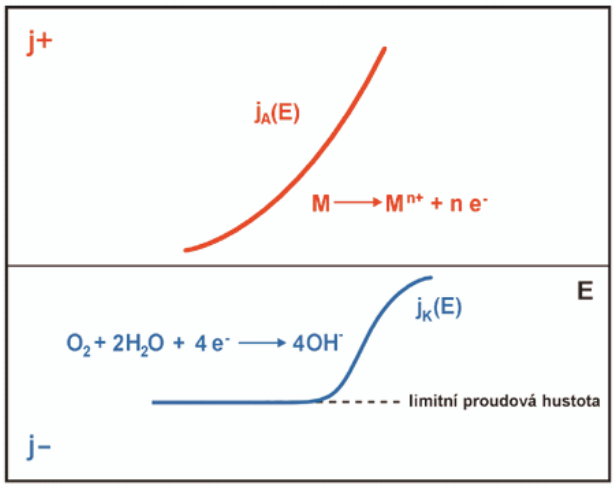
Rovnovážný potenciál pro rovnici (32) nabývá dle Nernstovy rovnice vztahu

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2} \left(a_{H^+}\right)^4}{\left(a_{H_2O}\right)^2} \qquad (34)$$

Za předpokladu, že aktivita vody je rovna jedné a teplota je 25°C, lze vztah (34) přepsat

$$E_r = E^0 + \frac{0{,}059}{4} \log p_{O_2} - 0{,}059\text{pH} \qquad (35)$$

Je zřejmé, že potenciál kyslíkové elektrody závisí na pH roztoku (aktivitě H^+) a na parciálním tlaku kyslíku nad roztokem, resp. jemu odpovídající koncentraci kyslíku rozpuštěného v objemu. Vzhledem k malé rozpustnosti kyslíku ve vodném prostředí dochází při korozi v aktivním stavu často k omezení korozní rychlosti limitní proudovou hustotou redukce kyslíku (obr. 1.11 [8])



Obr. 1.11 Limitní proudová hustota kyslíkové depolarizace [8]

Kyslíková depolarizace může probíhat i v oblasti stability vody a může tak doprovázet korozi i ušlechtilých kovů. Vzhledem k tomu, že se nejčastější korozní systém skládá z kombinace železa a neutrálního vodného roztoku, napomáhá kyslíková depolarizace přeměně největších objemů kovového materiálu na korozní produkty.

3.1.7.2 Vodíková depolarizace

Depolarizátory nejsou jen látky typicky oxidačního charakteru rozpuštěné ve vodných roztocích. Jako oxidační činidlo může vůči některým kovům vystupovat samotná voda, resp. její H^+ ionty, protony; proto se někdy nazývá vodíková depolarizace oprávněněji protonovou depolarizací.

Redukce iontů H^+ probíhá dle sumární reakce

v kyselém prostředí $$2H^+ + 2e \Leftrightarrow H_2 \quad (36)$$

v alkalickém prostředí $$2H_2O + 2e \Leftrightarrow H_2 + 2OH^- \quad (37)$$

Rovnovážný potenciál pro rovnici (33) nabývá dle Nernstovy rovnice vztahu

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2}} \quad (38)$$

Jelikož standardní potenciál vodíkové elektrody je nulový, lze rovnici dosazením teploty 25°C přepsat

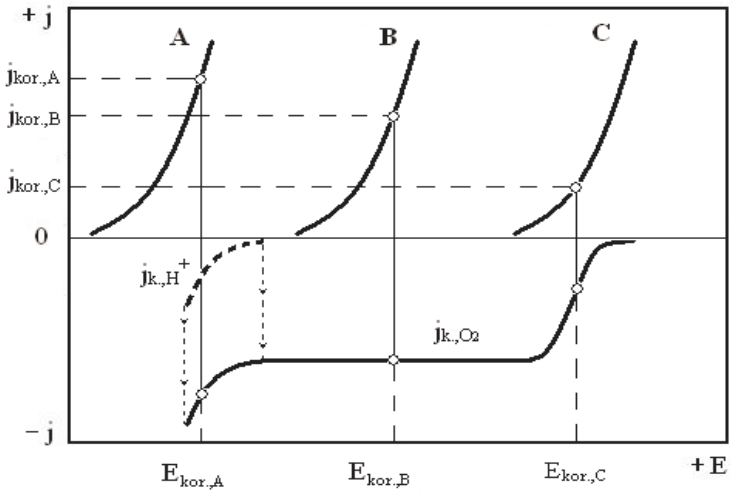
$$E_r = -0{,}059\,\mathrm{pH} - \frac{0{,}059}{2} \log p_{H_2} \quad (39)$$

Rovnovážný potenciál vodíkové elektrody závisí na pH a na parciálním tlaku plynného vodíku nad roztokem, resp. jemu odpovídajícímu rozpuštěného vodíku v roztoku.

3.1.7.3 Smíšená depolarizace

V roztocích s rozpuštěným kyslíkem může docházet podle povahy korodujícího kovu k průběhu kyslíkové i vodíkové depolarizace současně. Polarizační křivka katodické reakce se pak skládá ze součtu dílčích křivek každé depolarizační reakce, viz obr 1.10.

Kovy korodující s vodíkovou depolarizací budou za přítomností kyslíku korodovat rychleji, právě o podíl kyslíkové depolarizace (kov A na obrázku), např. železo. Kovy typu B na obrázku nemohou korodovat s vodíkovou depolarizací a řídící je pro ně rychlost kyslíkové depolarizace (měď, cín). Kovy typu C korodují jen zvolna s kyslíkovou depolarizací a k rychlejšímu průběhu anodického rozpouštění by bylo možné způsobit pouze silnějším oxidačním činidlem s pozitivnějším redox potenciálem (stříbro).



Obr. 1.12 Koroze tří kovů se smíšenou depolarizací; Rychlost koroze závisí na vzájemném vztahu anodické polarizace A, B, C a katodické polarizace depolarizátoru

Stejně jako u smíšené depolarizace, tak by s přítomností dalších oxidačních činidel, které mohou být přítomny v roztoku, došlo k součtu dílčích depolarizačních křivek a tedy i jejich účinků.

3.1.7.4 Cementování kovů z roztoku

Jako depolarizátory mohou v roztoku působit i elektrochemicky ušlechtilejší kovy, které jsou z roztoku redukovány na kovovou formu a mohou ulpívat na povrchu méně ušlechtilejšího kovu, který se anodicky rozpouští. Přilnavost těchto vrstev je většinou malá a porézní vzhledem k mechanismu svého vzniku.

I tak ale mohou průběh celkové koroze ovlivnit jednak ochranným účinkem pro méně ušlechtilý korodující kov, jednak negativně vznikem korozních článku mezi cementovaným kovem a méně ušlechtilým povrchem rozpouštějícího se kovu.

3.1.8 Vliv pH na rychlost koroze, Pourbaixovy diagramy [3]

Vliv pH na průběh korozních dějů nejlépe popisují diagramy, které poprvé zpracoval Marcel Pourbaix v roce 1938. Tyto mapy poukazují na oxidační sílu v elektrochemických polích rovnovážného potenciálu E_r a pH. Vztahy vyjadřující vztah mezi pH a ionty H^+ a OH^- jsou následující

- disociace vody

$$H_2O + \Leftrightarrow H^+ + OH^- \tag{40}$$

- rovnovážná konstanta reakce (37)

$$K = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \tag{41}$$

$$pH = -\log[H^+] \tag{42}$$

$$pH = 14 + \log[OH^-] \tag{43}$$

3.1.8.1 Pourbaixovy diagramy pro vodu a kyslík

Za předpokladu standardních podmínek (pro teplotu 25°C a tlak p_{O2} = 1 atm), platí pro vodík z rovnice (32) rovnovážná konstanta

$$K = \frac{a_{H2}}{a_{H^+}} = \frac{[H_2]}{[H^+]^2} = \frac{P_{H2}/P_0}{[H^+]^2} \tag{44}$$

$$\log[K] = \log(P_{H2}) - 2\log(H^+) \tag{45}$$

z Nernstovy rovnice zjistíme potenciál vodíku

$$E_H = E^0_{H^+/H_2} - \frac{2{,}303RT}{zF}\log[K] \tag{46}$$

pro z = 2, $E^0_{H^+/H_2} = 0$ a použitím rovnice (42), přepíšeme

$$E_H = \frac{b}{2}[2pH - \log(P_{H2})] \tag{47}$$

kde sklon b: $b = -2{,}303RT/F = -0{,}0592V$

Analogicky pro kyslík, použitím rovnice (33) můžeme vyjádřit rovnovážnou konstantu reakce

$$K = \frac{a_{H2}}{a_{H^+}} = \frac{[H_2O]^2}{[O_2][H^+]^4} = \frac{1}{[P_{O2}/P_0][H^+]^4} \tag{48}$$

$$\log[K] = -\log(P_{O2}) - 4\log(H^+) \tag{49}$$

$$\log[K] = -\log(P_{O2}) + 4pH \tag{50}$$

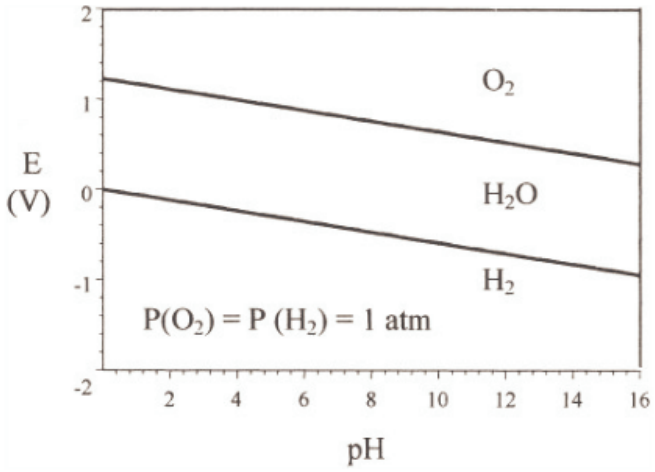
a opět použitím Nernstovy rovnice

$$E_{O_2} = E^0_{O_2} - \frac{2{,}303RT}{zF}\log[K] \tag{51}$$

pro z = 4 a $E^0_{O_2} = 1{,}229V$ přepíšeme

$$E_{O_2} = 1{,}229 + \frac{b}{4}[4pH - \log(P_{O2})] \tag{52}$$

kde hodnota sklonu b = -0,0592 a pro měnící se hodnoty tlaků P_{H2} a P_{O2} zůstává konstantní. Vykreslením rovnic (47) a (52) do souřadnic E_r – pH, získáme Pourbaix diagram znázorněný na obrázku 1.13 [3].

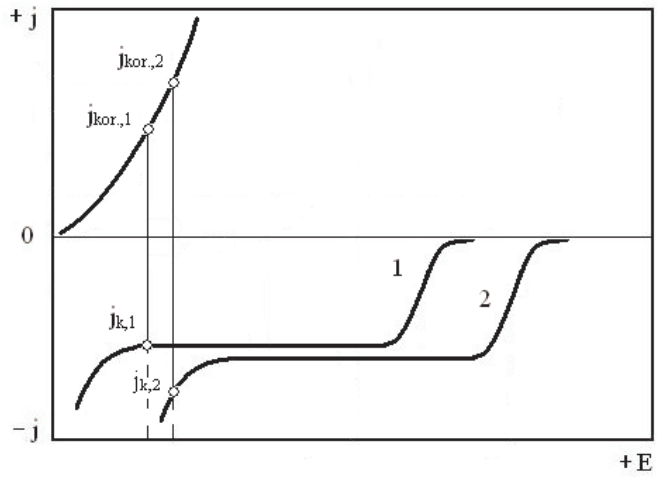


Obr. 1.13 Pourbaix diagram pro vodu a kyslík [3]

Vyhodnocení diagramu (obr 1.13 [3]):

- $P_{H2} < 1$ atm, voda je nestabilní a rozloží se na vodík H_2, tedy dle rovnice (37)
- $P_{H2} = 1$ atm, pro rovnici (47) platí $E_H = - 0{,}0592(pH)$ a ustaví se mezní převaha mezi H_2 a H_2O, ale O_2 převažuje
- $P_{H2} > 1$ atm, voda je stabilní
- $P_{O2} < 1$ atm, voda je stabilní
- $P_{O2} = 1$ atm, pro rovnici (52) platí $E_{O2} = 1{,}229 - 0{,}0592(pH)$ a ustaví se mezní převaha mezi O_2 a H_2O, ale O_2 převažuje
- $P_{O2} > 1$ atm, O_2 převažuje

Změna potenciálu má významný vliv na průběh katodických polarizačních křivek kyslíkové, vodíkové, příp. smíšené depolarizace. Jak ukazuje obr. 1.13, změna pH k nižším hodnotám, vede k posunutí katodických polarizačních křivek ke kladnějším potenciálům a urychlení elektrodových reakcí (obr. 1.14)



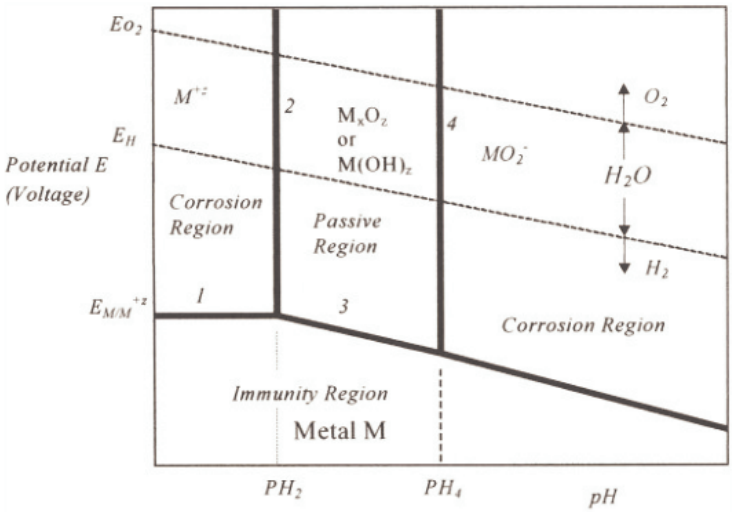
Obr. 1.14 Posunutí katodické polarizační křivky ke kladným potenciálům vlivem snížení pH; současný vzrůst rychlosti koroze j_{kor}

3.1.8.2 Pourbaixovy diagramy pro kovy

Na obr 1.15 [3] je zobrazen Pourbaixův diagram pro soustavu kov – voda. Diagram obsahuje přímky vody a kyslíku pro srovnávací účely. Jednotlivé přímky rozdělují digram do tří významných oblastí:

- oblast aktivní koroze kovu
- oblast pasivity kovu
- oblast imunity kovu

Konstrukce diagramu sestává z určení potenciálu pro přímky 1 a 3 použitím Nernstových rovnic a z určení pH pro přímky 2 a 4 při znalosti rovnovážné konstanty. Tyto rovnice jsou uvedeny v tabulce 1.1.

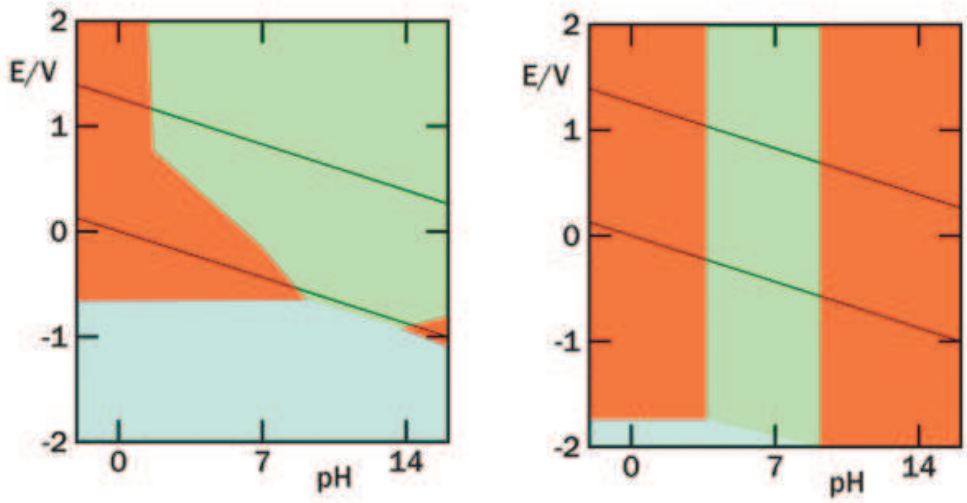


Obr. 1.15 Schematický Pourbaix diagram pro kov M, vodu a kyslík [3]

Tab. 1.1 Charakteristické údaje pro tvorbu Pourbaix diagramu

číslo přímky	charakteristická rovnice přímky	chemická reakce rozhraní
1	$E_1 = E^0_{M/M^{z+}} - \frac{0{,}3552}{z}$	$M = M^{z+} + ze$
2	$pH_2 = -\frac{1}{2z}[\log[K] + 6x]$	$xM^{z+} + zH_2O = M_xO_z + 2zH^+$
3	$E_3 = E^0_{M/M_xO_z} - 0{,}0592(pH)$	$M + zH_2O = M_xO_z + 2zH^+ + 2ze$
4	$pH_4 = -0{,}5[\log[K] + 6x]$	$M_xO_z + H_2O = xMO^-_{z-1} + 2H^+$

Takto sestavené rovnice umožňují sestavení Pourbaix diagramů pro kovy, u nichž známe příslušné chemické reakce; např. železo (obrázku 1.16 [8] - vlevo), hliník (1.16 [8] - vpravo)



Obr. 1.16 Pourbaix diagramy železa (vlevo) a hliníku (vpravo) [8]

Železo je použitelné díky pasivitě v oblasti stability vody, nelze je používat ale v kyselém prostředí. K pasivaci vede jak změna pH, tak i změna oxidační schopnosti prostředí, resp. potenciálu. Hliník má významné korozní vlastnosti v oblasti pasivity tvorbou 10^{-10} - 10^{-6} m silné vrstvičky, které lze dosáhnout pouze změnou pH, nikoli změnou oxidační schopnosti prostředí (potenciálu) [7].

Změna pH má vliv i na korozi těch typů kovů, které ve vysoce alkalických oblastech rozpouštějí na komplexní kovový anion. Podle rovnice (13) závisí rychlost rozpuštění (proudová hustota) na koncentraci komplexotvorného činidla, s nímž se tvoří komplexní ion rozpouštějícího se kovu. Tímto komplexotvorným činidlem jsou hydroxylové ionty

$$\mathrm{Me}^{z+} + x\mathrm{OH}^{-} \Leftrightarrow \left[\mathrm{Me(OH)}_{x}\right]^{(x-z)-} \qquad (53)$$

Urychlení se projeví jako posun anodické polarizační křivky k záporným potenciálům, čímž se stává kov elektrochemicky méně ušlechtilým; standardní potenciály kovů v reakci se svými ionty jsou kladnější, než standardní potenciály reakcí kovů s hydroxylovými ionty.

3.1.9 Příčina a působení korozních článků [1],[2],[8],[18]

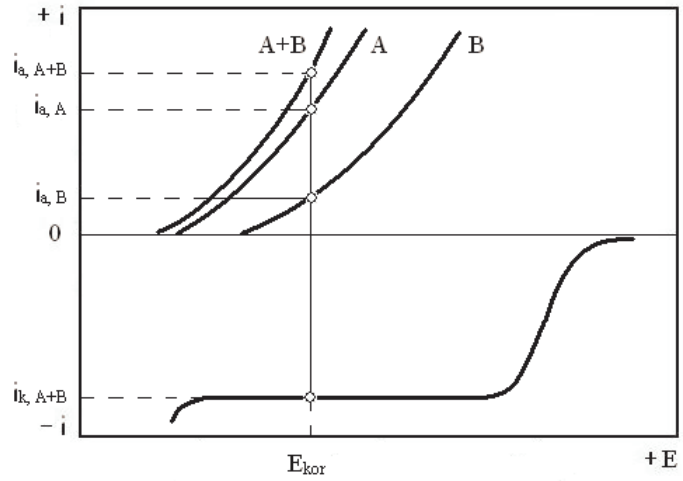
Kinetická teorie elektrodového potenciálu předpokládá, že k dílčí anodické a katodické reakci může docházet i na zcela homogenních površích; u reálných systémů jde o minimum případů a zpravidla je vliv nehomogennosti povrchu, případně spojení dvou různých materiálů, příčinou významného urychlení korozních dějů.

