

Koroze kovů

1)kov v roztoku vlastní soli

Rovnovážný potenciál, měření proti něčemu,

vodíková elektroda!,

solný můstek,

řada potenciálů kovů, Nernstova rovnice

2)Článek – spojení dvou poločlánků (nejprve ve standardním stavu).

přesun elektronů (zdroj energie),

vznik potenciálu (kladnější – zápornější),

Zn, Fe v roztoku NaCl – každý zvlášť, pak vodivé spojení – přesun elektronů na ocel, Zn koroduje.(rozdíl stand. 0,32 V),

výměna Fe za Cu – rychlejší, (rozd stand. 1,1, Pozor, hodnoty jiné! Nestandardní roztok! Jen o vysílání jonů.

Přepětí – rozdíl rov.pot. v dan. prostř. a skutečného, dáno přítomností druhého kovu příp. vnějšího zdroje.

Eta kladné – oxidace (solný můstek, stand. roztoky: $(-0,76 - (-0,44)) - (-0,76) = +0,44$ oxidace, z pohledu. Železa $(-0,44 - (-0,76)) - (-0,44) = -0,76V$ redukce.

Na elektrodě – mohou být i jiné reakce, např. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, taky svůj potenciál, **Nernst-Peters vztah.**

3)2kovy v kontaktu ve vodě- ustavení potenciálu, zastavení koroze.

Nutno odebírat elektrony z katody – protony na vodík a rozpuštěný kyslík na OH^- .

I tak to nestačí, rozhoduje rychlost přenosu náboje, odvádění korozních produktů, vznik vodíku (na ušlecht. kat. sníží její E),

hromadění elektronů v povrchu – totéž.

Anoda – zejm. transport kationu do roztoku (míchání, přítomnost sekundárních reakcí)- výsledek-polarizace elektrod.

Depolarizace – depol. reakce, míchání atd.

4)Makročlánek – děje popsané v 3) svary, spoje, šrouby aj.

5) popis termodyn – viz nernst,

$$dG = zFE,$$

kinet-Farad. Zákon – proud/úbytek,

ja na přepětí, J k podobně,

$$j_a + j_k = 0,$$

butlerova -volmerova rovnice,

obrázek polarizační křivky (proud hustota vztah s proudem), $j_a = -j_k$, při Ekor.

Měření - Tafelův diagram, interpolace (j v absolutní hodnotě, při různých potenciálech, v potenciostatu,)

úplná křivka polarizace, - za pasivním stavem (při překročení určitého potenciálu) je ještě transpasivní stav – masivní rozpouštění, prudký nárůst korozního proudu.

definice koroze

6) teorie mikročlánků a fluktuací mikro:

hranice zrn, modifikace mříže, nečistoty, tváření/netváření, namáhání/nenamáhání, žíhání, nežíhání.

Diferenční aerace – vodní hladina, trubka v zemi

7) vzhled

rovnoměrná, důlková, bodová, selektivní, interkryst, transkryst., nitková

8) dle prostředí –

město, moře venkov,

roční období expozice,

půda (bakterie), voda, plyn → chemická koroze

9) faktory

– pH (amfoter., bazic.),

stimulace depolarizace kyslíkem, přítomnost železitých iontů: $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$,

inhibitory pokryjí kov nerozpustnou vrstvou (pasivují),

pohyb roztoku – přívod kyslíku, strhávání ochranných vrstev

10) teplota – vyvažení/nevyvážení, repolarizace

11) bludné proudy – tramvaje, vlaky

12) pnutí, únava

13) Pourbaix diagram –

Diagram pH vs. Potenciál, svislice – dány reakcemi závislými jen na pH, rovnoběžky – dány reakcemi závislými jen na redoxním potenciálu. Šikmé: závisí na obojím. Oblasti – aktivní, pasivní, imunní,

výhoda proti tabulce (Beketovově řadě) – oblasti pasivity,

přímky vodíku a kyslíku – oblast stability vody,

Volba styku dvou kovů – jeden imunní, jeden pasivní,

14) Ochrana –

volbou materiálu, konstrukčním řešením,

elektrochemicky: katodicky- imunní stav, anodicky – pasiv.vrstva povrchovou úpravou.