3.1.9.1 Makročlánek

Pro činnost galvanického článků je nezbytné elektrické spojení dvou materiálů s odlišnými korozními vlastnostmi. Na povrchu kovu s méně ušlechtilejšími vlastnostmi (stává se anodou) dochází vlivem působení makročlánku k intenzifikaci koroze, naopak u ušlechtilejšího kovu (stává se katodou) k omezení anodického rozpouštění; zatímco depolarizační reakce probíhá na povrchu obou kovů stejnou rychlostí, je pouze anodické rozpouštění jednoho kovu upřednostněno.

Takový případ je zobrazen na obr. 1.17, kde součtem anodických polarizačních křivek stejně velkých ploch méně ušlechtilého kovu A a ušlechtilejšího kovu B je výsledná anodická křivka A+B; ohmická polarizace je zanedbána. Kov A koroduje s větší rychlostí – tomu odpovídá vyšší hodnota proudu $i_{a,A}$ oproti nižší hodnotě proudu $i_{a,B}$ – než je tomu u kovu B při společném korozním potenciálu E_{kor}. Se zvětšujícím se rozdílem ušlechtilosti dvou kovů v

korozním článku, se zvětšuje i korozní napadení méně ušlechtilého kovu, příp. může v krajním případě docházet ke korozi právě tohoto kovu.



Obr. 1.17 Rychlost koroze v makročlánku dvou kovů

3.1.9.2 Mikročlánky

Ke vzniku mikročlánků dochází vlivem nehomogenních vlastností (vměstky, grafit, adsorbované fáze, ale i mírně odlišné chemické složení, odlišná orientace krystalů apod.) struktury kovů a jejich slitin.

Za předpokladu malých rozměrů a vysoké disperzity mikroanod a mikrokatod (jednotlivých fází) v kovu, je odporová polarizace zanedbatelná. Za těchto podmínek je možné vyjádřit jednotlivé body polarizační křivky jednotkové plochy výrazem

$$j = p_A j_A + p_B j_B + ... + p_N j_N \qquad (54)$$

kde p_i je procentuální poměr plochy fáze i = {A,B, …, N}

$$1 = p_A + p_B + ... + p_N \qquad (55)$$

Dosazením proudových hustot ve formě potenciálových závislostí je možné získat spojitou křivku jak anodické, tak katodické dílčí reakce složené elektrody. Z takto sestaveného korozního diagramu je možné určit hodnotu korozního potenciálu E_{kor} a ty fáze, které budou korodovat nejintenzivněji.

3.1.9.3 Další vlivy

V důsledku ohmického odporu prostředí (elektrolytu), dochází v méně vodivých prostředích k menším posunům potenciálu spojovaných kovů. Shodný potenciál je v takových prostředích ustaven v místě bezprostředního kontaktu a s rostoucí vzdáleností se posun zmenšuje, až se stává zanedbatelným. Např. u koroze v atmosférických podmínkách mohou korozní články působit jen velmi tenké (často oblast kapky) vrstvě elektrolytu a proto je jejich účinek lokalizovaný. Oproti tomu ve velkých objemech elektrolytu dochází k intenzivnímu ovlivnění koroze anodického kovu, ale účinek není tak lokalizovaný na oblast přiléhající spoji.

Ke zvýšení korozní rychlosti méně ušlechtilého kovu (anody) dochází i se snižujícím se poměrem jeho plochy vůči katodě, u které se naopak korozní rychlost snižuje. Pokud je naopak anodický povrch velký oproti katodickému, urychlení koroze se projevuje jen málo.

Příčinou je, že s rostoucí velikosti plochy snižujeme polarizovatelnost daného povrchu a tím i změnu korozní rychlosti.

Neméně častou příčinou vzniku korozního článku bývá způsobena nerovnoměrným přísunem látek účastnících se elektrodových reakcí. Příkladem je diferenční aerace, způsobující nerovnoměrný přísun kyslíku. To má za následek vznik článku např. mezi pasivovaným (s dostatečným přísunem kyslíku) a aktivním povrchem (bez dostatečného přísunu kyslíku). Stejně tak mohou podléhat intenzivnímu koroznímu napadení aktivní povrchy, na jinak zcela pasivovaném povrchu – např. porušením pasivní vrstvy vlivem chloridových iontů a vznik velmi malých aktivních povrchů s velmi intenzivní anodickou proudovou hustotou.

Taky je nutné brát v úvahu, že kovy jako např. hliník, jsou v pasivním stavu velmi citlivé i na stopové množství těžkých kovů. K takovému zanesení povrchu může docházet i pouhým prouděním prostředí. Přenášení částic ušlechtilejšího kovu na kov méně ušlechtilý pak vede k vytvoření galvanického článku.

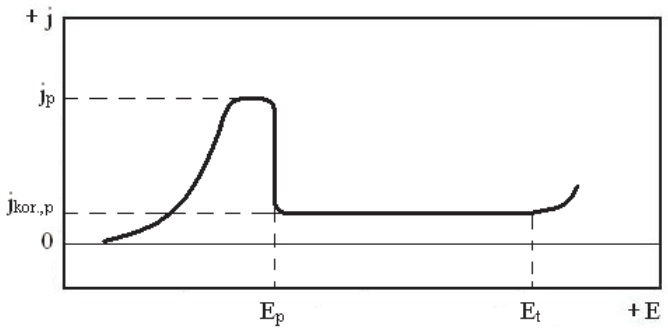
3.1.10 Pasivita [1],[3],[8]

Pasivita kovu je pozitivní jev, kdy dojde na povrchu kovu k vytvoření tenké vrstvičky elektrochemicky ušlechtilých vlastností. Tato vrstvička má za následek posun anodické rychlosti koroze kovu k velmi nízkým hodnotám. Teorie popisující mechanismus vzniku pasívní vrstvy se mohou u různých kovů lišit.

U některých kovů je předpokládána tzv. adsorpčně bariérová teorie, popisující blokování aktivních center koroze tenkými filmy kyslíku. U řady kovů však byla dokázána tvorba oxidických vrstev amfoterního charakteru, tzv. teorií bariérově pasivačních vrstev, které budou dále popsány z důvodů zaměření této práce na atmosférická prostředí s vysokým obsahem kyslíku.

3.1.10.1 Elektrochemická charakteristika přechodu do pasivního stavu [2]

Anodická polarizační křivka pasivovatelných kovů má zpravidla tvar dle obrázku 1.18. S rostoucím potenciálem přechází kov z aktivního stavu spojeného se vzrůstem dílčí anodické proudové hustoty až do stavu pasivity, charakterizované ***pasivačním potenciálem*** E_p; překročením tohoto potenciálu dílčí anodická proudová hustota klesá až o několik řádů a ustavuje se na hodnotě korozní proudové hustoty odpovídající pasivovanému stavu $j_{kor,p}$.



Obr 1.18 Polarizační křivka kovu přecházejícího do pasivačního a transpasivačního stavu

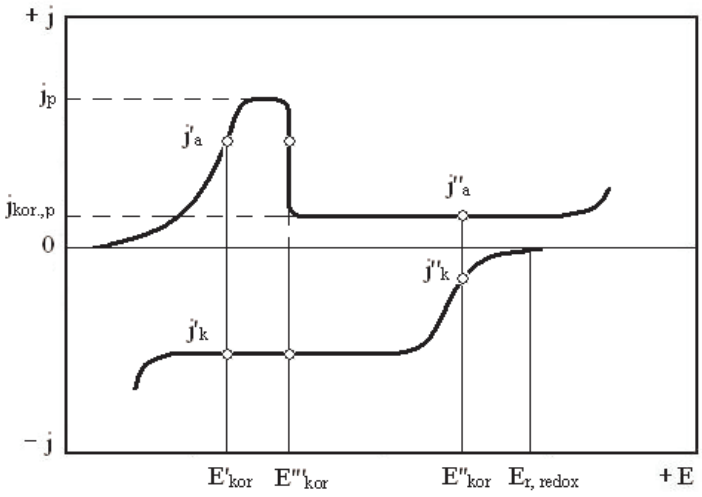
Dalším zvýšením potenciálu se proudová hustota opět zvětšuje a kov může přejít do oblasti transpasivity, charakterizované hodnotou ***transpasivačního potenciálu*** E_t, anebo dříve dosáhne potenciálu vylučování kyslíku a kov se reakce nezúčastní.

Stav pasivity kovu je tedy omezen pouze na určitou oblast, závislou na povaze kovu a prostředí. Tato oblast má svou spodní hranici (E_p) a často i horní hranici (E_t).

3.1.10.2 Podmínky pro samovolnou pasivaci

Spřažení anodické polarizační křivky kovu s katodickou polarizační křivkou prostředí umožňuje určit hodnoty korozních potenciálů $E_{kor.}$(příp. $E'_{kor.}$, $E''_{kor...}$), které jsou charakteristické pro daný systém a grafická znázornění umožňují popsat tendence systému se do těchto hodnot potenciálů dostat.

Podle polohy potenciálů pasivačního E_p, transpasivačního E_t a redox potenciálu $E_{r,redox}$, a podle vzájemného poměru kritické pasivační proudové hustoty j_p a korozního proudu v pasivním stavu $j_{kor.,p}$ v průběhu anodického dílčího děje a hodnoty katodické proudové hustoty j_k v průběhu katodického dílčího děje, mohou nastat čtyři případy:



Obr. 1.19 Polarizační diagram systému stabilního v aktivním (E'_{kor}) nebo v pasivním (E''_{kor}) stavu. Potenciál E'''_{kor} je nestabilní.

1. Kov se v daném prostředí může vyskytovat v aktivním, nebo pasivním stavu. Přechod mezi těmito stavy je možný pouze vnějším zásahem (obr. 1.19); prostředí je schopné pasivní stav udržet, nikoliv však vyvolat. Vztahy popisující daný stav

$$\left(j_k\right)_{E_p} < \left| j_p \right| \qquad (56)$$

$$j_k > \left| j_{kor.,p} \right| \qquad (57)$$

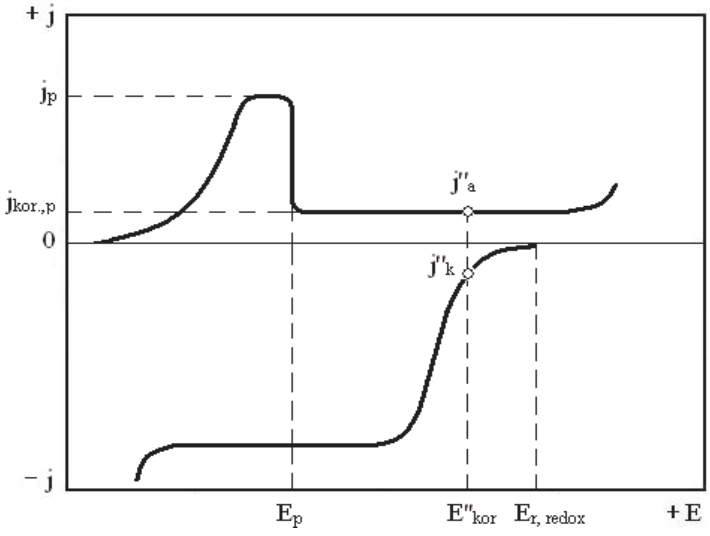
$$E_p < E_{r,redox} < E_t \qquad (58)$$

2. Kov v daném prostředí přechází samovolně do pasivního stavu, kde zůstává v tomto prostředí stabilní (obr. 1.19). Korozní prostředí je tedy schopno u daného materiálu pasivitu nejen udržet, ale taky vyvolat. Vztahy popisující daný stav

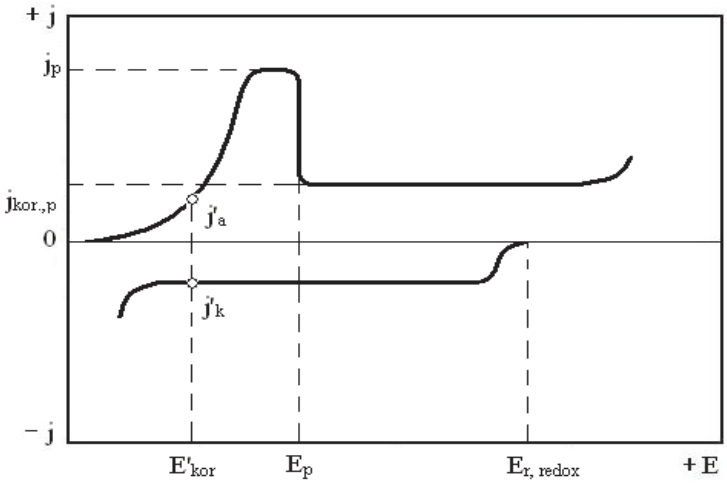
$$\left(j_k\right)_{E_p} > \left| j_p \right| \qquad (59)$$

$$j_k > \left| j_{kor.,p} \right| \qquad (60)$$

$$E_p < E_{r,redox} < E_t \qquad (61)$$



Obr. 1.20 Polarizační diagram systému přecházejícího samovolně do pasívního stavu (E''_{kor}).



Obr. 1.21 Polarizační diagram systému stabilního pouze v aktivním stavu.

3. Kov není schopen v daném prostředí udržet pasivní stav a samovolně přechází do aktivního stavu (obr. 1.19). Důvodem je pomalejší katodický děj v oblasti pasivity kovu. Vztahy popisující daný stav

$$\left(j_{\mathrm{k}}\right)_{E_{\mathrm{p}}} < \left| j_{\mathrm{p}} \right| \qquad (62)$$

$$j_{\mathrm{k}} < \left| j_{\mathrm{kor.,p}} \right| \qquad (63)$$

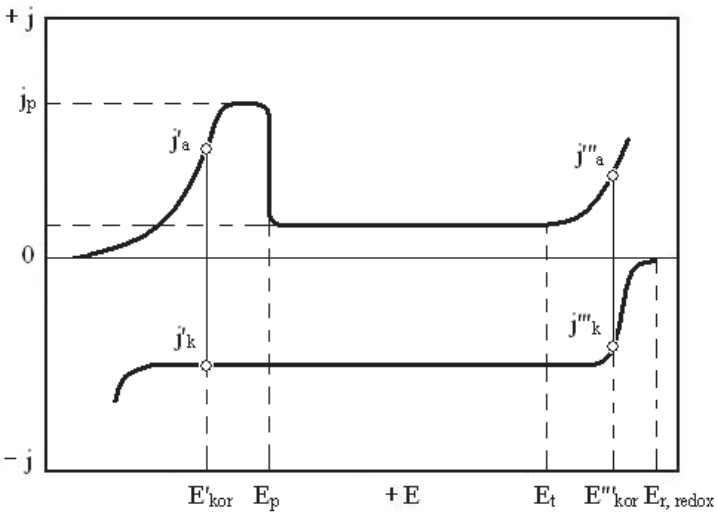
$$E_{\mathrm{p}} < E_{\mathrm{r,redox}} < E_{\mathrm{t}} \qquad (64)$$

4. Kov není schopen v daném prostředí udržet pasivní stav, jelikož redox potenciál roztoku leží mimo oblast pasivního stavu kovu a samovolně přechází do aktivního nebo transpasivního stavu (obr. 1.19), Vztahy popisující daný stav

$$\left(j_{\mathrm{k}}\right)_{E_{\mathrm{p}}} < \left| j_{\mathrm{p}} \right| \qquad (65)$$

$$j_{\mathrm{k}} > \left| j_{\mathrm{kor.,p}} \right| \qquad (66)$$

$$E_{\mathrm{p}} > E_{\mathrm{r,redox}} > E_{\mathrm{t}} \qquad (67)$$



Obr. 1.22 Polarizační diagram systému stabilního pouze v transpasivním stavu (E'''_{kor}) nebo aktivním stavu (E'_{kor}). Redox potenciál roztoku je pozitivnější oproti transpasivačnímu potenciálu kovu E_t.

3.1.10.3 Mechanismus pasivace, kritická pasivační proudová hustota j_p

Zvyšováním přepětí v aktivním stavu nelze neustále zvyšovat proudovou hustotu. Dochází k omezení reakce (A) ze strany transportních dějů, ale může být dosaženo potenciálu jiné reakce, vedoucí ke vzniku tuhé sloučeniny (B)

$$\text{(A)} \qquad \mathrm{Me} \rightarrow \mathrm{Me}^{z+} + ze \qquad (68)$$

$$\text{(B)} \qquad \mathrm{Me} + m\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{MeO}_m + 2m\mathrm{H}^+ + 2me \qquad (69)$$

Zvyšováním přepětí do kladných hodnot bude reakce (A) za určitých podmínek pokračovat natolik, že dojde k překročení součinu rozpustnosti a jsou splněny podmínky pro tvorbu vrstvy tuhých anodických produktů – primární pasivní vrstvy (rychlost jejího anodického rozpouštění může být rychlá oproti rychlosti rozpouštění vlastní oxidické pasívní vrstvy).
Překročením tzv. ***kritické pasivační proudové hustoty j_p*** nemůže již reakce (A) proběhnout a musí se ustavit reakce (B), která umožní vznik oxidické pasivní vrstvy. Kritická pasivační

proudová hustota j_p je tak významnou veličinou, charakterizující schopnost kovu přejít do pasivovaného stavu.

3.1.10.4 Některé vlivy na hodnotu kritické pasivační proudové hustoty [2]

Jelikož se kovový anion spotřebovává na tvorbu primární vrstvy, klesá jeho koncentrace uvnitř roztoku a podle vztahu (24) a je omezen i jeho pohyb difúzí směrem do roztoku. Jak ukazuje vztah

$$[\mathrm{Me}^+] = \frac{K_S}{[\mathrm{A}^-]} \tag{70}$$

pokles součinu rozpustnosti K_S soli kovu vznikající jako primární vrstva (např. hydroxid) důsledkem poklesu koncentrace kovových iontů, má za následek i pokles j_p; většina kovových iontů se spotřebovává na tvorbu primární vrstvy.

Naopak s rostoucí koncentrací aniontu soli (hydroxylový anion) v roztoku j_p vzrůstá; tato skutečnost vyjadřuje závislost j_p na pH roztoku, resp. K_S soli (kap. 3.1.8.2). U takových kovů je přechod do pasivního stavu značně obtížný v kyselých roztocích (vysoká j_p), protože je omezena tvorba primární vrstvy a umožněna difúze kovových iontů do roztoku, oproti snadné pasivaci v neutrálních nebo zásaditých roztocích (nízká j_p).

Jinak je tomu u kovů, které jsou schopny v dostatečně zásaditých roztocích tvořit komplexnější anionty (71); tato reakce může být rychlejší oproti elektrodové ionizaci kovu a tak ke tvorbě primární vrstvičce hydroxidu zatím nedochází.

$$\mathrm{Me(OH)}_z + (x-z)\mathrm{OH}^- \rightarrow [\mathrm{Me(OH)}_x]^{(x-z)-} \tag{71}$$

Reakce se usnadňuje se zvyšující se alkalitou (koncentrací OH^- iontů), čímž je stále omezována ionizace kovu, a proto kritická pasivační hustota kovu vzrůstá; není umožněn vznik primární pasivní vrstvičky, která by snížila hodnotu j_p . Pro tyto kovy je typická nízká hodnota j_p v rozmezí pH 7 – 9 a snadno se této oblasti pasivují.

Na hodnotu j_p má vliv i teplota, která souvisí opět s difúzí a součinem rozpustnosti; s rostoucí teplotou hodnota K_S u většiny solí vzrůstá, stejně jako difúzní transport produktů, což vede ke zvýšení kritické pasivační proudové hustoty - ztížení přechodu do pasivního stavu.

Vysoká teplota však může podmiňovat vznik primární vrstvy s menší rozpustností (jiná modifikace) a zvýšení teploty by se mohlo projevit i jako pozitivní jev (snížení j_p).

Zvýšení j_p může zapříčinit i konvekce roztoku jednak odvodem reakčních produktů a oddálení dosažení součinu rozpustnosti, jednak zmenšením tloušťky difúzní vrstvy.

Také některé anionty (např. Cl^-, SCN^-) jsou schopny navýšit hodnotu kritické pasivační proudové hustoty; vytvářejí s kovovými ionty soli dočasné rozpustné a znemožňují tak vznik primární pasivní vrstvy.

3.1.10.5 Pasivační potenciál, růst pasívní vrstvy

Překročením kritické pasivační proudové hustoty vzroste přepětí natolik, že je umožněn průběh reakce (69). Transport vody, resp. iontů OH^- primární pasívní vrstvou je obtížný, a proto může docházet k reakci mezi kovem a kyslíkem vázaným v primární vrstvě. V případě dvojmocného kovu

$$\mathrm{Me} + \mathrm{Me(OH)}_2 \rightarrow 2\mathrm{MeO} + 2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e} \tag{72}$$

a tyto reakce vedou ke vzniku ochranné kysličníkové vrstvy.

Naměřený potenciál, odpovídající vzniku pasivních vrstev (pasivační potenciál E_p) ovšem neodpovídá spočítaným hodnotám. Důvodem je, že pasivační potenciál odpovídá

nerovnovážnému stavu, tzn. že, zahrnuje přepětí pro nezbytně nutnou rychlost obnovy pasivní vrstvy. Další příčina je typická pro kovy, jejichž pasívní vrstvy se skládají z kombinací více oxidů, směrem od kovu k elektrolytu, jako např. u železa $Fe/Fe_3O_4/Fe_2O_3$. Mezi kovem a vyšším oxidem pak probíhají nevratné reakce, vytvářející konstantní spád napětí, podílející se na hodnotě pasivačního potenciálu.
Hodnota pasivačního je pak závislá na pH. U železa byla zjištěna změna pasivačního potenciálu o 59 mV na jednotku pH

$$E_{\mathrm{p},Fe} = +0{,}580 - 0{,}059\mathrm{pH} \qquad (73)$$

Po ustavení termodynamických podmínek vhodných pro růst vrstvy, je nutné splnění podmínek pro její další růst. Rychlost růstu závisí na možnost transportu kovových a kyslíkových iontů již existující vrstvu; transport probíhá přes poruchy vrstvy a je urychlován jak koncentračním spádem poruch (koncentrace poruch na rozhraní kov – oxid a oxid – roztok), tak elektrickým polem působícím na vrstvu (migrace).

Při konstantním rozdílu koncentrací poruch na rozhraní vrstvy a při konstantním vloženém napětí klesá během růstu intenzita elektrického pole ve vrstvě a zároveň se snižuje koncentrační spád poruch. Důsledkem je zpomalení transportu iontů vrstvou, a v případě dosažení určité tloušťky, zastavení jejího růstu.

3.1.10.6 Koroze v pasívním stavu

Pasivní vrstva podléhá korozi o určité rychlosti (proudové korozní hustotě v pasívním stavu $j_{\mathrm{kor.,p}}$), která je ve srovnání s rychlostí koroze v aktivním stavu zanedbatelná. Na rozdíl od anodického rozpuštění kovu, reakce probíhající na povrchu pasívní vrstvy zpravidla nemají oxidačně – redukční charakter a oxidační stupeň kovu se nemění, např. pro železo

$$\text{(C)} \qquad Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O \qquad (74)$$

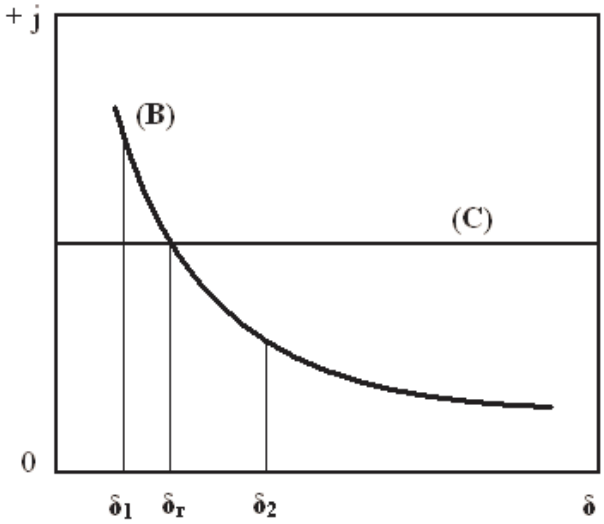
z toho plyne, že rychlost rozpouštění pasívních vrstev nezávisí v rozmezí potenciálu stability příslušného oxidu na potenciálu pasívního kovu; výjimkou jsou kovy, u kterých se mění vlastnosti vrstvy se změnou jejich elektrodového potenciálu, a slitiny, jejichž složení vrstvy se v průběhu potenciálu mění.

Rychlost koroze (resp. $j_{\mathrm{kor.,p}}$) je ovlivněna řadou faktorů. Rychlost vzrůstá se snižující se rozpustností pasívní vrstvy, nižší schopností vrstvy zacelit náhodně vzniklé póry, výrazně se zvyšující se teplotou (pokud není vyšší teplotou podmíněna vznik jiné modifikace pasívní vrstvy) a exponenciálně s rostoucí koncentrací agresívní složky prostředí.

3.1.10.7 Ustálená rychlost reakcí pasívního kovu

Po určité době dochází k ustavení tzv. dynamické rovnováhy (ustavení konstantního potenciálového spádu, koncentračního spádu a tloušťky) mezi reakcí (B) a reakcí (C); rychlosti obou reakcí se vyrovnají. Nejedná se o termodynamickou rovnováhu, jelikož děje probíhající na rozhraní jsou nevratné.

Tloušťka má tendenci ustavit se na hodnotě δ_r; při menší tloušťce δ_1 je rychlejší růst vrstvy, při větší tloušťce δ_2 je rychlejší její destrukce (obr. 1.23). V agresivnějších prostředích bude tloušťka vrstvy po dosažení dynamické rovnováhy menší oproti mírnějším prostředím vlivem větší koncentrace agresivních složek podporující průběh reakce (C). Zároveň čím užší bude maximální pasívní vrstva, tím kratší čas bude zapotřebí pro ustálení reakcí (B) a (C), resp. pro její vznik.



Obr. 1.23 Ustálení tloušťky pasivní vrstvy δ na hodnotě δ_r, kde se rychlost reakce rozpouštění vrstvy (C) rovná rychlosti její tvorby (B)

Významná je schopnost pasívní vrstvy zacelovat náhodně odhalená místa aktivních center za pomocí oxidů vyššího stupně (např. u železa) reakcí typu (A)

$$Fe + Fe_2O_3 + 6H^+ + \rightarrow 3Fe^{3+} + 3H_2O \quad (75)$$

urychlením této reakce v takových místech a překročením pasivačního potenciálu.

U kovu s jedním oxidačním stupněm může k zacelení docházet vlivem aktivitního gradientu ve vrstvě.

3.1.10.8 Vliv halogenových iontů na pasivitu kovů [5]

Na rozdíl od iontů vzniklých disociací vody působících rovnoměrně po povrchu kovu, halogenové ionty (zejména chloridové Cl^-) způsobují lokální napadení pasívní vrstvy – důlkovou korozi. Chloridový anion vniká do vrstvy a vytěsňuje kyslíkový anion. Důsledkem toho, se dočasně špatně rozpustný oxid stává méně rozpustnou sloučeninou a zároveň je zvýšena poruchovost vrstvy; je ulehčen průchod iontů kovu vrstvou, což se může projevit jako urychlení růstu vrstvy. Chloridový ion uvnitř důlku pak znemožňuje opětnou pasivaci a další koroze uvnitř důlku je řízena difúzními procesy ve vrstvě korozního produktu.

3.1.10.9 Elektrická vodivost pasivních vrstev

Pasívní vrstvy s vysokou vodivostí umožňují ustavení potenciálu blízko hodnot redox potenciálu $E_{r,redox}$, resp. účinkem korozního proudu dochází k jeho polarizaci k zápornějším hodnotám, odpovídající koroznímu potenciálu E''_{kor} (obr. 1.19) a na povrchu takové vrstvy může docházet k reakcím redox systému. Z tohoto důvodu může být korozní potenciál v pasivním stavu E''_{kor} měřítkem dokonalosti pasívního stavu u těchto typů pasívních vrstev s jeho hodnotou blížící se $E_{r,redox}$.

Kovy s málo vodivými, nebo izolujícími pasívními vrstvami neumožňují průběh redox reakcí na těchto vrstvách a hodnoty korozních potenciálů se posunují k zápornějším potenciálům. Např. vyšší korozní odolnost čistého hliníku je způsobena zápornější hodnotou korozního potenciálu (a jí odpovídající nižší $j_{kor.,p}$), než je hodnota znečištěného hliníku.

3.1.11 Transpasivita a sekundární pasivita [1]

U kovů, které jsou schopny tvořit oxidy několika stupňů, má většinou pasivující účinky pouze jeden z nich. Při překročeni oblasti potenciálů, v nichž jsou tyto oxidy stabilní, dochází k jejich rozrušování anodickou oxidací na oxidy příslušného kovu vyššího stupně, které ztrácí potřebné ochranné vlastnosti např. vlivem nižší rozpustnosti. Hraniční hodnotou potenciálu počátku vzniku těchto oxidů je transpasivační potenciál E_t.

Některé kovy mají v transpasivační oblasti tendenci k tzv. sekundární pasivitě. Jde o opětovný pokles rychlosti koroze (korozní proudové hustoty). Sekundární pasivita, stejně jako transpasivita se nacházejí v oblasti potenciálů, které jsou dosažitelné pouze zavedením vnějšího proudu, a proto jsou z hlediska korozní ochrany v prostředích málo významné.

3.2 Atmosférická koroze [1],[4],[5],

Atmosférická koroze je definována jako elektrochemická koroze materiálů vystavených působení vzduchu a jeho emisí; nejde tedy o korozi materiálů ponořených do roztoku, ale korozi materiálu s tenkou vrstvičkou elektrolytu. Jde o proces. Dále může být atmosférická koroze roztříděna do kategorií jako suchá, ovlhčená a mokrá.

Stupeň degradace se mění pro různé materiály a je zejména ovlivněn několika faktory prostředí. Mnoho z těchto faktorů jsou přírodního původu, některé jsou však příčinou lidské činnosti, např. sloučeniny SO_x a NO_x jako produkt spalování fosilních paliv. Tyto činitelé mohou reagovat v atmosféře s výsledkem depozice kyselé vrstvičky na povrchu kovu.

3.2.1 Typy atmosfér [6]

Míra atmosférického napadení se významně mění mezi různými oblastmi. Atmosférická prostředí se třídí jako venkovská, městská, průmyslová a mořská. Další možné typy vznikají kombinací těchto prostředí. Tyto typy atmosfér jsou popsány následovně

- *Venkovská* – obecně jde o prostředí s nejnižší korozní agresivitou. Normálně neobsahují žádné znečisťující látky, ale obsahují organické nebo anorganické jemné pevné nebo kapalné částice. Hlavními složkami působící korozi jsou vlhkost, O_2 a CO_2. Suchá a tropická prostředí jsou pak extrémy venkovské atmosféry.
- *Městská* – tento typ atmosféry je podobný venkovskému typu. Naproti tomu je zde nízká průmyslová aktivita; navíc tedy obsahuje znečišťující látky typu SO_x a NO_x jako produkt vozidel a domácností.
- *Průmyslová* – atmosféra je spojená s velkými průmyslovými výrobními komplexy a může obsahovat značné koncentrace oxidu siřičitého, chloridů, fosfátů a nitrátů.
- *Mořská* – pro tuto atmosféru jsou typické jemné větrem roznášené chloridové částice, které se mohou usazovat na povrchu. Mořské atmosféry jsou obvykle vysoce korozivní a míra koroze je významně spjatá se směrem a rychlostí větru a vzdáleností od pobřeží. Ekvivalentní atmosféra je vytvářena solením silnic v mnoha oblastech s chladným podnebím.

V důsledku změny ročních období se pak agresivita jednotlivých atmosfér může měnit, zejména v zimě a období dešťů, změnou teploty a vlhkosti. V úvahu připadají samozřejmě i okolnostmi méně pravděpodobné – výbuch sopky, jev El Niño, silná solární erupce.

3.2.2 Mechanismus atmosférické koroze

Právě vznik malé vrstvičky na povrchu kovu a průběhu atmosférické koroze v ní ji odlišuje od ostatních případů elektrochemické koroze. Takové odlišení má důsledky v rozdílné kinetice dějů, ale i v jejich rozdílném mechanismu.

3.2.2.1 Vznik vrstvičky elektrolytu

Jak již bylo uvedeno, je vznik tenkého filmu elektrolytu významnou podmínkou pro průběh elektrochemických korozních dějů v atmosféře. Proto má mechanismus jejího vzniku veliký význam.

Aby mohlo dojít k vytvoření vrstvičky, je nutné, aby atmosféra měla určitý obsah vodních par - ten může být popsán relativní vlhkostí vzduchu Φ – a povrch kovu byl těmto parám vystaven po určitou dobu, která klesá s vyšší hodnotou relativní vlhkosti. Pro průběh elektrochemické koroze je ovšem nezbytná kapalná fáze na povrchu, ne pouze vrstva adsorbovaného plynu.

Pokud uvažujeme ideální povrch (dokonale hladký) a atmosféru konstantních vlastností (teplota, vlhkost), bude umožněna kondenzace vody na povrchu až po nasycení atmosféry

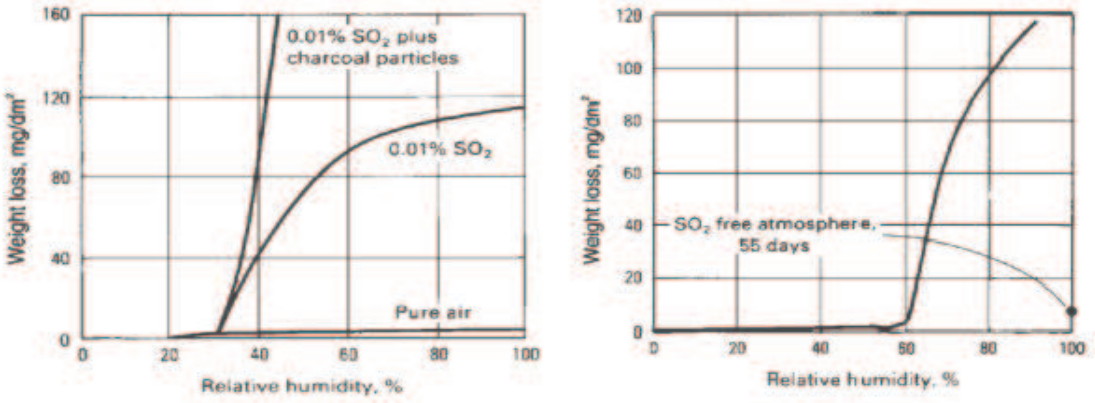
vodní parou (Φ = 100%). V reálných podmínkách dojde však ke kondenzaci kapalné fáze na povrchu při hodnotách relativní vlhkosti mnohem nižší. Nejnižší hodnota relativní vlhkosti, při které dojde k vytvoření kapalné vrstvičky elektrolytu nezbytné pro elektrochemickou reakci, se nazývá ***kritická relativní vlhkost*** Φ_{kr}; její hodnota závisí zejména na třech faktorech:

- kapilární kondenzace

různé varianty zpracování a znečištění povrchu vedou ke vzniku řady nerovnoměrností a pórů velmi malých rozměrů, které ulehčují kondenzaci vodních par na povrchu

- chemická kondenzace

většina atmosfér obsahuje kromě základních složek – O_2, H_2, H_2O a příp. CO_2 – i další látky, hlavně rozpustné ve vodě, které snížením hodnoty kritické vlhkosti přispívají k vytvoření vrstvičky elektrolytů (obr. 1.24 [4]).



Obr. 1.24 Zvýšení hodnot korozních úbytků železa vlivem snížení hodnoty kritické vlhkosti znečištěním ovzduší [4]

Většina literatury uvádí jako běžnou hodnotu kritické vlhkosti v atmosféře s obsahem SO_2 přibližně 60 - 70% (obr. 1.24 vpravo)

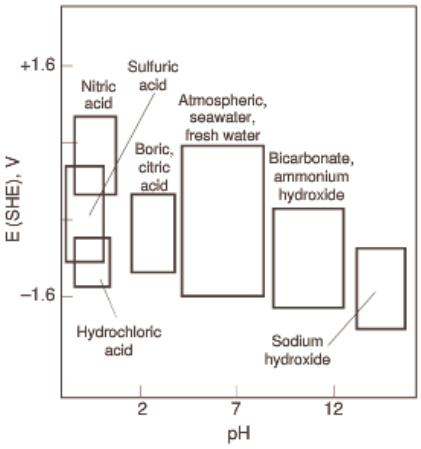
Velký význam při tvorba vrstvy elektrolytu mají i primárně vzniklé korozní zplodiny. Jejich hygroskopičnost (způsobena výše uvedenými faktory) patří k nejdůležitějším činitelům určujícím rychlost atmosférické koroze, jak bude popsáno dále.

Dalšími zdroji vzniku vrstvičky elektrolytu jsou pak orosení a atmosférické srážky (mlha, déšť).

3.2.2.2 Elektrochemický charakter atmosférické koroze [6]

Vrstvička elektrolytu vznikající na povrchu kovu se v reálných podmínkách pohybuje v mezích 5 – 150 µm a tak klade jen malý odpor průniku atmosférického kyslíku jejím objemem. Z tohoto důvodu, je očekávanou dílčí katodickou reakcí depolarizace kyslíkem.

Přebytek kyslíku vede k rychlému nasycování vrstvičky korozními zplodinami, čemuž napomáhá i okolnost, že pH elektrolytu při atmosférické korozi se nejčastěji pohybuje v neutrálních, nebo mírně kyselých oblastech (obr. 1.25 [4]).



Obr. 1.25 Schematické znázornění některých prostředí v Pourbaix diagramu [4]

Vznik korozních zplodin má pak tlumivý účinek na průběh elektrodových reakcí.

- **Katodická reakce**

Mírně kyselé a neutrální pH ve velmi tenké vrstvě elektrolytu omezuje průběh reakce vzniku vodíku

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad (76)$$

v průběhu atmosférické koroze u většiny kovů. Výjimky, jako jsou např. Mg a Zn, vedou k tvorbě puchýřovitosti povrchu a vzniku štěrbinové koroze. Pro atmosférickou korozi v téměř neutrálním elektrolytu je použitelná reakce (30), která může zahrnovat vznik peroxidu kyslíku jako mezistupně dle reakcí

$$O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- \qquad (77)$$

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^- \qquad (78)$$

Difúzí kyslíku vrstvičkou elektrolytu může dojít k ustavení limitní difúzní proudové hustoty (kap. 3.1.5.1). Bylo dokázáno, že tloušťka vrstvy difúzního transportního mechanismu kyslíku se za přísně izotermických podmínek nepřesahuje hodnotu 30 µm [10],[12]. Difúzní omezení a tloušťka difúzní vrstvy dávají předpoklad, že atmosférická koroze bude pravděpodobněji řízena dílčí anodickou reakcí, příp., reakcemi.