Úprava – povlaky bariérové, anodické, pasivační,

Předúprava – očištění mechan, odmaštění, moření (dekapování). Nanášení, pasivace.

15) chemická koroze –

v plynech, bez výměny elektronů, zejména oxidace,

struktura okují.

Pilling Bedworth pravidlo o krycí schopnosti oxidů

Další: sirná prostředí (desetiny procent – SO₂- sulfidy), oxid uhelnatý: nauhličení oceli, vodík- vodíková křehkost

16) svařování –

oblouk, plamen,

tavení materiálu, nebo materiálu a pomocné elektrody,

vysoká pevnost.

Hodnotí se: čistota, tvrdost, metalografie,

HAZ – heat affected zone

17)pájení

měkké soldering (Sn) do 500°C,
nenamáhané (elektronika)

tvrdé (brazing) mosaz, pevné, konstrukční.

Navíc pájka, analýza jako u svař.

Snaha eliminovat olovo.

18)mechanické spojování –

nýtování nýtem,

clinchování – prorážení dvou plechů do sebe –

struktura – deformace za studena, protáhlá zrna.

<i>Kov</i>	<i>Elektrodová reakce</i>	<i>E⁰ [V]</i>
Hořčík	Mg → Mg ²⁺ + 2 e	- 2,37
Niob	Nb → Nb ³⁺ + 3 e	- 1,86
Hliník	Al → Al ³⁺ + 3 e	- 1,66
Titan	Ti → Ti ³⁺ + 3 e	- 1,21
Vanad	V → V ²⁺ + 2 e	- 1,18
Mangan	Mn → Mn ²⁺ + 2 e	- 1,18
Zinek	Zn → Zn ²⁺ + 2 e	- 0,76
Chrom	Cr → Cr ³⁺ + 3 e	- 0,74
Železo	Fe → Fe ²⁺ + 2 e	- 0,44
Kadmium	Cd → Cd ²⁺ + 2 e	- 0,40
Nikl	Ni → Ni ²⁺ + 2 e	- 0,25
Molybden	Mo → Mo ³⁺ + 3 e	- 0,20
Cín	Sn → Sn ²⁺ + 2 e	- 0,14
Železo	Fe → Fe ³⁺ + 3 e	- 0,04
Měď	Cu → Cu ²⁺ + 2 e	+ 0,34
Měď	Cu → Cu ⁺ + e	+ 0,52
Stříbro	Ag → Ag ⁺ + e	+ 0,80
Platina	Pt → Pt ³⁺ + 3 e	+ 1,19
Zlato	Au → Au ⁺ + e	+ 1,68

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,2303 \cdot z \cdot F} \cdot \log a_{Me^{z+}}$$

kde R je molární plynová konstanta, $8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

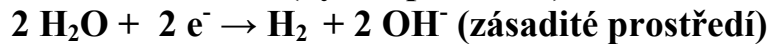
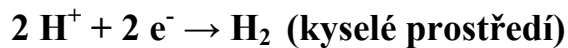
T teplota, K

$a_{\text{Me}^{z+}}$ aktivita kovových iontů v roztoku, mol.dm^{-3}

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,2303 \cdot z \cdot F} \cdot \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

kde v logaritmickém členu je poměr aktivit oxidované (a_{ox}) a redukované formy (a_{red}) reagující látky

Depolarizace



Kinetika elektrochemické koroze

V elektrochemických úvahách odpovídá elektrický proud ve smyslu Faradayova zákona rychlosti reakce :

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

kde je m / τ rychlost reakce, tj. materiálový efekt zkorodovaného kovu m za čas τ , kg.s^{-1}

I proud, A

M molární hmotnost atomu kovu, kg.mol^{-1}

z počet elementárních nábojů nesených ionty kovu

F Faradayova konstanta, $96\,494 \text{ C.mol}^{-1}$.

Proud, vztažený na jednotku plochy povrchu kovu je proudová hustota J (A.m^{-2}).