- **Anodická reakce**

Základní anodickou reakcí vedoucí k rozpuštění kovu je rovnice (9). Odchylky od této jednoduché reakce jsou pak způsobeny vznikem korozních zplodin, rozpustností kovu na rozhraní s elektrolytem a vznikem pasivních vrstev na povrhu kovu.

Komplexní pohled na problematiku elektrochemického přístupu atmosférické koroze popsal ve své práci pan Graedel [11]. Jevy, spojené s atmosférickou korozí, rozdělil do šesti režimů v tzv. GILDES - type modelu (obr. 1.26 [11]). Jednotlivé režimy jsou *plynná vrstva* (G), *vrstva rozhraní plyn – kapalina* (I), *vrstva kapaliny* (L), *depoziční vrstva* (D), *elektrodová vrstva* (E) a *vrstva korodujícího tělesa* (S).

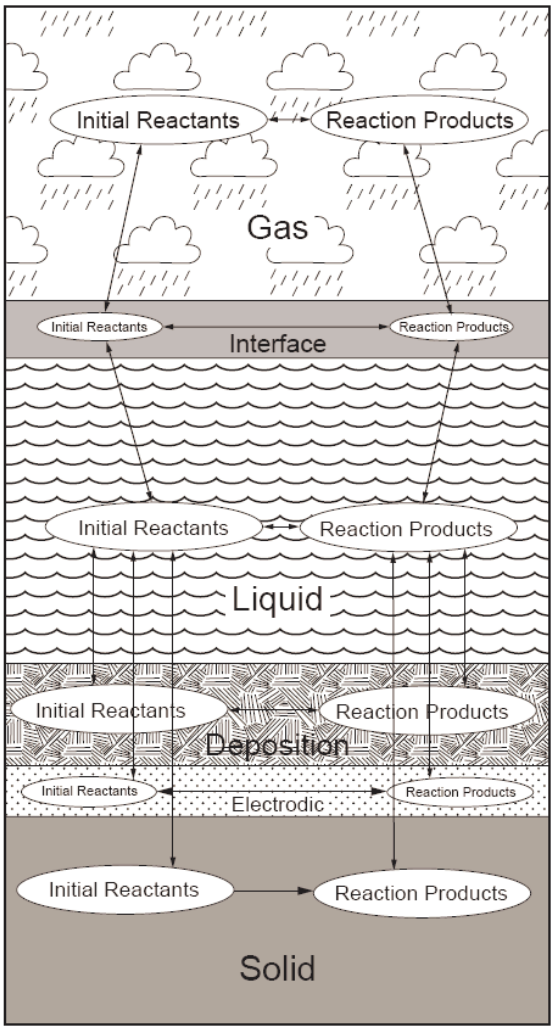
Pro plynnou vrstvu je významné unášení látek rozhraním do resp. z kapalné fáze, chemické přeměny v plynné fázi, dopady solárního záření na fotosensitivní chemické reakce, vliv teploty na plynnou fázi a samozřejmě reakční kinetika.

	Common Species	Rarer Species
Al	$Al(OH)_3$ Al_2O_3, $Al_2O_3.3H_2O$	$AlOOH$, $Al_x(OH)_y(SO_4)_z$, $AlCl(OH)_2.4H_2O$
Fe	Fe_2O_3, $FeOOH$, $FeSO_4.4H_2O$	$Fe_x(OH)_yCl_z$, $FeCO_3$
Cu	Cu_2O,$Cu_4SO_4(OH)_6$, $Cu_4SO_4(OH)_6.2H_20$, $Cu_3SO_4(OH)_4$	$Cu_2Cl(OH)_3$, $Cu_2CO_3(OH)_2$, $Cu_2NO_3(OH)_3$
Zn	ZnO, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, $ZnCO_3$	$Zn(OH)_2$, $ZnSO_4$, $Zn_5Cl_2(OH)_8.H_2O$

Obr. 1.27 Složení solí nejčastějších korozních produktů některých kovů [5]

V režimu rozhraní plynné a kapalné fáze je studována zejména přeměna molekul na kapalnou vrstvu vzhledem k jejich chemické interakci v kapalné fázi. Příjem látek v kapalné fázi není jediným dějem, stejně tak dochází k těkání některých látek do plynného prostředí.

Děje v kapalné fázi závisí na faktorech jako je tloušťka vrstvy a její vliv na koncentraci látek, chemické přeměny na kapalinu a reakce zahrnují kovové ionty vznikající při elektrodových reakcích. V depoziční vrstvě dochází k nukleaci korozních produktů na



Obr. 1.26 GILDES – type model podle Graedela [11]

pevném podkladu a jejich dalšímu hromadění. Fáze vzniklé pod tenkým filmem elektrolytu v atmosférických podmínkách jsou velmi úzce spjaty s fázemi vznikajících v přírodě a dlouhé časové expozice upřednostní ty fáze, které jsou v daných podmínkách nejstabilnější (obr. 1.27 [5])

. Korozní zplodiny a produkty následných reakcí mohou zachycovat a vznikat tzv. vnitřní elektrolyt; na depoziční vrstvu může být brán pohled jako na membránu, s proměnlivou odolností vůči transportu iontů. V depoziční vrstvě také mohou vznikat tenké pasivační filmy, představující funkci silných iontových bariér.

Jakýkoliv korodující povrch je reprezentován různým rozložením náboje, tvořící v přiléhajícím objemu elektrolytu mikroskopickou vrstvičku s chemickými a fyzikálními vlastnostmi odlišnými od vlastností typických pro zbytek elektrolytu. Tato elektrodová vrstva ovlivňuje celkovou reakční kinetiku atmosférické koroze.

U režimu korodujícího tělesa jsou brány v úvahu děje zahrnující detailní mechanické kroky při jeho rozpouštění a kinetika procesu.

Popis atmosférické koroze tak komplexního pojetí vyžaduje odborné znalosti z mnoha vědních disciplín, aby bylo možné matematicky formulovat přechodné reakce a reakce přeměn pro jednotlivé režimy.

3.2.3 Důležité reálné faktory při atmosférické korozi

3.2.3.1 Doba ovlhčení [2]

Je popisována jako časové období takových hodnot vlhkosti a teploty, kdy jsou splněny podmínky pro průběh elektrochemické koroze; často se jedná o hodnotu relativní vlhkosti v okolí hodnot 70 - 80% a teplotu nad 0 °C. Z výše uvedené teorie atmosférické koroze je zřejmé, že doba ovlhčení je klíčovým parametrem pro průběh elektrochemické koroze.

Jak je uvedeno v kap. 3.2.2.2, musí být doba ovlhčení brána jako komplexní faktor, zahrnující všechny způsoby vzniku a zániku vrstvičky elektrolytu na povrchu kovu. Významnými jsou hlavně kapilární a chemická kondenzace, hygroskopičnost primárních korozních produktů (kap. 3.2.2.1). Dále také orosení a déšť, který jednak ředí již vzniklý elektrolyt, jednak může smívat nečistoty z povrchu kovu.

3.2.3.2 Vliv složení korodujícího kovu na kinetiku atmosférické koroze

Jelikož atmosférická koroze probíhá za přítomnosti převahy kyslíku, dalo by se předpokládat, že vliv nečistot v kovu bude minimální; vliv nečistot se výrazně zvyšuje při vodíkové depolarizaci. U kovů elektrochemicky pozitivních (např. Zn, Cu), nebyla zjištěna výrazná odchylka v korozní odolnosti mezi čistým a znečištěným kovem. Naopak u kovů

elektronegativních, jako Al a Mg, bylo sledováno snížení korozní odolnosti, jejíž příčinou byly nečistoty v podobě elektrochemicky ušlechtilejších kovů.

Nejlépe byla tato souvislost popsána u ocelí, kde nejvyšší korozní odolnost byla sledována u ocelí komplexně legovaných malým množstvím (do 1 hm%) Cu, Cr, Ni, Si, oproti ocelím legovaným pouze mědí; i tak byla korozní odolnost této oceli výrazně vyšší než u běžných uhlíkových ocelí. Bylo zjištěno, že legury mají vliv na vznik rzi s vyšší vlhkostí kapilární kondenzace. Konkrétně u uhlíkových ocelí byla naměřena kritická relativní vlhkost 70 - 75 % a u ocelí legovaných mědí dokonce 80%. Z toho plyne, zvýšená korozní odolnost je způsobena kratší dobou ovlhčení v průběhu celého roku. Dále bylo prokázáno, že ochranné vlastnosti rzi mají úzkou souvislost se schopností vázat ionty SO_2^- (tedy korozi stimulující anion) v nerozpustné formě. Tento závěr byl v souladu s ustálením rychlosti koroze v po delších dobách expozice. K takovému ustálení pak dochází mnohem dříve u nízkolegovaných ocelí a neželezných kovů dříve, než u uhlíkových ocelí. Z výše uvedeného vyplývá, že z hlediska dlouhodobých účinků se stává katodická dílčí reakce minoritní součástí atmosférické koroze jako celku a uplatňují se zejména sorpční vlastnosti rzi směrem k zvýšené schopnosti vázat stimulující anionty jako SO_2^- a Cl^- v nerozpustné formě a nízké hygroskopické vlastnosti rzí znesnadňující kapilární kondenzaci.

3.2.3.3 Znečisťující látky v atmosféře [2],[6],[8]

- **oxid siřičitý**

významný činitel atmosférické koroze v městských a průmyslových prostředích, který ulpívá na povrchu, má vysokou rozpustnost ve vodě a tendenci vytvářet kyselinu sýrovou v přítomnosti vodního filmu. Síranové ionty vznikají na povrchu vodních filmů oxidací SO_2 podle rovnice

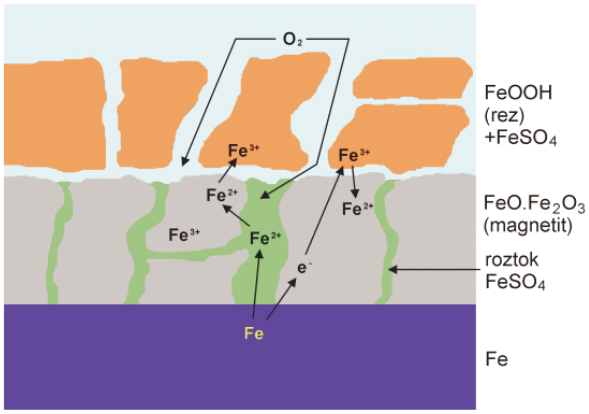
$$SO_2 + O_2 + 2e \rightarrow SO_4^{2-} \qquad (79)$$

kde elektrony jsou přiváděny z reakce anodického rozpouštění kovu nebo u železa oxidací železnatých iontů na železité. Právě síranové ionty jsou považovány za hlavní akcelerační efekt působení oxidu siřičitého. Pro železo a ocel vede přítomnost sulfátů k vytvoření síranu železnatého (Fe_2SO_4); ten je účinkem vody hydrolyzován

$$FeSO_4 + 2H_2O \rightarrow FeOOH + SO_4^{2-} + 3H^+ + e \qquad (80)$$

Z této reakce je patrné, že výskyt SO_2^- podmiňuje autokatalytické napadání železa. Síranové ionty se jsou schopny, jako produkty reakce (80), znovu vázat na železo a vytvářet síran železitý; celý cyklus se opakuje, což vede k intenzivnímu napadání jak železa, tak většiny jeho slitin. Reakce (80) poukazuje na zvýšení pH (koncentrace H^+) elektrolytu a zvýšení míry korozního napadení; význam zvýšení pH má však až druhotný účinek a to především zásluhou tlumivých vlivem korozních produktů – hlavně hydroxidy a oxidy.

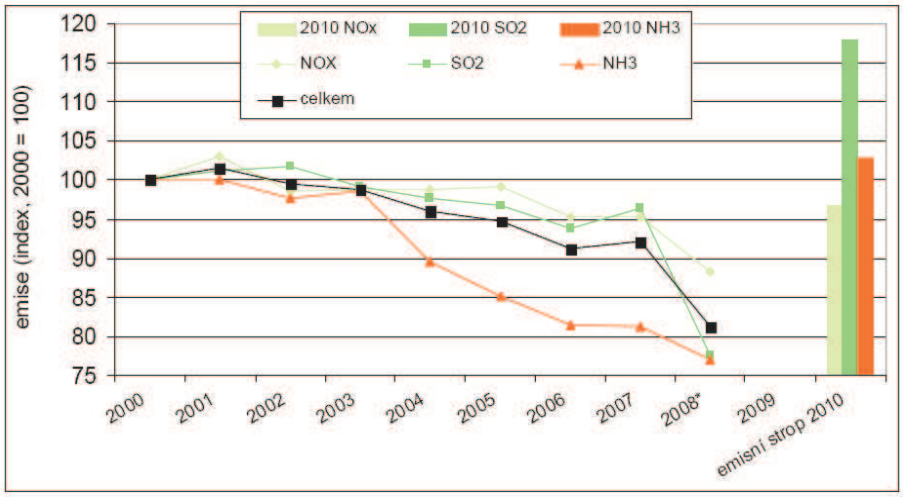
U neželezných kovů, jako např. u zinku dochází ke stimulaci koroze působením síranových iontů, ale autokatalytický jev se neustálí tak lehce. Příčinou je stabilní vrstva tvořena oxidy a hydroxidy, kterou se pokrývá povrch zinku a působením síranových iontů je



Obr. 1.28 Mechanismus atmosférické koroze železa s v atmosféře s obsahem SO_2 [8]

jen pozvolna rozrušována.

V atmosférách s vysokým obsahem oxidu siřičitého probíhá rozpouštění odolné vrstvy a tvoří se vrstva rozpustnějších korozních produktů a zvyšuje se míra korozního napadení i míra autokatalytického účinku. V atmosférách s nízkým obsahem SO_2 (venkovská), dochází k omezení jeho účinku v důsledku nízké rozpustnosti ve vodě. Informace o vývoji SO_2 v ČR jsou zobrazeny na obr. 1.29 [13].



Obr. 1.29 Vývoj celkových emisí okyselujících látek v ČR, 2000 – 2008* a úroveň národních emisních stropů pro rok 2010 [index 2003 = 100 = 224 tis. t/rok [20]] (*předběžná data) [13]

Informace o zdrojích kyselých látek na území ČR jsou uvedeny v příloze 1 (obr. 3.1).

- **chloridy**

Obsah solí v atmosféře zřetelně zvyšuje míru atmosférické koroze. Na rozdíl od míst povrchu kovu, kde se formují vrstvičky elektrolytu působením hygroskopických solí jako NaCl a $MgCl_2$, je pravděpodobné i přímé působení chloridových iontů během elektrochemické koroze.

V železných kovech se chloridové ionty slučují s kovovými ionty vzniklých během anodické reakce (např. reakce (81)), čímž zároveň omezují vznik hydroxidů železa, jako základ tvorby stabilních pasivačních produktů.

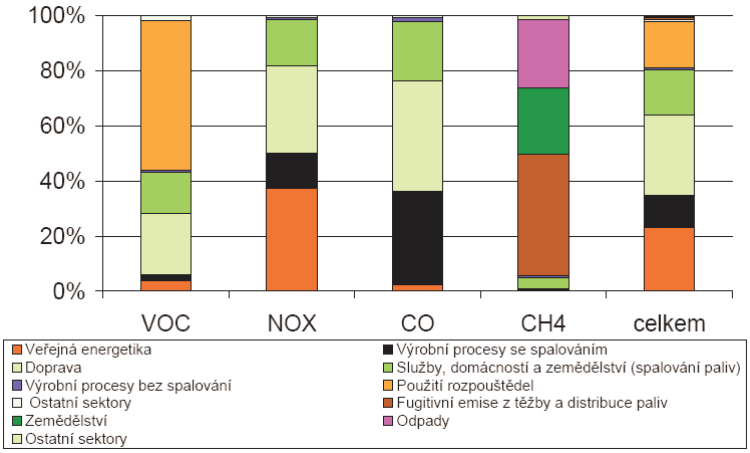
$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl3 \qquad (81)$$

V protikladu vzniklé sloučeniny (většinou komplexní) jsou velmi nestabilní – rozpustné – a to dále vede k podnětu korozního napadení. Podle této kvintesence, kovy jako zinek a měď, jejichž chloridové soli jsou méně rozpustné než u železa, jsou více odolné proti korozním napadení iniciovanému chloridovými anionty.

- **ostatní znečišťující látky** [13]

Ve speciálních podmínkách (mikroklimatech) vznikajících v určitých průmyslových prostředích, se mohou vyskytovat chlorovodík, sirovodík a chlór; jejich přítomnost může výrazně zvýšit atmosférické korozní napadení. Sirovodík je znám jako extrémně korozivní pro většinu kovů a slitin a působení plynného chlóru nebo chlorovodíku v kombinaci s vysokým obsahem vlhkosti vede k ještě větším korozním napadením, než jsou schopny chloridové ionty popsané výše.

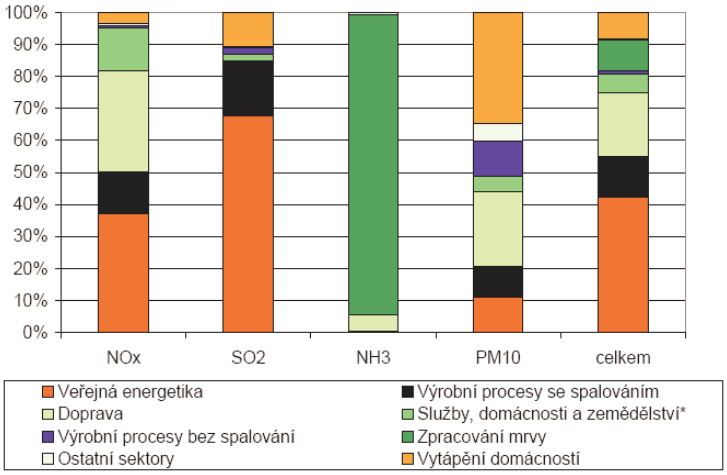
Sloučeniny dusíku ve formě NO_x, jako produkty spalování, jsou schopny také urychlit atmosférické napadení. Jejich obsah je sice ve srovnání s koncentrací SO_2 nízký, ale je důležitý, jelikož se jedná o jeden z prekurzorů přízemního ozónu obr. 1.30 [13]. Výzkum ohledně efektů ozonu (O_3) prokázal, že je jedním z prekurzorů vzniku SO_2 zároveň byly zaznamenány akcelerační účinky na hliník a měď působením ozónu, i když jeho vliv je velmi omezený.



Obr. 1.30 Přehled prekurzorů ozonu a jejich zdrojů v ČR [%], 2007 [13]

Zejména v počátečních stádiích mají významný vliv tuhé částice obsažené v atmosféře. Ty mohou představovat potenciální mikroelektrody, které mohou vytvářet nebezpečné korozní články. Částice emitované přímo zdrojem jsou primární částice (PM10)(příloha 1). Dále z těchto částic mohou vznikat sekundární částice, jejichž prekurzory jsou hlavně NO_x (56%) SO_2 (27%) a NH_3 (9%), které přispívají k jejich tvorbě celými 92 %, zbytek tvoří primární částice. Usazené na povrchu mohou podněcovat atmosférické napadení třemi způsoby:

- snížením hodnoty kritické vlhkosti svou hygroskopičností
- zásobením anionty, podněcující rozpuštění kovu
- mikrogalvanickými vlivy, usazením ušlechtilejších částic na korodující materiál

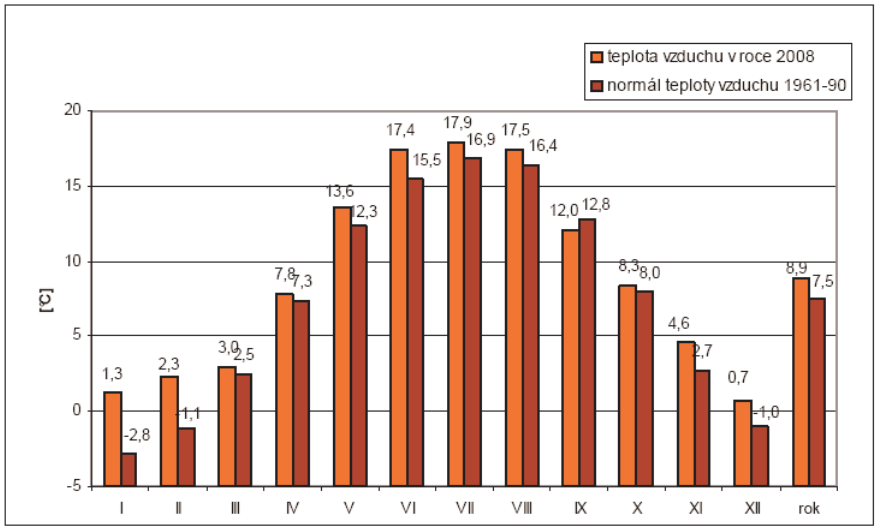


Obr. 1.31 Zdroje emisí primárních částic a prekurzorů sekundárních částic v ČR [%], 2007 [13]

3.2.3.4 Teplota [2],[6],[13]

Efekt teploty na míru korozního napadení zaujímá opět komplexnější charakter. Zvýšením teploty při konstantní hodnotě vlhkosti dojde k urychlení elektrochemických reakcí a difúzních procesů; míra atmosférického napadení se zvýší.

Obecně však zvýšení teploty povede ke snížení relativná vlhkosti a rychlému odpařování elektrolytu z povrchu kovu. Pokud je tímto způsobem snížena doba ovlhčení, celková míra koroze se sníží.



Obr. 1.32 Průměrné měsíční teploty vzduchu v ČR (plošné průměry) ve srovnání s normálem v průběhu let 1961 – 1990 [°C], 2008 [13]

Zvýšení relativní vlhkosti v uzavřených prostorách, spojené s poklesem teploty, má převažující korozní účinek [14]. To znamená, že přirozená klimatizace vzduchu, která nepovede k snížení relativní vlhkosti, bude mít za následek urychlení atmosférické koroze. S takovými podmínkami se lze setkat např. v potravinářských, chemických, hutních a jiných závodech.

4. Experimentální část

Experimentální část se byla zamřena na expozici dvou matriálu (ocel, hliník) ve dvou různých atmosférických prostředích. Účel experimentu bylo zjistit korozní vlastnosti těchto materiálu s ohledem na dobu expozice a podmínky obou atmosfér.

4.1 Příprava experimentu

4.1.1 Výroba vzorků

Zdrojem materiálu pro vzorky byly 2 mm válcované plechy oceli ČSN 41 1321 a hliníku ČSN 42 4005 (EN AW - 1050) o rozměrech 2000 x 1000 mm. Nejdříve byly ustřihnuty pásy 70 mm (1000 mm dlouhé) byly následně na pásové pile nastřihány na rozměr určený pro experiment, tj. 50 x 30 x 2 mm.

Důvod pro použití pásové pily bylo snížení vlivu deformované oblasti, která připadala u střihu na mechanických nůžkách v úvahu až několik mm. Dále byly obroušeny otřepy a u vzorků určených pro zavěšení byla vyvrtána díra o průměru 3 mm ve vzdálenosti 10 mm od kratší hrany a 15 mm od delší hrany. Počet zhotovených vzorků je uveden v tabulce 2.1.

Tab. 2.1 Počet vyrobených vzorků pro jednotlivá prostředí

materiál	bez díry (A)	s dírou (B)
ocel 11321	19	19
hliník 99,5	19	19

4.1.2 Příprava L profilů a skleniček

Bylo vyrobeno šest L profilů z Al plechu, které měly za účel držet vzorky určené pro venkovní expozici (A) pod úhlem 45°. Zároveň obsahovaly otvory pro připevnění šrouby a otvory pro odvod vody.

4.1.3 Atmosférická prostředí, příprava

Pro experiment byla zvolena dvě prostředí:
A) ***prostředí reálny atmosféry městského charakteru*** na střeše budovy A02 FSI, VUT Brno.

B) ***atmosférické prostředí uzavřené skleničky – cyklická korozní zkouška 8/16***, prostředí atmosféry o obsahu SO_2 0,001%. Vzorky byly zavěšeny ve skleničce nad roztokem a vystaveny cyklickému střídání teploty v sušárně (8 h - 35°C, 16 h – teplota okolí). Toto střídání probíhalo každý všední den (cyklus), v sobotu a neděli nebyly vzorky cyklovány a tyto dny se dohromady počítaly za jeden cyklus.

Pro objem skleničky 130 ml byla zvolená hodnota objemu roztoku 10 ml; důvodem bylo umístění vzorku do skleničky tak, aby nedocházelo ke kontaktu s roztokem a byly splněny podmínky atmosférické koroze. To znamená, že objem uzavřené atmosféry činil 120 ml (po odečtení objemu vzorku 117 ml) a bylo nezbytné provést výpočet z chemických rovnic, ustavující koncentraci 0,001% SO_2 v tomto objemu:

- Výpočet na 10 ml roztoku (voda, H_2SO_4, Na_2SO_3)

  Při uvažovaném objemu 117 ml pro atmosféru skleničky, odpovídá potřebný obsah SO_2 hodnotě $1{,}17.10^{-3}$ ml. Získání potřebné koncentrace SO_2 ve skleničce bylo uvažováno následujícími reakcemi složek v roztoku (nad složkami v reakci jsou uvedeny relativní molekulové hmotnosti)

reakce 1 $\overset{126,04}{Na_2SO_3} + \overset{98,076}{H_2SO_4} \rightarrow \overset{142,04}{Na_2SO_4} + \overset{82,076}{H_2SO_3}$

reakce 2 $\overset{82,076}{H_2SO_3} \rightarrow \overset{18,016}{H_2O} + \overset{64,016}{SO_2}$

Na základě znalosti potřebného objemu SO_2 byla z reakce 2 spočítán potřebný objem H_2SO_3 a převeden na hmotnost

$$V_{H_2SO_3} = \frac{M_{H_2SO_3}}{M_{SO_2}} \cdot V_{SO_2} = \frac{82,076}{64,016} \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} = 1,50 \cdot 10^{-3}\,\text{ml}$$

$$m_{H_2SO_3} = \rho_{H_2SO_3} . V_{H_2SO_3} = 1,7 \cdot 1,50 \cdot 10^{-3} = 2,55 \cdot 10^{-3}\,\text{g}$$

následně dle reakce 1 vypočítány hodnoty objemu H_2SO_4 a hmotnosti Na_2SO_3

$$m_{Na_2SO_4} = m_{H_2SO_3} \cdot \frac{M_{Na_2SO_4}}{M_{H_2SO_3}} = 2,55 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{126,04}{82,076} \cong 3,92 \cdot 10^{-3}\,\text{g}$$

$$V_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_3}} \cdot V_{H_2SO_3} = \frac{98,076}{82,076} \cdot 1,50 \cdot 10^{-3} = 1,79 \cdot 10^{-3}\,\text{ml}$$

Roztok byl vyroben v množství 2 l jednak kvůli umožnění přípravy malé gramáže, jednak z důvodu jeho upotřebení. Hmotnost Na_2SO_3 pro 200 – násobné množství

$$m_{Na_2SO_4}(2l) = m_{Na_2SO_4} \cdot 200 = 3,92 \cdot 10^{-3} \cdot 200 = \underline{\underline{0,784\text{g}}}$$

Z důvodu rychlého uvolnění SO_2 z roztoku po přidání H_2SO_4, byla kyselina sírová přidána těsně před uzavřením skleničky ve formě 0,1 molárního roztoku a objemu dvou kapek (objem kapky = 0,05 ml) do roztoku 0,784 g Na_2SO_3 ve dvou litrech vody.

4.2 Metodická část experimentální práce

4.2.1 Očištění vzorků a zvážení

Oba druhy vzorků podstoupily očištění, podle postupu uvedeného v tab. 2.2.

Tab. 2.2 Postup očištění vzorků

operace	přípravek	technické charakteristiky	doporučené hodnoty	zvolené hodnoty
odmaštění + desoxidace	PRAGOLOD 920	koncentrace	1 – 5 %	2,5 %
		teplota lázně	45 – 65 °C	60 °C
		doba expozice	1 – 5 min.	3 min.
oplach I	destilovaná voda	teplota lázně	-	60 °C
oplach II	isopropanol	teplota lázně	-	20°C
sušení		teplota		20 °C
		čas		24 hod.

4.2.2 Umístění

A) Vzorky určené pro venkovní atmosféru, byly v rozích připevněny silikonem (netečný k oceli i hliníku) na vyrobené profily L. Bylo nutné splnit umístěny minimálně několik milimetrů (3 – 4) nad povrchem profilu, aby případná srážková voda nemohla ovlivnit průběh experimentu. Profily byly přišroubovány na dřevěnou desku; vypodloženy plátky polystyrenu, umístěného kolmo na nejdelší rozměr profilu umožňovaly skrze odvodní díry zabezpečit podmínky atmosférické koroze. Následně byly desky umístěny na střechu budovy A02.
B) Vzorky určené do skleniček, byly zavěšeny na silonovém vlasci ve skleničce nad roztokem a silon uchycen víkem. Poté byly skleničky uloženy do zařízení pro cyklování teploty.

4.2.3 Doba expozice

Zahájení experimentu proběhlo 24.03.2010. Celkový čas experimentu byl zvolen 30 dnů. Dále bylo zvoleno 6 dob expozic (tab. 2.3) – pro každou dobu expozice 3 vzorky hliníku a 3 vzorky oceli pro jedno prostředí; po skončení každé expozice bylo odebráno 12 vzorků.

Tab. 2.3 Doby expozice vzorů A a B a počet cyklů vzorků B

číslo odběru (datum)	doba expozice vzorků A, B [dny]	počet cyklů* vzorků B
1 (25.03.2010)	1	1
2 (26.03.2010)	2	2
3 (29.03.2010)	5	4
4 (06.04.2010)	13	11
5 (13.04.2010)	20	17
6 (23.04.2010)	30	26

*jeden cyklus je 24 h (8/16 – 8 h za zvýšené teploty (35°C, 16 h při teplotě ovzduší)

4.2.4 Odstranění korozních produktů

Korozní zplodiny vytvořené během expozice prostředí, byly odstraněny z oceli, resp. hliníku dle tabulky 2.4, resp. 2.5. Podle ISO 8407 byly zavedeny kontrolní vzorky pro ocel a hliník. Pro ocel byly zvoleny doby výdrže kontrolních vzorků 3 a 7,5 min v lázni na odstranění korozních zplodin (C.3.1), zbytek postupu byl stejný (tab. 2.4). Oba hliníkové kontrolní vzorky podstoupily stejnou proceduru, jako vzorky exponované (tab. 2.5)

Tab. 2.4 Postup odstranění korozních zplodin oceli [21]

vzorek	**charakter procedury**	**charakteristika procesu**	**složení**	**čas**
oceli (A)	mechanická	čištění kartáčkem pod tekoucí vodou	voda	10 - 20 s
	chemická	oplach	destilovaná voda	3 - 5 s
	chemická	odstranění korozních zplodin	C.3.1 (ISO 8407)	30 s
	mechanická	čištění kartáčkem v roztoku na odstranění korozních zplodin	-	-
	chemická	oplach	destilovaná voda	3 - 5 s

	chemická	oplach	isopropanol	3 - 5 s
	fyzikální	sušení	-	24 h
oceli (B)	mechanická	čištění kartáčkem pod tekoucí vodou	voda	30 s
	chemická	oplach	destilovaná voda	3 - 5 s
	chemická	odstranění korozních zplodin	C.3.1 (ISO 8407)	2 – 9 min
	mechanická	čištění kartáčkem v roztoku na odstranění korozních zplodin	-	-
	chemická	oplach	destilovaná voda	3 - 5 s
	chemická	oplach	isopropanol	3 - 5 s
	fyzikální	sušení	-	24 h

Tab. 2.5 Postup odstranění korozních zplodin hliníku

vzorek	charakter procedury	charakteristika procesu	složení	čas
hliník (B)	mechanická	čištění kartáčkem pod tekoucí vodou	voda	10 – 20 s
	chemická	oplach	destilovaná voda	3 - 5 s
	chemická	odstranění korozních zplodin	H_3PO_4, HNO_3, inhibitor P29	3 min
	mechanická	čištění kartáčkem v roztoku na odstranění korozních zplodin	-	-
	chemická	oplach	destilovaná voda	3 - 5 s
	chemická	oplach	isopropanol	3 - 5 s
	fyzikální	sušení	-	24 h

Na hliníku exponovaném v prostředí (B) nebyla identifikována téměř žádná korozní napadení, proto u tohoto typu vzorků odstranění korozních zplodin neproběhlo a dále nebyly vyhodnocovány.

Všechny vzorky byly po odstranění korozních zplodin zváženy a údaje zaznamenány. Rovněž byly naskenovány povrchy všech vzorků.

4.2.5 Metalografie

Pro metalografické zhodnocení byly vybrány vzorky standardů a vzorky s nejdelším časem expozice. Nejdříve byly vyřezány části s největším vizuálním korozním napadením a Vzorky byly zalisovány za tepla a poté opracovány postupem uvedeným v tab. 2.6.

Tab. 2.6 Postup úpravy metalografického výbrusu

materiál vzorku	počet vzorků	doba expozice [dny] (prostředí)	charakteristika procedury	čas [min]
ocel	3	0 30 (A) 30 (B)	broušení (kotouč 280)	3 3 (A) 6 (B)
			oplach (etanol), sušení	1
			broušení (kotouč 600)	3
			oplach (etanol), sušení	1
			leštění (pasta 3µ)	5
			oplach (etanol), sušení	1
			leštění (pasta 1µ)	3
			oplach (etanol), sušení	1
hliník	2	0 30 (B)	broušení (kotouč 280)	3 6 (B)
			oplach (etanol), sušení	1
			broušení (kotouč 600)	3
			oplach (etanol), sušení	1
			broušení (kotouč 1200)	3
			oplach (etanol), sušení	1
			broušení (kotouč 4000)	3
			leštění (pasta 3µ)	6
			oplach (etanol), sušení	1
			leštění (pasta 1µ)	3
			oplach (etanol), sušení	1

4.2.6 Světelná mikroskopie

Metalografické výbrusy byly hodnoceny světelným mikroskopem typu PMG - 30.

4.3 Výsledky experimentu

Výsledkem jsou data o hmotnosti a hmotnostních úbytcích uvedené spolu s označením vzorků v příloze 3. Fotky světelné mikroskopie metalografických výbrusů jsou uvedeny v příloze 2.

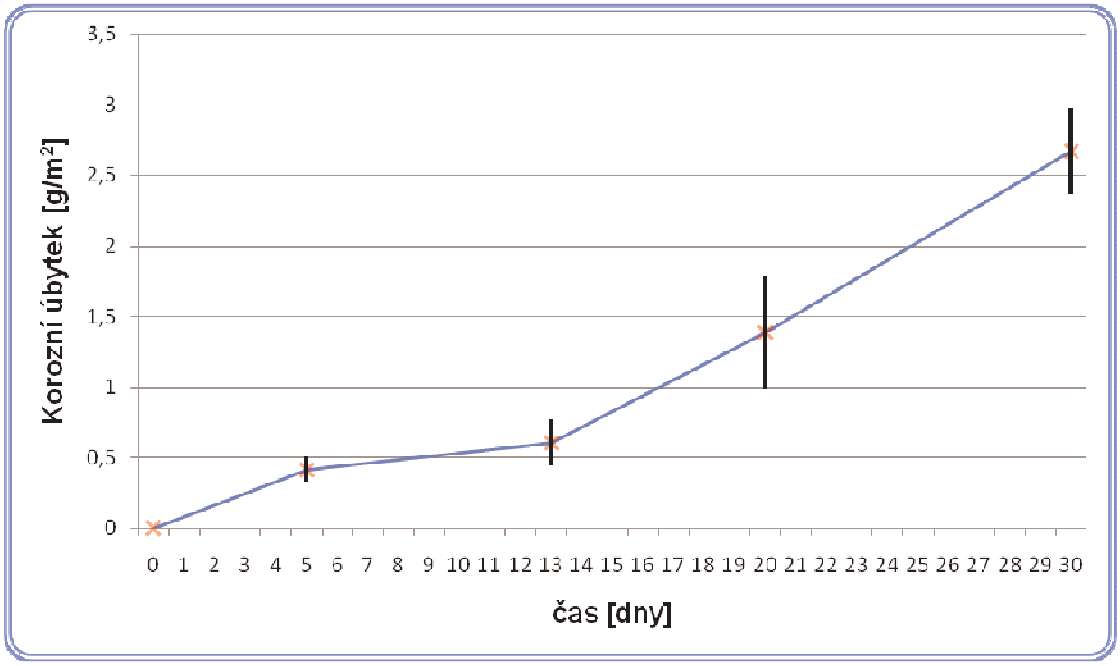
5. Vyhodnocení výsledků

Hodnoty hmotnostních úbytků byly u vzorků oceli (B) a hliníku (B) opraveny na základě hmotnostních úbytků kontrolních vzorků, podle normy ISO 8407.

Hmotnostní úbytky oceli (A) byly upraveny vzhledem k nerovnoměrnému napadení; hodnota hmotnosti byla snížena dle procentuálního napadení povrchu vzorku. Vzorky 1. a 2. odběru nebyly vzhledem k velmi nízké míře korozního napadení uvažovány.

Z údajů o hmotnostních úbytcích byla sestavena závislost na čase pro ocel (A) (obr. 2.1), oceli (B) (obr. 2.2) a pro hliník (B) (obr. 2.3).

Obr. 2.1 Korozní úbytek oceli (A) průběhu experimentu se znázorněním konfidenčního intervalu s parametrem spolehlivosti α = 0,05.

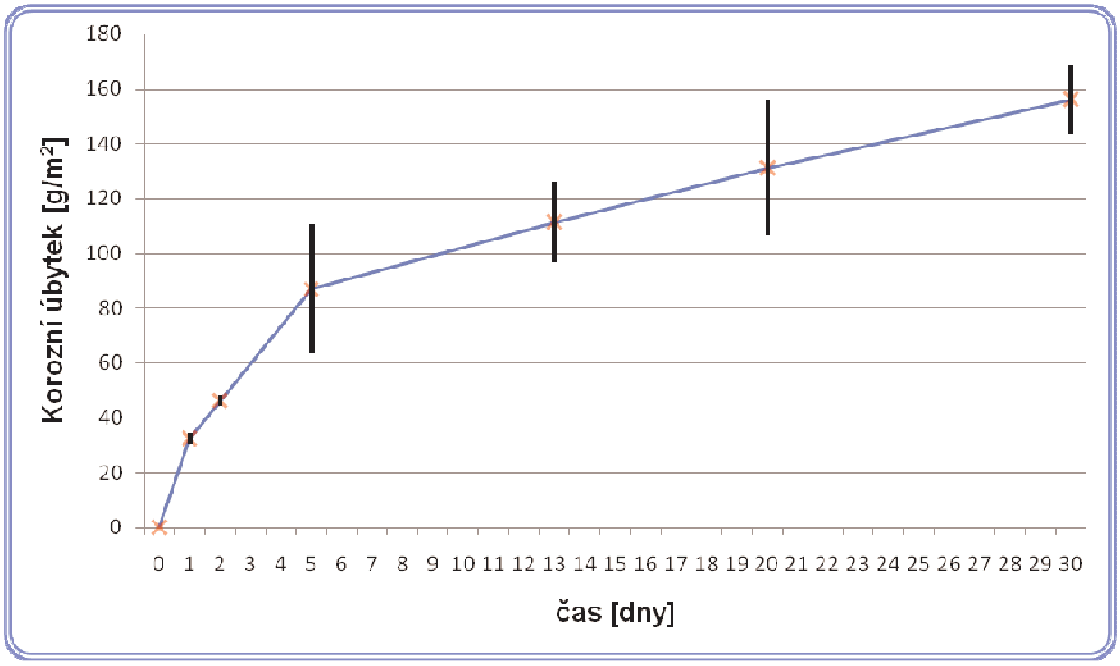


Z obrázku 2.1 je patrné, že hmotnostní úbytky oceli (A) začaly narůstat v pozdějších časech expozice. Důvodem je jednak nízká míra korozního napadení, vzhledem k níž nedošlo k vytvoření silnější vrstvy korozních zplodin, jednak fakt, že doba ovlhčení vrostla po 13. dnu expozice (což má za následek zvýšení konfidenčního intervalu 5. odběru – den 20) a tím zvýšila hodnotu průměrné doby ovlhčení – míru korozního napadení (Příloha 3).