Přepětí η charakterizuje hnací sílu korozního procesu, ale současně s jeho vzrůstem se urychluje i elektrodová reakce v příslušném směru, a to podle exponenciálních funkcí :

Anodický děj :

$$J_A = J_0 \cdot \exp \left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right]$$

Katodický děj:

$$J_K = - J_0 \cdot \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right]$$

kde

J_A, J_K jsou anodická, resp. katodická proudová hustota ($A \cdot m^{-2}$)

J_0 je výměnná proudová hustota, charakterizující rychlost dílčího děje ($A \cdot m^{-2}$)

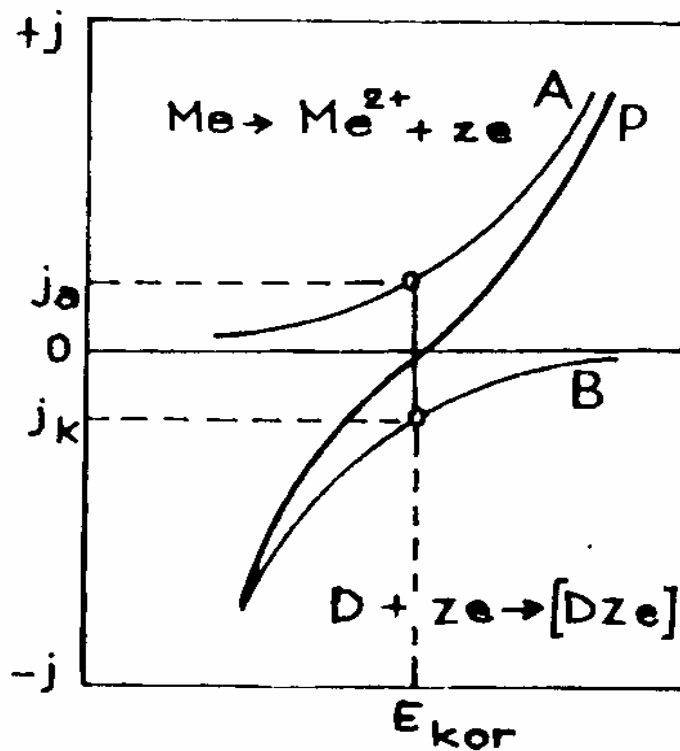
α je koeficient přenosu náboje.

$$J_A + J_K = 0$$

Butlerova-Volmerova rovnice, popisující rychlost elektrodové reakce vyjádřenou proudovou hustotou J v závislosti na hodnotě potenciálu E :

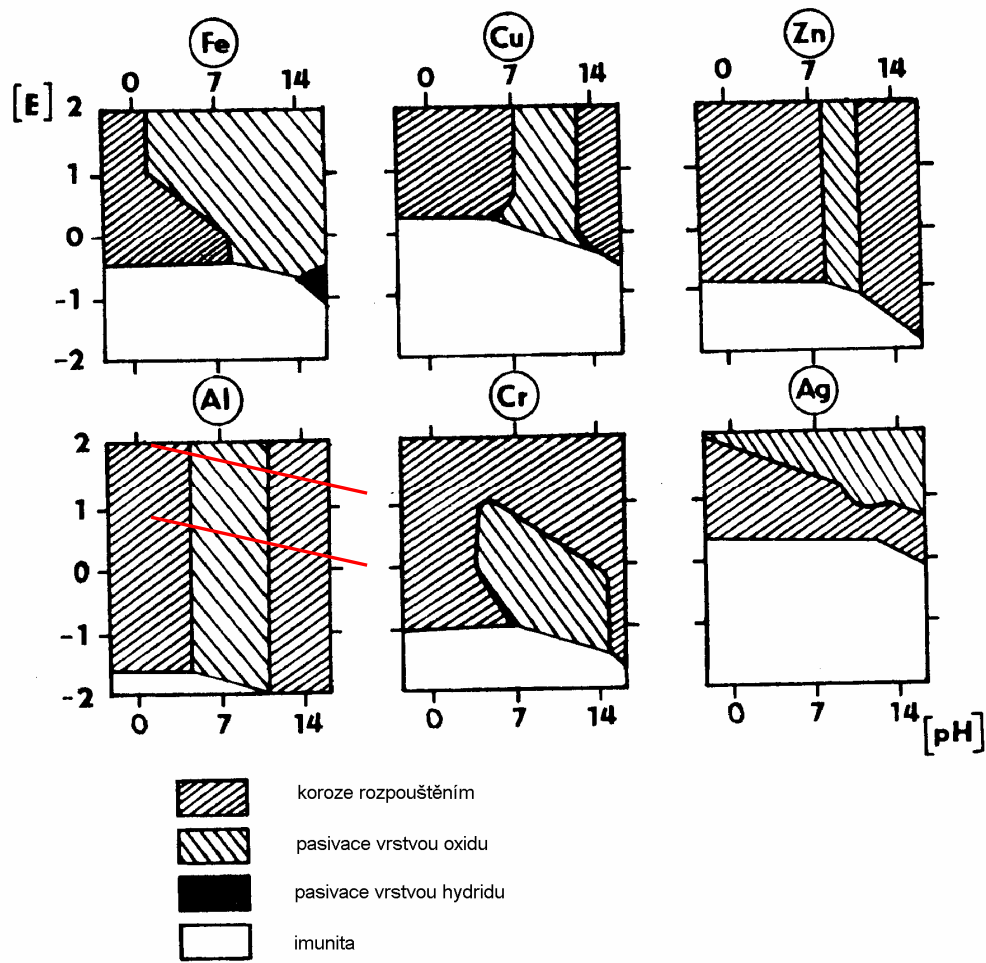
$$J = J_0 \cdot \left[\exp \left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right) \right]$$