Závislost hmotnostních úbytků oceli (B) zobrazena na obr. 2.2, jeví odlišný časový průběh. Agresivita korozní atmosféry uvnitř skleničky umožnila téměř nepřetržitou dobu ovlhčení a ve spojení s obsahem SO_2 došlo k intenzivnímu projevu autokatalytického efektu. To způsobilo velký úbytek materiálu v průběhu počátečních dnů experimentu, resp. tvorbu značného množství korozních zplodin. Dále je patrný pokles této tendence, který byl s největší pravděpodobností způsoben vlastnostmi rzi, konkrétně dvěma dominantními způsoby:

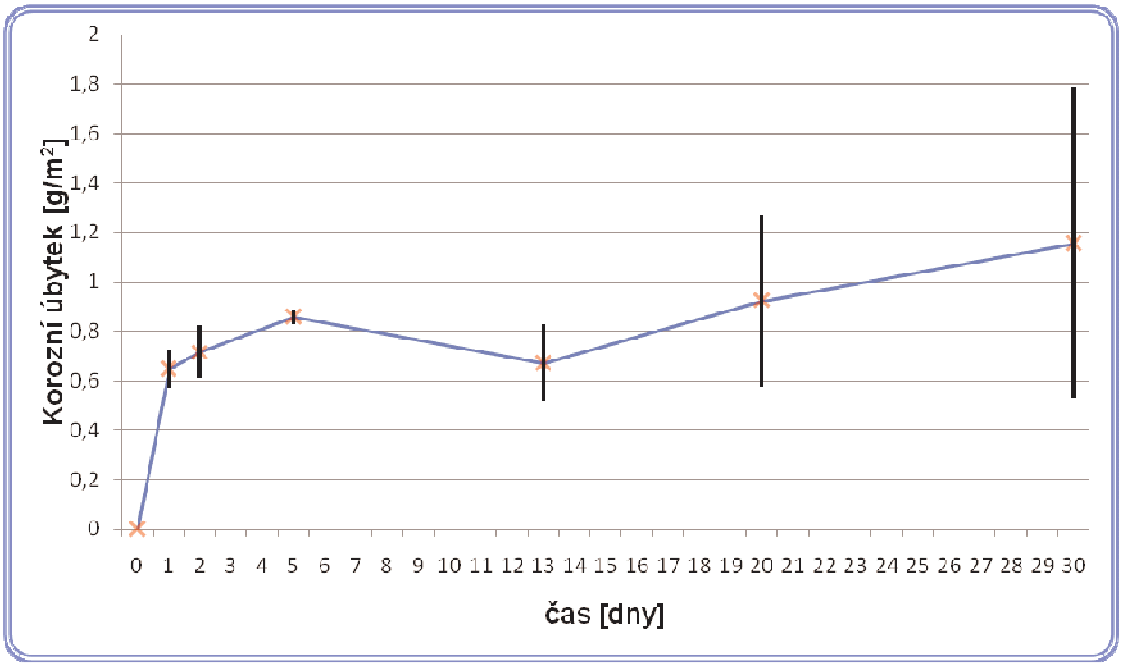
- snížením kritické vlhkosti – tato vlastnost se mohla projevit především v 16i hodinovém úseku; snížením teploty na teplotu prostředí mohlo dojít k poklesu relativní vlhkosti prostředí ve skleničce pod kritickou mez
- bránění účinku oxidu siřičitého schopností rzi vázat síranové ionty (SO_4^-) do nerozpustných sloučenin a tím omezovat autokatalytický účinek

obr. 2.2 Korozní úbytek oceli (B) v průběhu experimentu se znázorněním konfidenčního intervalu s parametrem spolehlivosti α = 0,05.



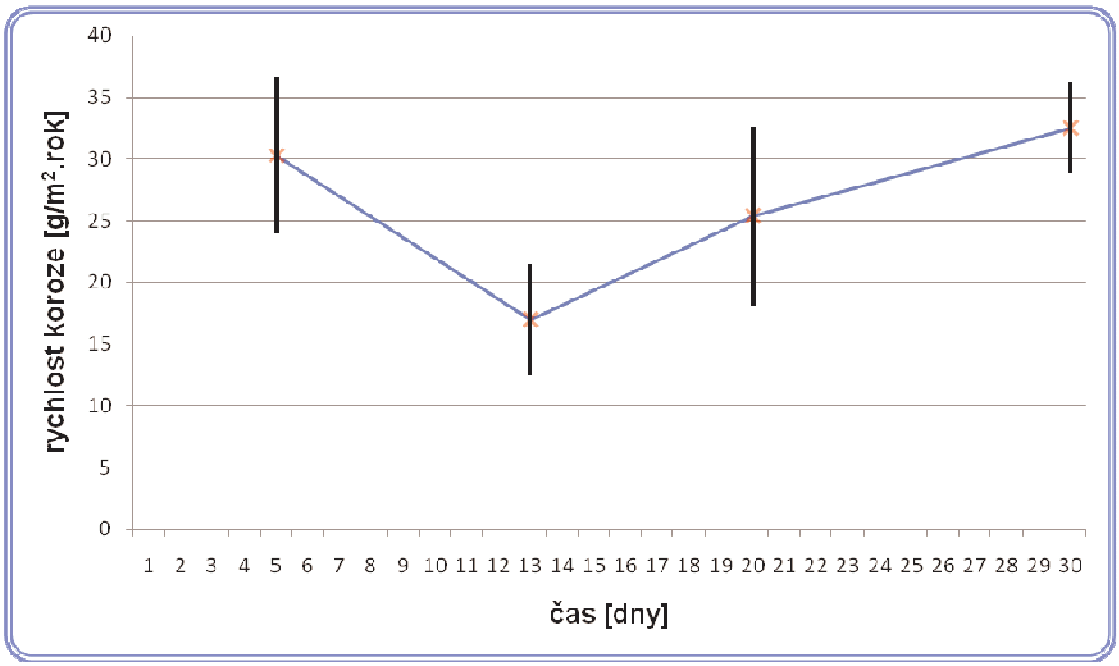
Vzhledem ke snížené hodnotě pH, nemohlo u hliníku (B) docházet k vytváření pasivační vrstvy a samotný kov se rozpouštěl při rovnoměrném napadení (Příloha 2). Vlivem oxidu siřičitého pak docházelo ke vzniku přechodných komplexních sloučenin a následně tuhých korozních zplodin; ty jsou příčinou zpomalení koroze (obr. 2.3, obr. 2.6). Metalografické vyhodnocení ukázalo, že kov byl napaden i bodovou korozí. Příčinou tohoto druhu napadení byly nejpravděpodobněji nízké obsahy mědi, železa a zinku, vytvářením korozních mikročlánků.

Obr. 2.3 Korozní úbytek hliníku (B) v průběhu experimentu se znázorněním konfidenčního intervalu s parametrem spolehlivosti α = 0,05.

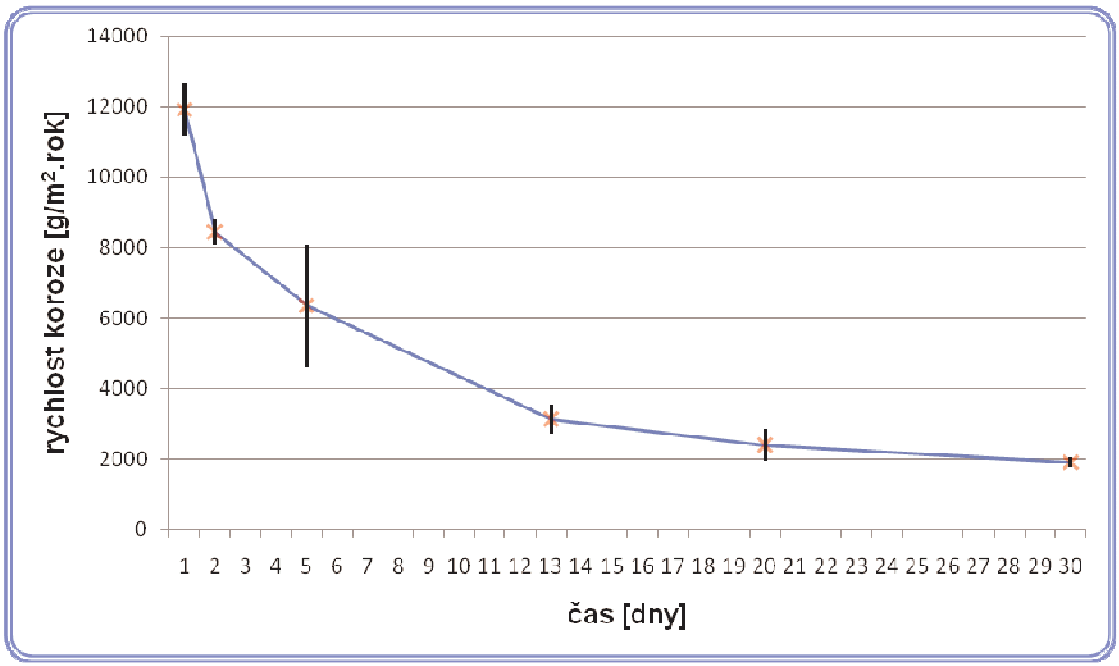


Dále byly vypočítány hodnoty korozních úbytků za rok (rychlost koroze za rok); ocel (A) (obr. 2.4), ocel (B) (obr. 2.5) a hliník (B) (obr. 2.6)

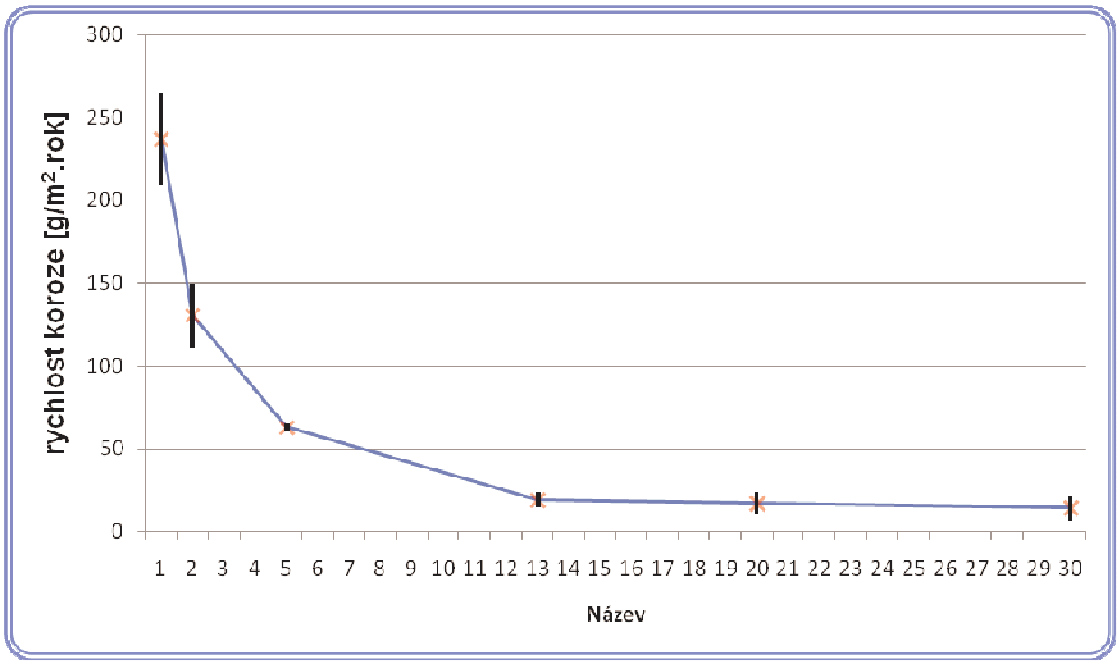
Obr. 2.4 Rychlost koroze oceli (A) za rok v průběhu experimentu se znázorněním konfidenčního intervalu s parametrem spolehlivosti α = 0,05.



Obr. 2.5 Rychlost koroze oceli (B) za rok v průběhu experimentu se znázorněním konfidenčního intervalu s parametrem spolehlivosti α = 0,05.



Obr. 2.6 Rychlost koroze hliníku (B) za rok v průběhu experimentu se znázorněním konfidenčního intervalu s parametrem spolehlivosti α = 0,05.

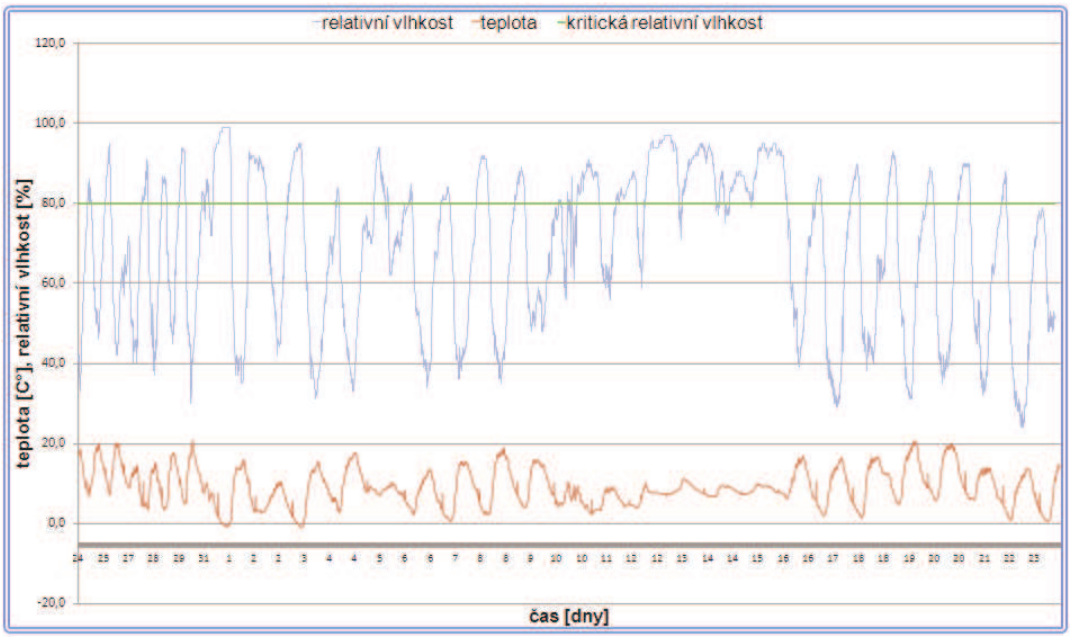


Extrapolací těchto výsledků, bylo možné klasifikovat stupeň korozní agresivity prostředí (tab. 2.7) podle ČSN ISO 9223. Použitím údajů z brněnské pobočky Českého hydrometeorologického centra (Příloha 4) vypočtena a klasifikována doba ovlhčení v prostředí (A), graficky znázorněno na obrázku 2.7; doba ovlhčení prostředí (B) byla klasifikována na základě charakteru experimentu (tab. 2.7).

Tab. 2.7 Klasifikace agresivity prostředí a doby ovlhčení [22]

prostředí	materiál	doba ovlhčení, charakteristika	stupeň korozní agresivity	rychlost koroze [g/m^2.rok]
(A)	ocel	τ_4 (33,26%) Vnější klimata v mírných klimatických oblastech; neprovětrávané přístřešky v mírných klimatických oblastech; neprovětrávané přístřešky ve vlhkých klimatických oblastech	**C2**	$10 < r_{corr} < 200$
	hliník			$r_{corr} < 0,6$
(B)	ocel	τ_5 (90 - 95%) Vnější klimata ve vlhkých klimatických oblastech; vlhké neprovětrávané přístřešky	**C5**	$650 < r_{corr} < 1500$
	hliník			$5 < r_{corr} < 10$

Obr. 2.7 Údaje o teplotě a vlhkosti hydrometeorologické stanice Brno – Žabovřesky (24.03. - 23.04. 2010) s vyznačením hodnoty kritické relativní vlhkosti Φ_{kr} = 80%

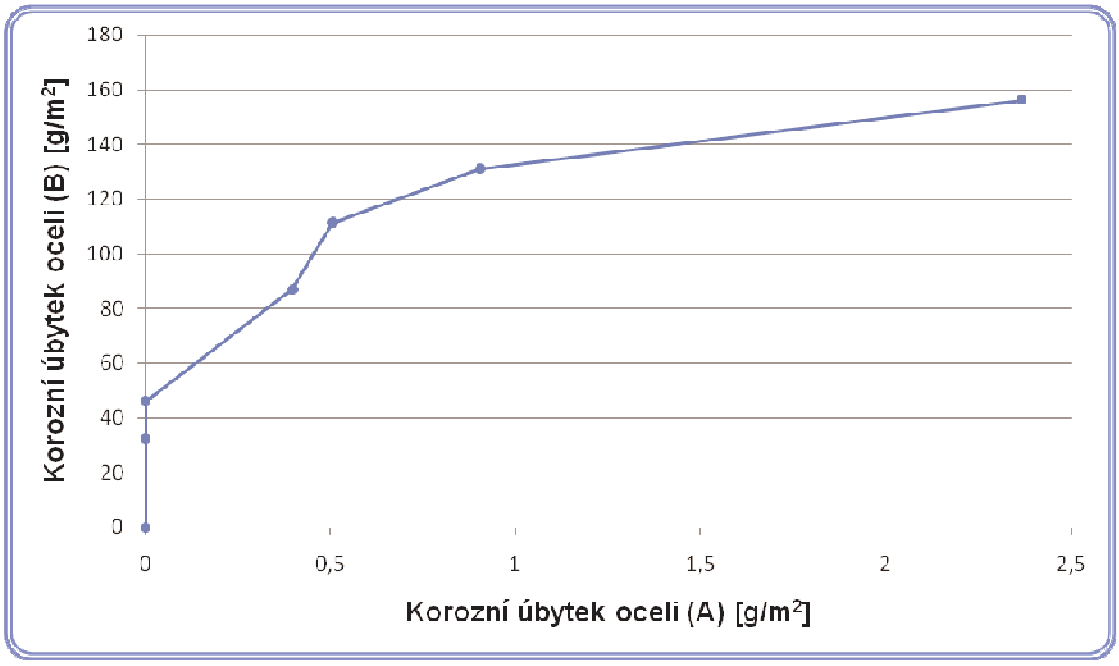


Byl také klasifikován poměr prostředí obou atmosfér, a to za pomoci jejich vlivu na oba materiály experimentu: ocel (obr. 2.8), hliník (obr. 2.9). Jejich vzájemný vztah vyjadřuje hodnota lineárního korelačního koeficientu r (A, B):

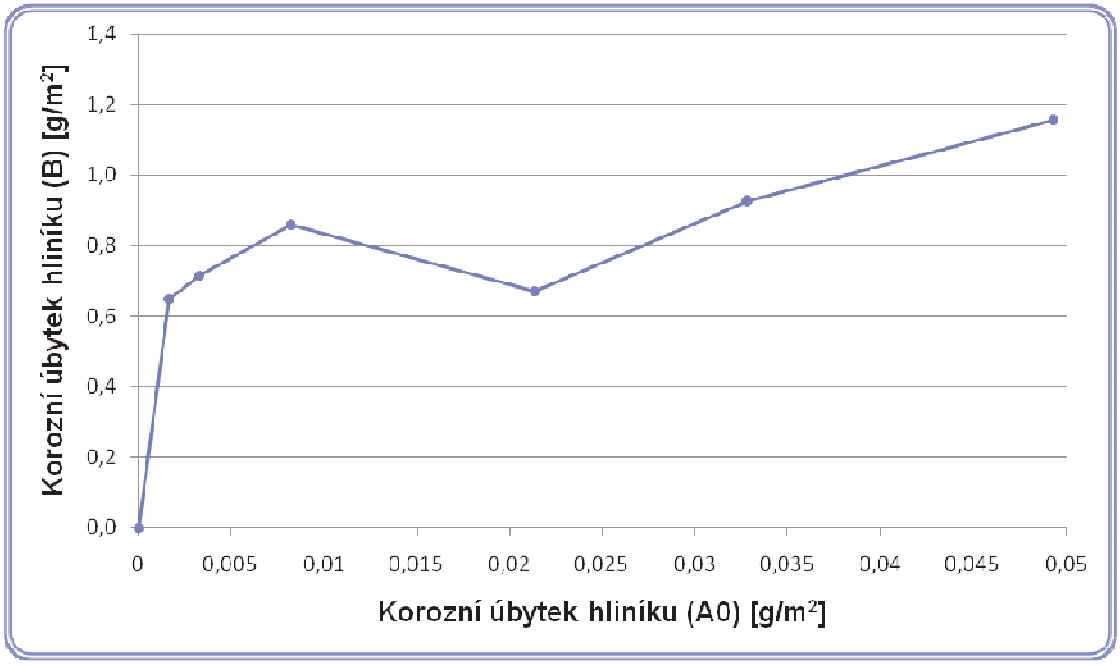
- vzorky oceli: r (A, B)= 0,825
- vzorky hliníku: r (A, B)= 0,887

Z těchto hodnot vyplývá, že je možné cyklickou expozicí vzorků v uzavřeném prostředí s podobným obsahem SO_2, velmi dobře simulovat prostředí reálných atmosférických podmínek.