$$J_a = -J_k = J_{kor}$$



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

Pourbaixovy diagramy



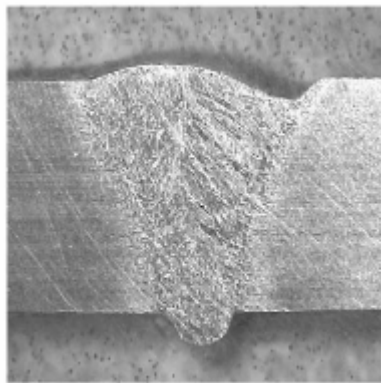
$$E_{O_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

$$E_{H_2} = 0,00 - 0,059 \text{ pH}$$

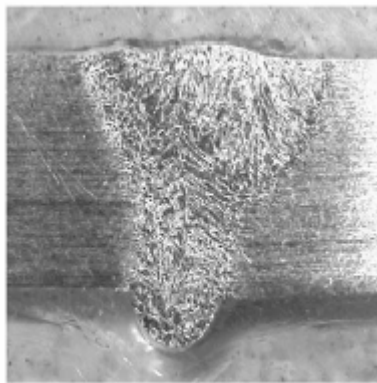
Pilling-Bedworthův poměr

<i>Kov</i>	<i>Oxid</i>	V_{ox}/V_k	<i>Kov</i>	<i>Oxid</i>	V_{ox}/V_k	<i>Kov</i>	<i>Oxid</i>	V_{ox}/V_k
Li	Li ₂ O	0,57	Cd	CdO	1,27	Mo	MoO ₂	2,18
Na	Na ₂ O	0,59	U	UO ₂	1,96	Mo	MoO ₃	3,45
K	K ₂ O	0,48	U	U ₃ O ₈	3,12	W	WO ₂	1,86
Mg	MgO	0,79	Al	Al ₂ O ₃	1,31	W	WO ₃	3,36
Ca	CaO	0,63	Ti	TiO ₂	1,76	Fe	FeO	1,77
Sr	SrO	0,66	Zr	ZrO ₂	1,60	Fe	Fe ₃ O ₄	2,09
Ba	BaO	0,73	Sn	SnO ₂	1,33	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Cu	Cu ₂ O	1,67	Pb	PbO	1,15	Co	CoO	1,75
Cu	CuO	1,74	Nb	NbO	1,57	Co	Co ₃ O ₄	2,00
Ag	Ag ₂ O	1,58	Nb	Nb ₂ O ₅	2,81	Co	Co ₂ O ₃	2,42
Be	BeO	1,67	Ta	Ta ₂ O ₅	2,32	Ni	NiO	1,52
Zn	ZnO	1,58	Cr	Cr ₂ O ₃	2,02	Pt	PtO	1,56

$$2,5 > \frac{V_{\text{mol, ox}}}{V_{\text{mol, Me}}} > 1 \quad \text{ochranná vrstva}$$



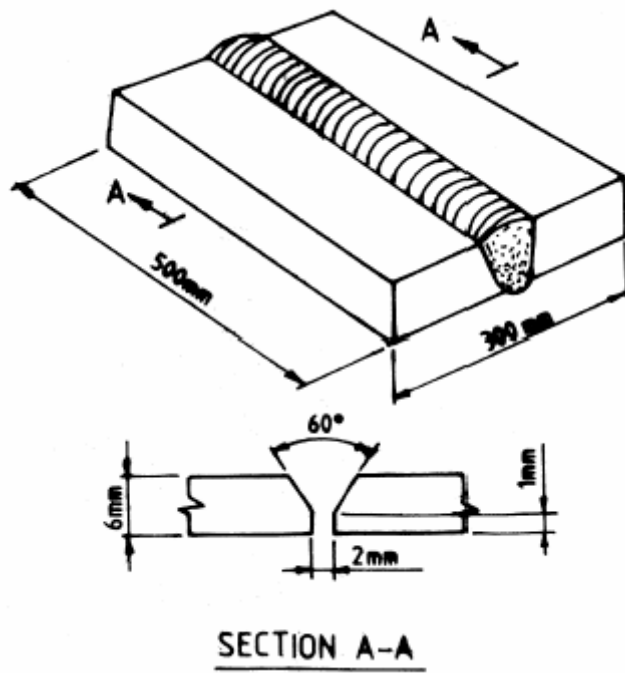
(a)



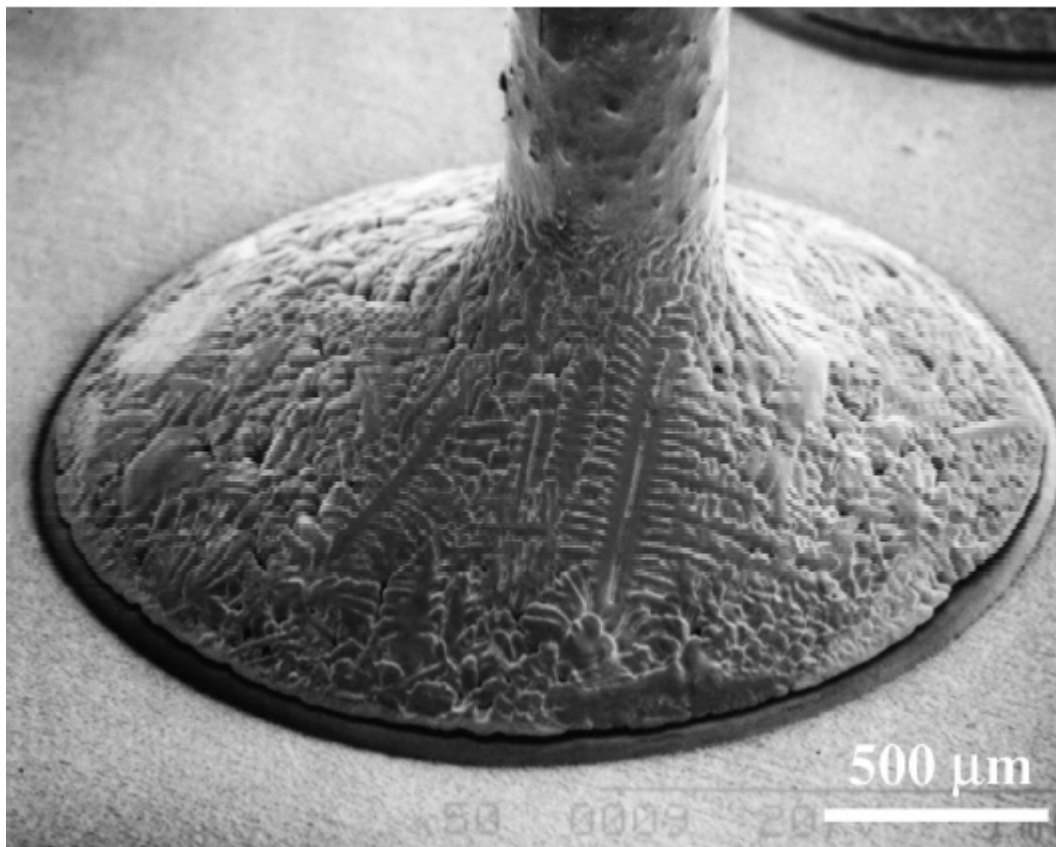
(b)