Obr. 2.8 Vzájemná korelace vlivu prostředí na vzorcích oceli



Obr. 2.9 Vzájemná korelace vlivu prostředí na vzorcích hliníku*



**hodnoty A0 jsou ideální, byly spočítány z hodnot o rychlosti koroze uvedených v tab. 2.7 na základě znalosti stupně agresivity prostředí (A)*

Zjištěné údaje poukazují na nízkou odolnost oceli ČSN 41 1321 již v atmosférických prostředích nižších stupňů agresivity. Zvýšením stupně agresivity atmosférického prostředí, zejména při zvýšeném obsahu SO_2 delších dobách ovlhčení, podléhá silnému korozním napadení a produkci značného množství rzi (příloha 2).

Naproti tomu hliník v běžném prostředí atmosfér (venkovská, městská) téměř nepodléhá korozním napadení, resp. míra napadení je téměř neměřitelná. Ke korozním projevům u hliníku dochází až v prostředích agresivních atmosfér (průmyslová, mořská), spojené s posunem pH, nebo výskytem specifických znečišťujících látek v atmosféře, zejména chloridů, anebo depozicí kovových částic ušlechtilejších kovů (příloha 2).

Při celkovém hodnocení je zapotřebí uvážit velmi krátké období experimentu, specifické podmínky atmosféry dané ročním obdobím v případě prostředí (A) a "malé" množství vzorků.

6. Závěr

Korozní napadení materiálů:

- Ocel ČSN 41 1321 podléhá rovnoměrnému koroznímu napadení již při nízkých stupních korozní agresivity prostředí. Příčinou je zejména obsah oxidu siřičitého v atmosféře, který autokatalytickým účinkem s kationty železa značně zvyšuje korozní napadení. V atmosférách s vysokými hodnotami obsahu oxidu siřičitého a relativní vlhkosti ocel intenzivně koroduje se zesíleným autokatalytickým účinkem síranových iontů. K útlumu korozní rychlosti oceli dochází v důsledku specifických vlastností korozních produktů oceli:
    - zvyšují kritickou vlhkost
    - tvoří se síranovými ionty nerozpustné sloučeniny
- Hliník ČSN 42 4005 nepodléhá měřitelnému koroznímu napadení ve venkovských a městských atmosférách vlivem pasivační vrstvy stabilních oxidů hliníku. V atmosférách s vysokými obsahy oxidu siřičitého a dostatečnou vlhkostí klesá pH a ke vzniku vrstvy nedochází; hliník koroduje rovnoměrně v aktivním stavu za vzniku nestabilních tuhých korozních produktů a dochází i bodovému napadení, způsobenému nečistotami v kovu (Cu, Fe) ale i atmosféře (Cl^-).

Klasifikace atmosfér:

- Stupeň korozní agresivity brněnské atmosféry (A) byl stanoven v průběhu experimentu jako C2 a doba ovlhčení τ_4 podle ČSN ISO 9223.
- Stupeň korozní agresivity atmosféry cyklické zkoušky ve skleničce (B) byl stanoven v průběhu experimentu jako C5 a doba ovlhčení τ_5 podle ČSN ISO 9223.
- Možnost simulace reálných atmosférických podmínek expozicí materiálu cyklické korozní zkoušce v důsledku vysoké hodnoty stupně korelace

7. Citovaná literatura

[1] BARTONÍČEK, Robert, et al., *Koroze a protikorozní ochrana*. Vyd. 1. Praha: Československé akademie věd, 1966. 720 s.

[2] HRUBÝ, Vojtěch; TULKA, Jaromír. *Koroze a ochrana materiálů*. Brno: Vojenská akademie, 1997. 140 s.

[3] PEREZ, Nestor. *Electrochemistry and corrosion science* [online]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004 [cit. 2010-05-19]. 362 s. Dostupné z WWW: <http://www.scribd.com/doc/17688033/Electrochemistry-and-Corrosion-Science-Nestor-Perez>. ISBN 1-4020-7860-9.

[4] DAVIS, J. *Corrosion : Understanding the basics* [online]. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000 [cit. 2010-05-19]. 563 s. Dostupné z WWW: <http://www.scribd.com/doc/27789556/0871706415-Corrosion-Understanding-the-Basics>. ISBN 0-87170-641-5.

[5] ROBERGE, Pierre R. *Handbook of corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill, 2000. 1139 s. ISBN 978-0-07-076516-0.

[6] TULKA, Jaromír; RŮŽIČKA, Milan. *Koroze a stárnutí materiálu*. Brno: Vojenská akademie, 1986. 84 s.

[7] MICHNA, Štefan, et al. *Encyklopedie hliníku*. Prešov: Adin, s. r. o., 2005. 701 s.

[8] NOVÁK, Pavel, et al. *Korozní inženýrství* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002 [cit. 2010-05-19]. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/index.htm>.

[9] LOWER, Stephen. *Chem1 virtual textbook* [online]. Vancouver, Canada: 2005, 08.02.2010 [cit. 2010-05-19]. Dostupné z WWW: <http://www.chem1.com/acad/webtext/virtualtextbook.html>

[10] BARTON, K. *Protection against Atmospheric Corrosion*. London: John Wiley and Sons, 1976.

[11] GRAEDEL, T. E., GILDES Model studies of Aqueous Chemistry. I. Formation and Potential Applications of the Multi-Regime Model, *Corrosion Science*, 1996

[12] ROZENFELD, J.L., *Atmosfernaja korrozija metallov*, str. 115. Izdat. Akad. nauk SSSR, Moskva 1961

[13] MF, ČSÚ. Zpráva o životním prostředí ČR v roce 2008. *Zpráva o životním prostředí ČR*, roč. 4, III, s. 21-35, 2008

[14] SHARP, S. W., Protection of Control Equipment from Atmospheric Corrosion, *Materials Performance*, s.43 – 48, 1990

[15] BARLOW, C.A., Jr., *The Electrical Double Layer*, in Physical Chemistry: An Advanced Treatise, Vol. IXA/Elektrochemistry, Edited by Henry Eyring. Academic Press, New York, 1970

[16] BOCKRIS, J. O'M. et al., Proc .Roy. Soc. A274, s. 55, 1963

[17] ERDEY – GRUZ, T., Kinetics of Electrode Processes, New York: Wiley – Interscience, John Wiley & Sons Inc., s. 442, 1972

[18] ASKELAND, Donald R. *The Science and Engineering of Materials*. Third S. I. Edition. China: Rex Printing Co., Ltd, 1996. 854 s.d

[19] BARTOŇ, Karel; SMRČEK, Karel. *Methody zkoušení korosní odolnosti materiálů*. Vyd.1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1957. 292 s.

[20] Český hydrometeorologický ústav. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. 2008 [cit. 2010-05-29]. REZZO 1 2000. Dostupné z WWW: <http://www.chmi.cz/uoco/emise/embil/00embil/00r14.html>.

[21] ISO 8407. *Corrosion of metals and alloys: Removal of corrosion products from corrosion test specimens*. Switzerland: ISO, 2009. 8 s. d

[22] ČSN ISO 9223. *Koroze kovů a slitin: KOROZÍVNÍ AGRESIVITA ATMOSFÉR*. Praha: Český normalizační institut, 1994. 16 s.

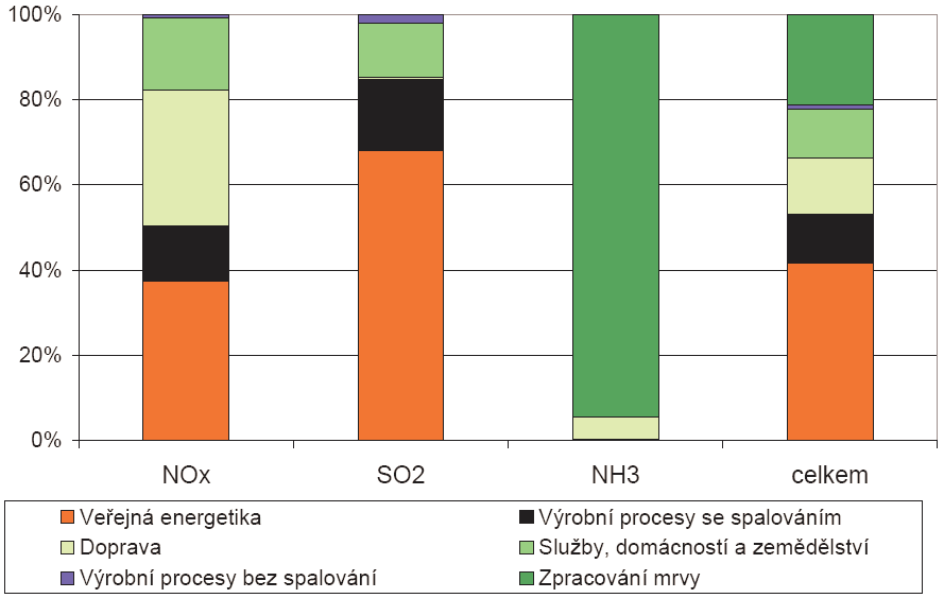
8. Seznam použitých zkratek a symbolů

α	[-]	koeficient přenosu náboje
δ	[m]	tloušťka vrstvy
Φ	[V]	elektrický potenciál
Φ	[%]	relativní vlhkost vzduchu
η	[V]	přepětí
ρ	[kg.m^{-3}]	hustota
τ	[h]	doba ovlhčení
a	[mol.l^{-1}]	aktivita látky
A	[-]	relativní atomová (popř. molekulová) hmotnost
b	[-]	směrnice přímky
c	[mol.l^{-1}]	koncentrace látky
C2, C5	[-]	stupeň agresivity prostředí
D	[m^2.s^{-1}]	difúzní koeficient
E	[V]	elektrochemický potenciál
F	[C]	Faradayův náboj (96484 C)
G	[J]	volná Gibbsova entalpie
i	[A]	elektrický proud
j	[A.m^{-2}]	proudová hustota
k_{ox},k_{red}	[-]	konstanty
K	[-]	komplexotvorné činidlo
K	[-]	rovnovážná konstanta reakce
K_s	[-]	součin rozpustnosti
m	[kg, g]	hmotnost
M, Me	[-]	obecný prvek kovu
n, z, x	[-]	mocentsví prvku
p	[-]	procentuální poměr plochy
p	[Pa]	tlak
pH	[-]	kyselost; vodíkový exponent
Q	[C]	elektrický náboj
r_{corr}	[g.m^2.rok]	rychlost koroze
r (A, B)	[-]	lineární korelační koeficient hodnot A a B
R	[J.K^{-1}.mol^{-1}]	molární (univerzální) plynová konstanta (8,314 J.K^{-1}.mol^{-1})
R	[Ω]	elektrický odpor
t	[s]	čas
V	[m^3]	objem
x	[m]	délkový rozměr
z, x	[-]	počet molů

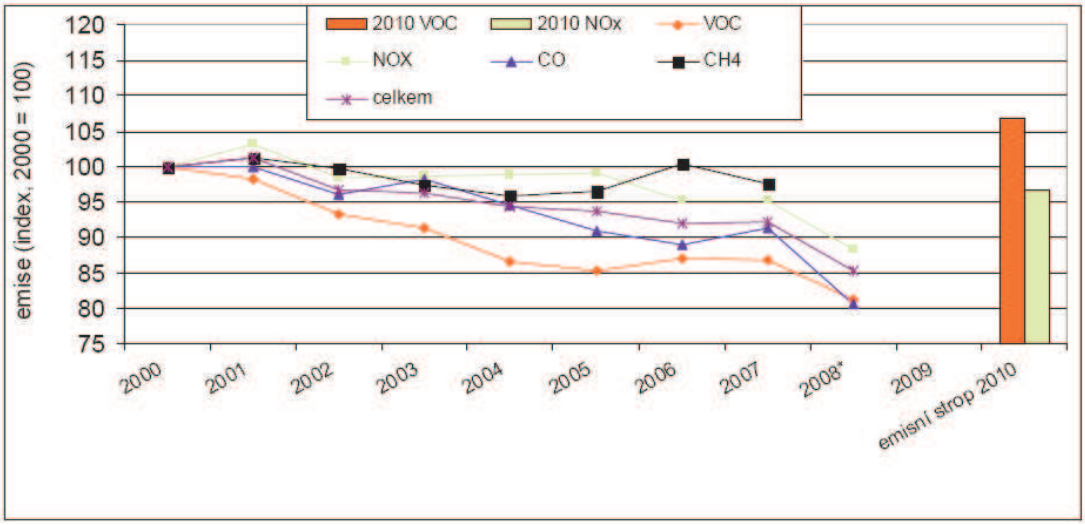
Seznam příloh

Příloha 1
Příloha 2
Příloha 3
Příloha 4

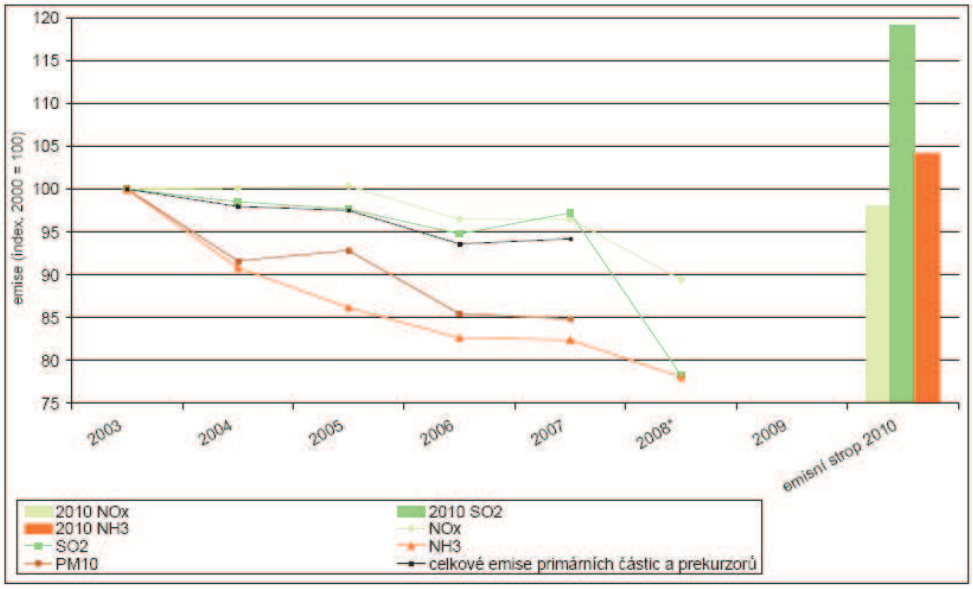
Příloha 1



Obr. 3.1 Zdroje emisí okyselujících látek v ČR [%], 2007 [13]



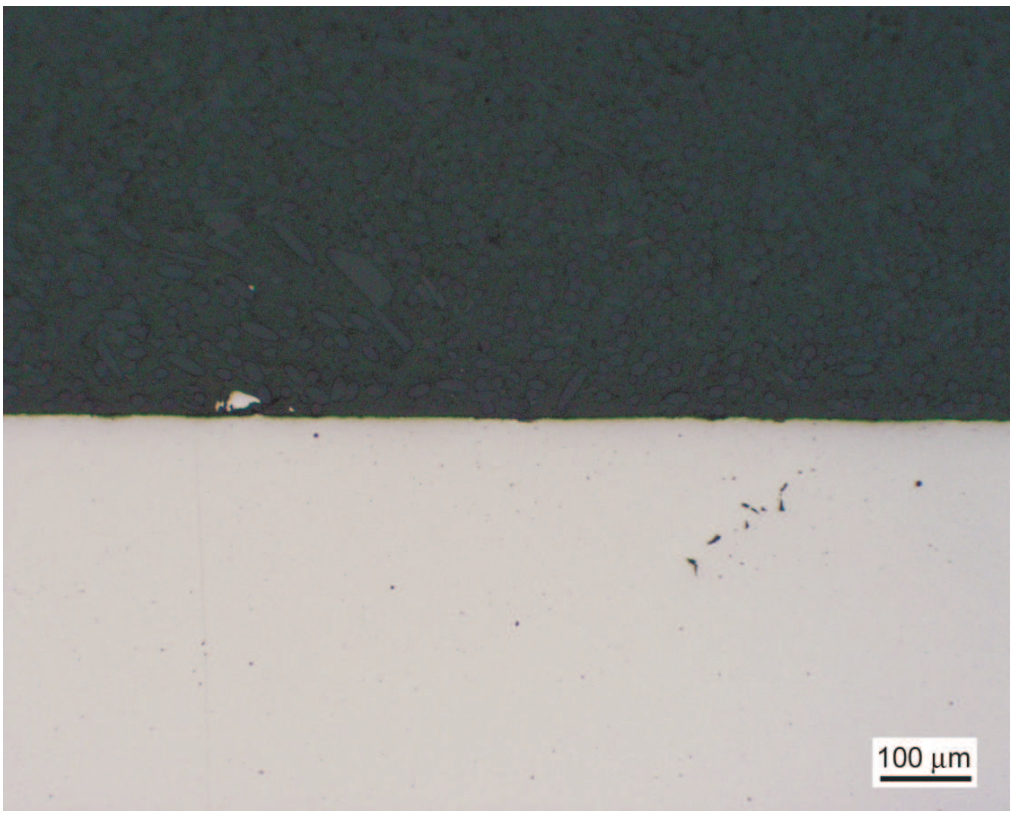
Obr 3.2 Vývoj celkových emisí ozonu v ČR, 2000 – 2008* a úroveň národních emisních stropů pro rok 2010 [index 2000 = 100]; *předběžné hodnoty [13]



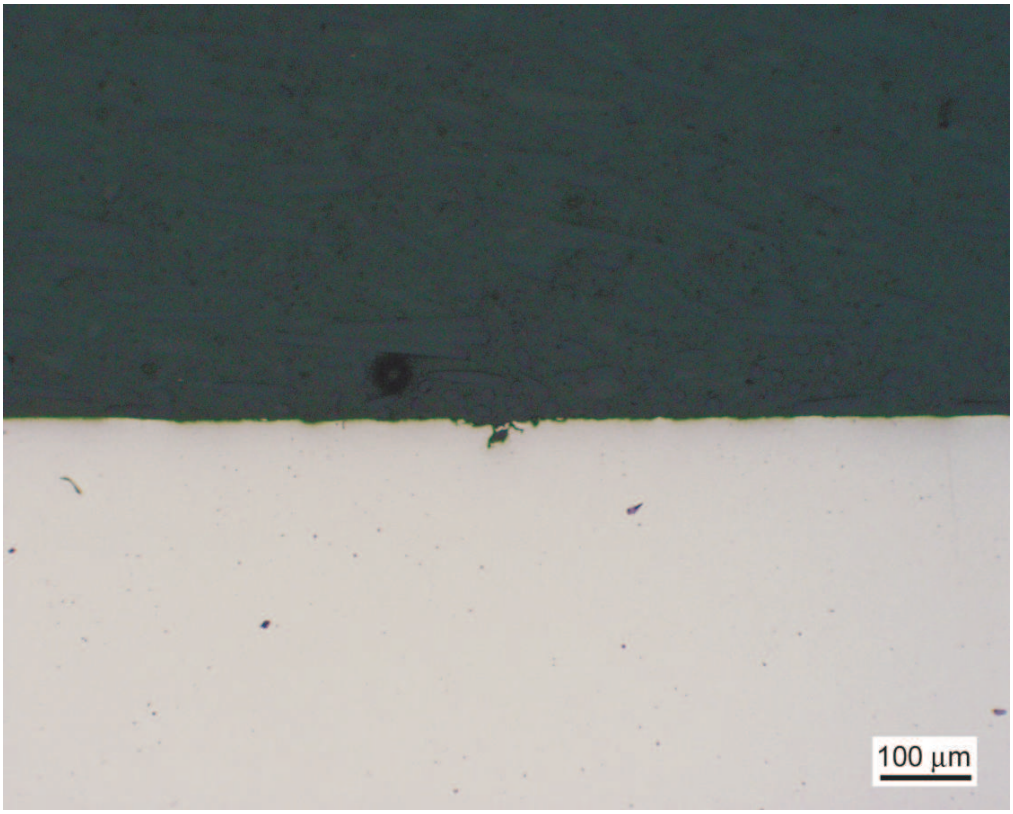
Obr. 3.3 Vývoj emisí primárních částic a prekurzorů sekundárních částic v ČR, 2000 – 2008* a úroveň národních emisních stropů pro rok 2010 [index 2003 = 100]; *předběžné hodnoty [13]

Příloha 2

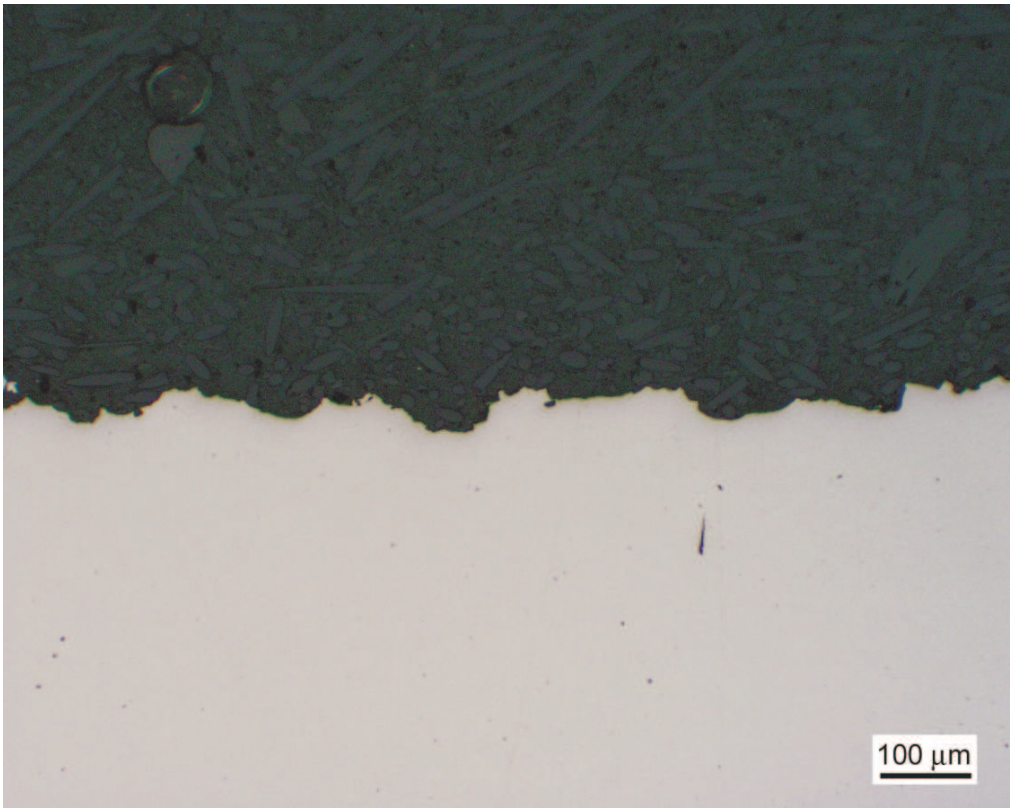
Obr. 3.4 Ocel ČSN 41 1321 - Kontrolní vzorek (zvětšení 100x)



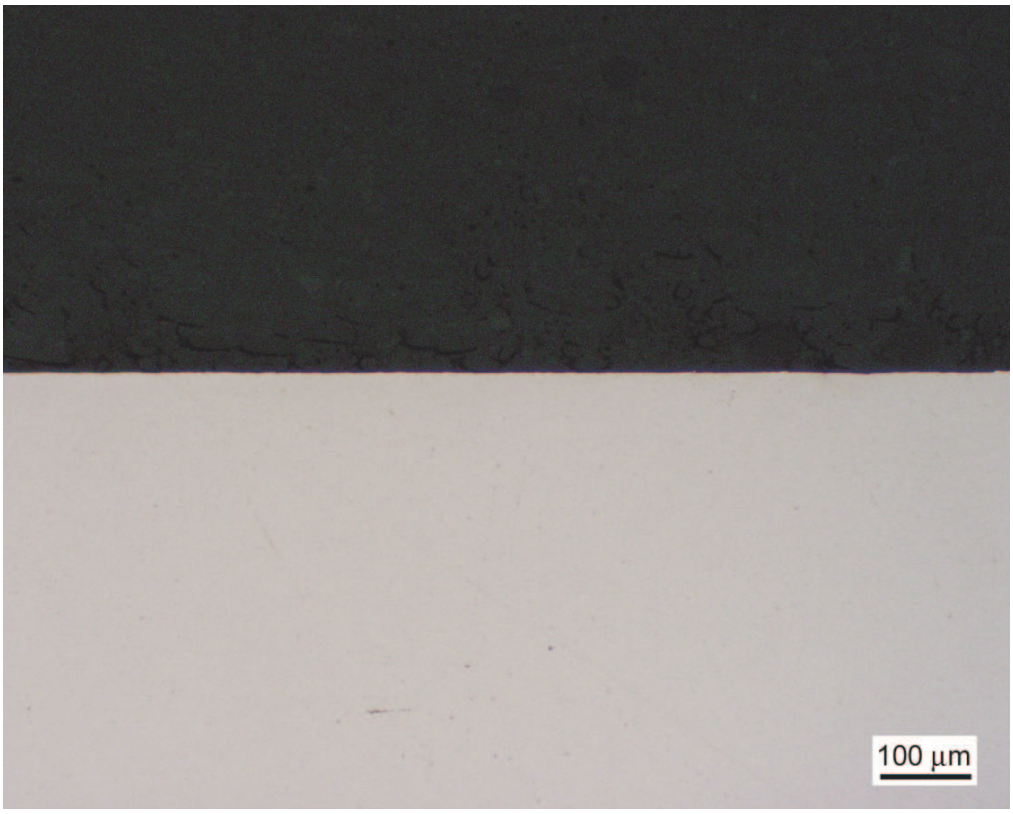
Obr. 3.5 Ocel ČSN 41 1321 po 30i denní expozici v brněnské atmosféře; stupeň korozní agresivity prostředí C2 (zvětšení 100x)



Obr. 3.6 Ocel ČSN 41 1321 po 30i denní cyklické teplotní expozici korozní zkoušky v uzavřené skleničce; stupeň korozní agresivity prostředí C5 (zvětšení 100x)

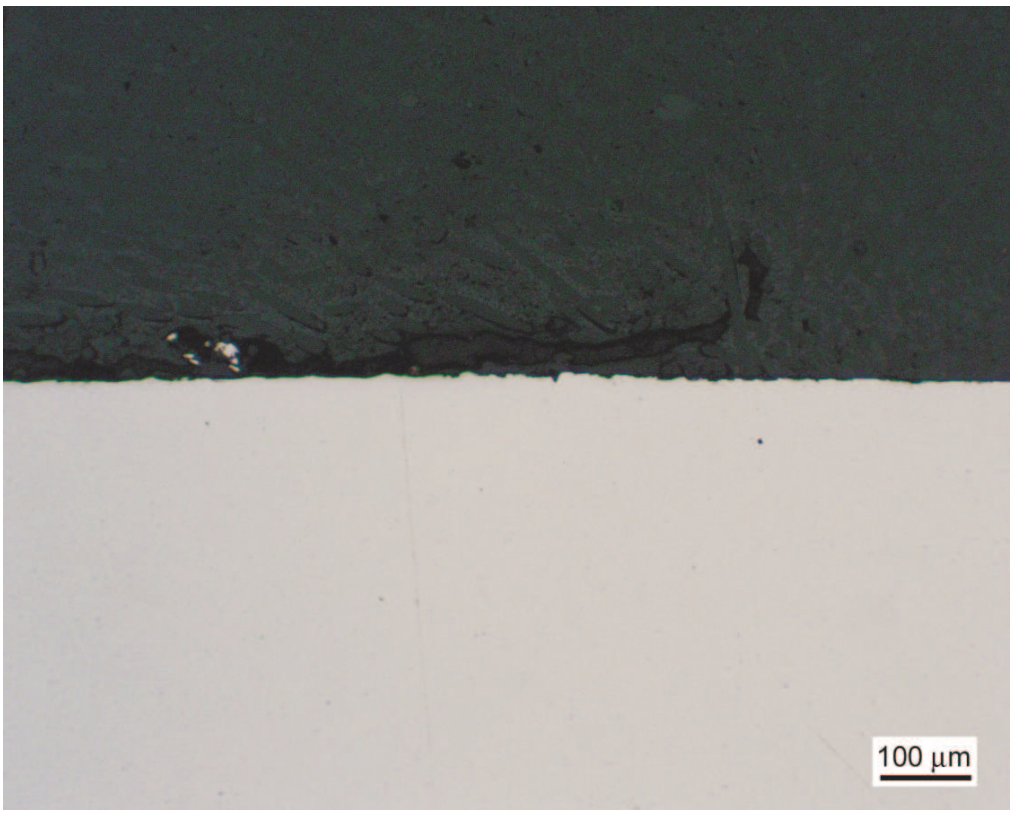


Obr. 3.7 Hliník ČSN 42 4005 - Kontrolní vzorek (zvětšení 100x)

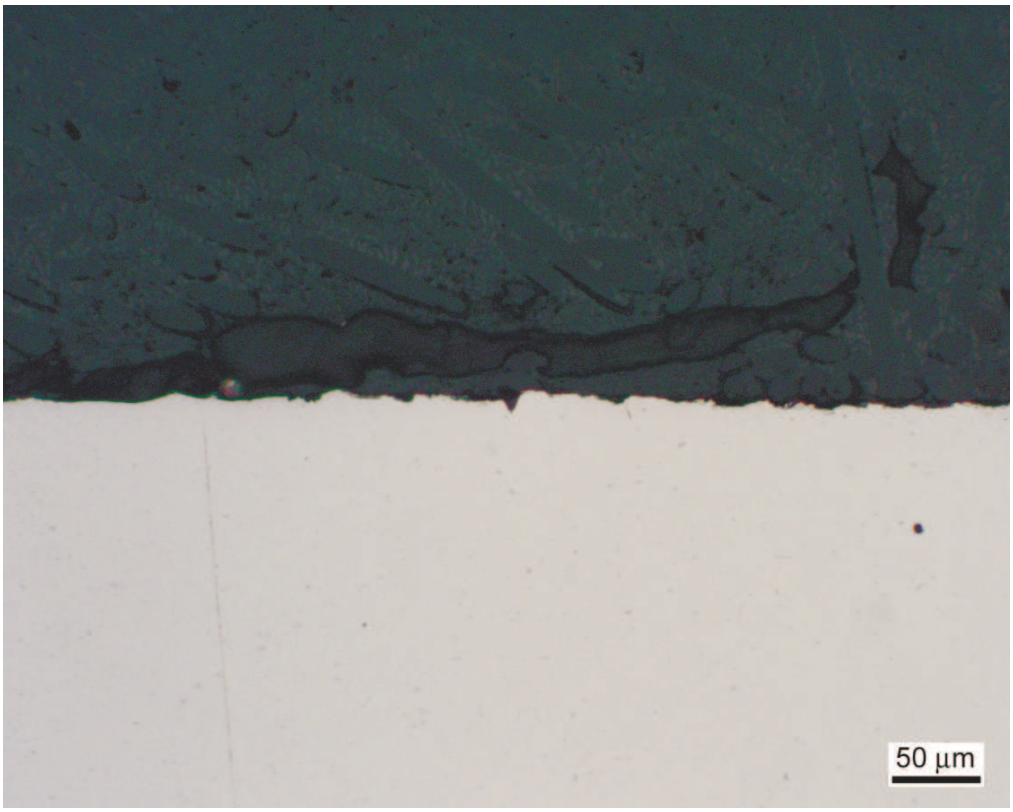


Obr. 3.5, 3.6 ČSN 42 4005 po 30i denní cyklické teplotní expozici korozní zkoušky v uzavřené skleničce; výskyt bodové koroze. Stupeň korozní agresivity prostředí C5

- **zvětšení 100x**



- **zvětšení 200x**



Příloha 3

Tab. 3.1 Vzorky oceli (A)

vzorek	původní hmotnost [g]	konečná hmotnost [g]	hmotnostní úbytek [g]	doba expozice [dny]
JOL1.1(1)	22,9941	22,9941	0	1
JOL1.2(1)	23,1403	23,1403	0	1
JOL1.3(1)	23,0964	23,0964	0	1
JOL2.1(2)	23,354	23,354	0	2
JOL2.2(2)	22,9306	22,9306	0	2
JOL2.3(2)	23,0036	23,0036	0	2
JOL3.1(3)	23,2299	23,2291	0,0008	5
JOL3.2(3)	23,1205	23,1196	0,0009	5
JOL3.3(3)	22,8417	22,841	0,0007	5
JOL4.1(4)	23,115	23,1139	0,0011	13
JOL4.2(4)	22,8226	22,8207	0,0019	13
JOL4.3(4)	23,0593	23,0581	0,0012	13
JOL5.1(5)	22,9946	22,9919	0,0027	20
JOL5.2(5)	23,0881	23,0833	0,0048	20
JOL5.3(5)	23,105	23,1027	0,0023	20
JOL6.1(6)	23,076	23,0677	0,0083	30
JOL6.2(6)	23,0268	23,0195	0,0073	30
JOL6.3(6)	23,0429	23,037	0,0059	30

Tab. 3.1 Vzorky oceli (B)

vzorek	původní hmotnost [g]	konečná hmotnost [g]	hmotnostní úbytek [g]	doba expozice [dny]
JOS1(1)	22,7533	22,6562	0,0971	1
JOS2(1)	23,319	23,2254	0,0936	1
JOS3(1)	22,9648	22,8582	0,1066	1
JOS4(2)	22,8316	22,6986	0,133	2
JOS5(2)	23,0733	22,9293	0,144	2
JOS6(2)	22,9107	22,7667	0,144	2
JOS7(3)	23,737	23,5538	0,1832	5
JOS8(3)	23,3366	22,9982	0,3384	5
JOS9(3)	23,1339	22,8623	0,2716	5
JOS10(4)	22,8537	22,4726	0,3811	13
JOS11(4)	23,161	22,8137	0,3473	13
JOS12(4)	23,0492	22,7635	0,2857	13
JOS13(5)	23,0293	22,543	0,4863	20
JOS14(5)	23,6441	23,3165	0,3276	20
JOS15(5)	23,7813	23,4019	0,3794	20
JOS16(6)	23,3505	22,8387	0,5118	30
JOS17(6)	23,2199	22,7403	0,4796	30
JOS18(6)	22,901	22,4705	0,4305	30

Tab. 3.1 Vzorky hliníku (A)

vzorek	původní hmotnost [g]	konečná hmotnost [g]	hmotnostní úbytek [g]	doba expozice [dny]
JAL1.4(1)	8,1129		bez koroze	1
JAL1.5(1)	8,2174		bez koroze	1
JAL1.6(1)	8,203		bez koroze	1
JAL2.4(2)	8,063		bez koroze	2
JAL2.5(2)	8,1037		bez koroze	2
JAL2.6(2)	8,129		bez koroze	2
JAL3.4(3)	8,2404		bez koroze	5
JAL3.5(3)	8,1938		bez koroze	5
JAL3.6(3)	8,1798		bez koroze	5
JAL4.4(4)	8,0919		bez koroze	13
JAL4.5(4)	8,1927		bez koroze	13
JAL4.6(4)	8,1692		bez koroze	13
JAL5.4(5)	8,1544		bez koroze	20
JAL5.5(5)	8,006		bez koroze	20
JAL5.6(5)	8,1012		bez koroze	20
JAL6.4(6)	8,1927		bez koroze	30
JAL6.5(6)	8,1052		bez koroze	30
JAL6.6(6)	8,0953		bez koroze	30

Tab. 3.1 Vzorky hliníku (B)

vzorek	původní hmotnost [g]	konečná hmotnost [g]	hmotnostní úbytek [g]	doba expozice [dny]
JAS19(1)	8,1744	8,1734	0,001	1
JAS20(1)	8,1012	8,0997	0,0015	1
JAS21(1)	8,166	8,1647	0,0013	1
JAS22(2)	8,0799	8,0781	0,0018	2
JAS23(2)	7,9541	7,9526	0,0015	2
JAS24(2)	7,9587	7,9576	0,0011	2
JAS25(3)	7,9091	7,9073	0,0018	5
JAS26(3)	8,0289	8,0269	0,002	5
JAS27(3)	8,04	8,0381	0,0019	5
JAS28(4)	8,11	8,1081	0,0019	13
JAS29(4)	8,1472	8,1463	0,0009	13
JAS30(4)	7,9467	7,9455	0,0012	13
JAS31(5)	8,0897	8,0884	0,0013	20
JAS32(5)	8,1418	8,1384	0,0034	20
JAS33(5)	7,9826	7,981	0,0016	20
JAS34(6)	8,0854	8,0809	0,0045	30
JAS35(6)	8,068	8,0646	0,0034	30
JAS36(6)	8,1358	8,1353	0,0005	30

Příloha 4

Obsahem jsou údaje o vlhkosti a teplotě v rozmezí 24.3 – 23.4.2010 v 15 a 10 minutových intervalech ze stanice Žabovřesky brněnské pobočky Českého hydrometeorologického ústavu. Data jsou přiložena v elektronické formě vzhledem k jejich rozsahu.