Svar

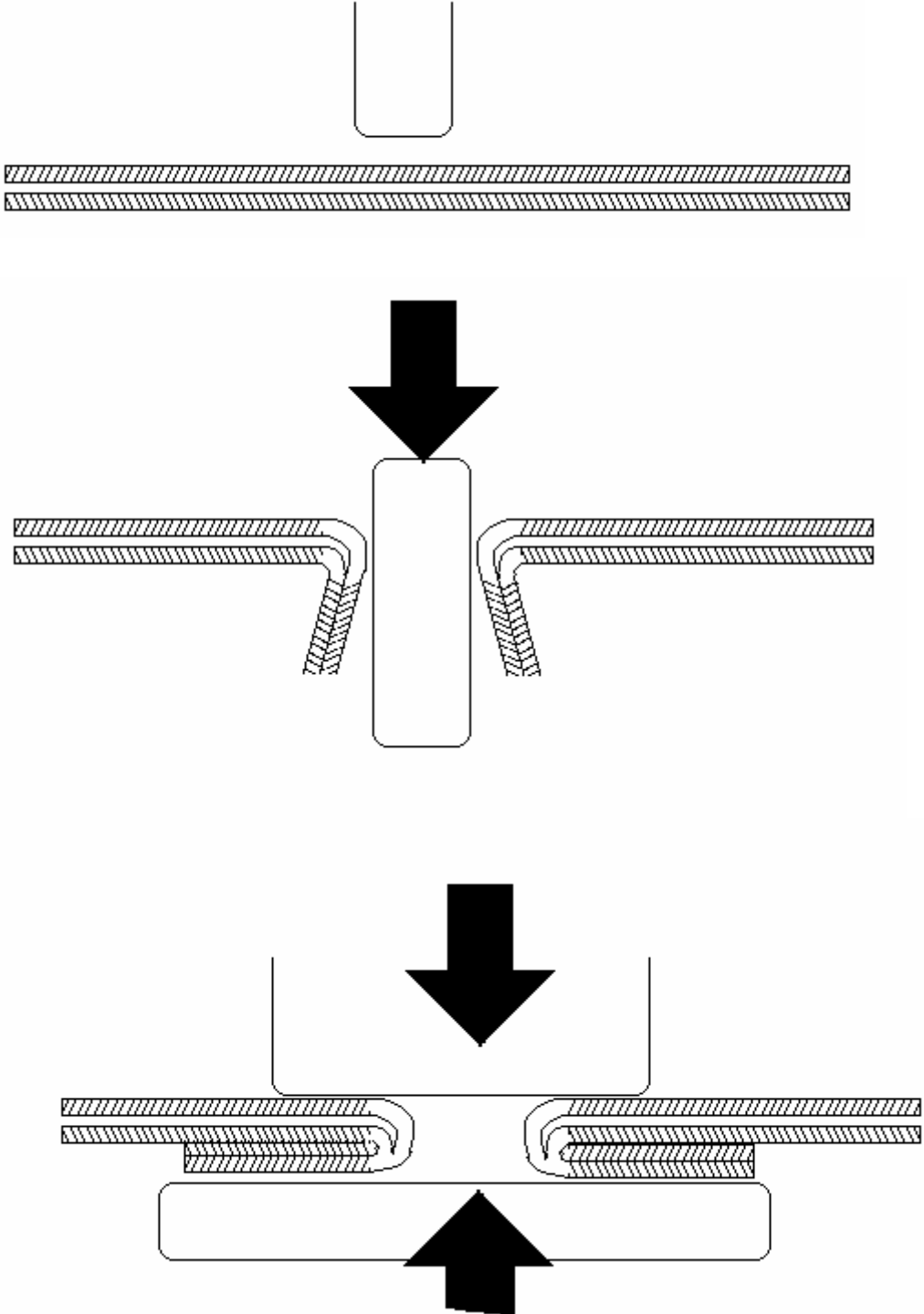
svar



Pájený spoj



Clinchování:



Pohled shora:

