

Ústav materiálových věd a inženýrství
Fakulta strojního inženýrství
Vysoké učení technické v Brně

Korozní zkoušení kovových materiálů

Studijní opora



Ing. Aneta Němcová
doc. Ing. Bohumil Pacal, CSc.

Brno 2010

OBSAH

1. Úvod	3
2. Korozní vlastnosti kovových materiálů	4
2.1. Chemická koroze	4
2.2. Elektrochemická koroze	4
2.3. Hlavní činitelé ovlivňující korozní systém	8
2.4. Pasivita kovů	11
2.5. Druhy korozního napadení	13
3. Metody zkoušení koroze	18
3.1. Expoziční metody	18
3.2. Elektrochemické metody	24
4. Metodika hodnocení korozního napadení	28
4.1. Hodnocení vzhledových změn	28
4.2. Hodnocení hmotnostních změn	28
4.3. Metalografické hodnocení	33
5. Otázky a úkoly	34
6. Literatura	35
6.1. Použitá literatura	35
6.2. Normy	36

1. ÚVOD

Ve styku s okolním prostředím podléhají téměř všechny materiály, které člověk využívá ke svým potřebám, více či méně rychlému rozrušování; toto rozrušování je způsobováno jednak chemickým vlivem prostředí na materiál, jednak vlivy fyzikálními nebo biologickými.

Poškozování kovových materiálů chemickým nebo fyzikálně-chemickým působením okolního prostředí je stále závažnějším problémem na celém světě. Přírodní korozní prostředí (atmosféra nebo voda) jsou stále více znečišťována průmyslovou činností, a tím se zvyšuje jejich agresivita. Současně rostou požadavky na spolehlivost a bezporuchovost strojírenských výrobků, protože narušení funkce může mít vážné následky.

Odhady, které byly provedeny v některých průmyslových státech, se shodují v tom, že celkové ztráty způsobené korozi jsou přibližně 3 až 4% hrubého domácího produktu. Běžně se soudí, že využitím nejnovějších poznatků protikorozní ochrany by se ušetřilo 20 až 40% ročních nákladů na korozi.

Pro správné hodnocení korozního napadení, kinetiky procesu a důsledků napadení je nutné zvolit spolu se správnou analýzou problému i nejvhodnější testovací metodu. Výběr závisí především na účelu zkoušky, tedy co se od zkoušky požaduje a dále na typu zkoušeného materiálu, prostředí, v němž má materiál pracovat a na zpracování a interpretaci získaných dat.

2. KOROZNÍ VLASTNOSTI KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

Pojem koroze kovů lze charakterizovat jako samovolné, postupné a nevratné znehodnocování materiálů a to chemickým nebo fyzikálně chemickým působením okolního prostředí za určité teploty a tlaku. Může probíhat v atmosféře nebo jiných plynech, ve vodě a jiných kapalinách, zeminách a různých chemických látkách, které jsou s materiálem ve styku. Toto rozrušování se může projevovat rozdílně; od změny vzhledu až po úplný rozpad celistvosti.

Dle podstaty lze korozi rozdělit na dva základní druhy:

- chemická,
- elektrochemická.

2.1. Chemická koroze

Chemická koroze probíhá v nevodivém prostředí a jedná se o samovolnou interakci kovu s korozním prostředím, při které oxidace kovu a redukce oxidující složky probíhají současně. Její základní příčinou je termodynamická nestálost kovů v různých prostředích, spojená s přechodem kovu do stálejšího stavu zplodin koroze. Samovolný proces koroze bude probíhat za podmínky, že $\Delta G_T < 0$. V opačném případě, tedy při $\Delta G_T > 0$ je proces nemožný.

Nejvíce rozšířená je chemická koroze kovů v plynech za vyšších teplot. K tomuto ději dochází v prostředích obsahujících kyslík, oxidy uhlíku, síry nebo i v dusíku či v halogenidech. V průběhu chemické koroze dochází k vytvoření korozních produktů přímo v místech, kde k reakci došlo. Na jejich jakosti a možnosti průniku korozního prostředí vrstvou korozních zplodin závisí jejich další růst a tím i rychlost koroze

2.2. Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze probíhá na rozdíl od chemické v elektricky vodivém prostředí – v elektrolytu, nejčastěji ve vodě, půdě, vlhké atmosféře atd. Korodující kov Me představuje anodu, na níž probíhá anodická reakce (oxidace), která vysílá do roztoku kladně nabitě kationty Me^{z+} podle zjednodušené reakce:



Touto reakcí se v anodě hromadí elektrony, jež nemohou samy vstoupit do elektrolytu a udílejí anodě zápornější potenciál tzn., polarizují ji. Kovovým spojením tyto elektrony proudí ke katodě, kde způsobují redukci oxidačního činidla neboli depolarizátoru. Tato reakce se proto nazývá depolarizace. Obě reakce jsou na sebe vázány tím, že množství produkováných a spotřebovaných elektronů musí být stejné, tzv. reakce „spřažené“.

Elektrický okruh je uzavřen jednak kovovým vodičem, kterým prochází elektrický proud, jednak elektrolytem, jímž jsou přiváděny ionty s elektrickým nábojem. Přerušení obvodu nebo velký odpor v něm zastaví průběh těchto reakcí. Popsanému článku velmi blíže odpovídá činnost korozního makročlánku, který se může vytvořit spojením součástí ze dvou odlišných kovů v elektrolytu obsahujícím depolarizátor.

Ve skutečných podmínkách ovšem povrch technických kovů není nikdy zcela homogenní, a proto dílčí anodická a katodická reakce probíhají alespoň s částečnou lokalizací přednostně na určitých místech povrchu.

Rychlost polarizace je vyjadřována pomocí veličiny přepětí η vzhledem k rovnováze potenciálu elektrody.

Elektrodotový potenciál

Potenciál E (V) kovové elektrody v roztoku má charakter termodynamické veličiny a je závislý na změně Gibbsovy energie ΔG (J). Při reakci mezi kovem a elektrolytem dochází k výměně částic a nábojů. Za konstantního tlaku a teplotě se energie uvolňuje podle rovnice:

$$w = \Delta G \quad (2)$$

Během koroze kovu v elektricky vodivém prostředí dochází k přemísťování valenčních elektronů při průběhu příslušné elektrodotové reakce:

$$w = zFE \quad (3)$$

kde z – počet vyměněných elektronů v rámci jednoho atomu, F – Faradayova konstanta (96487 C), E – potenciál kovu [V].

Dosažením rovnice (3) do rovnice (2) dojde k vyjádření Gibbsovy energie soustavy elektrickými veličinami:

$$\Delta G = zFE \quad (4)$$

Při korozních procesech jsou nejčastějšími depolarizátory vzdušný kyslík nebo vodíkové ionty – protony. Hovoří se proto o kyslíkové či vodíkové depolarizaci.

Elektrodotový potenciál má zásadní význam pro průběh elektrodotové reakce. Pro každou rovnováhu elektrochemické reakce existuje její rovnovážný potenciál E_r . Je-li potenciál elektrody $E = E_r$, je reakce v rovnováze a neprobíhá. Je-li však potenciál elektrody rozdílný od rovnovážného (rovnice 4), reakce může probíhat, a to ve směru oxidace, je-li přepětí $\eta > 0$ (elektroda má kladnější potenciál než E_r), nebo ve směru redukce, je-li $\eta < 0$. Přepětí současně charakterizuje hnací sílu reakce; s rostoucím η roste rychlost reakce, pokud není omezena transportními procesy.

$$E - E_r = \eta \neq 0 \quad (5)$$

Kyslíková a vodíková depolarizace

Při korozních procesech jsou nejčastějšími depolarizátory vzdušný kyslík nebo vodíkové ionty – protony. Hovoří se proto o kyslíkové či vodíkové depolarizaci.

Při kyslíkové depolarizaci probíhají sumární reakce:



Vzhledem k poměrně vysoce pozitivnímu potenciálu mohou s kyslíkovou depolarizací korodovat i kovy značně elektrochemicky ušlechtilé, jako cín, měď a stříbro.

Při vodíkové depolarizaci se její účinnost zvyšuje s rostoucí kyselostí roztoku a probíhají následující reakce:

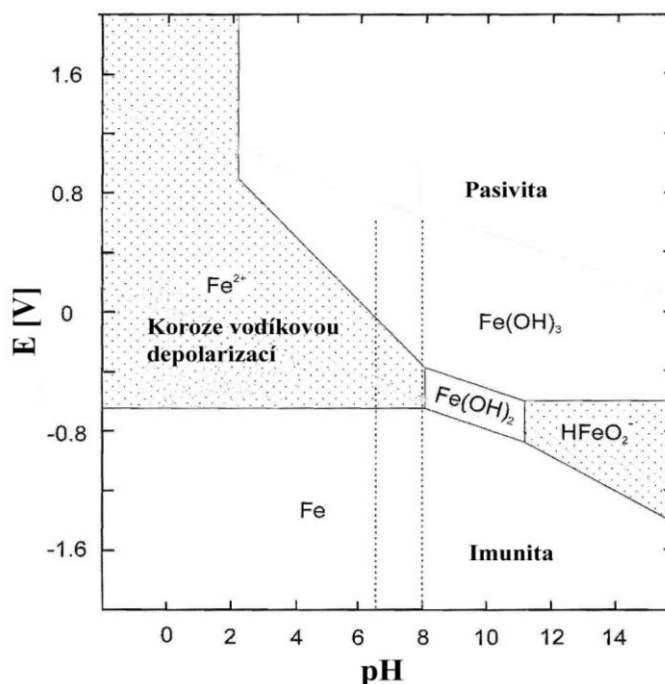


Pourbaixovy diagramy

Vliv pH na korozní odolnost materiálů je vyjadřován v diagramech E-pH, které jsou známé jako Pourbaixovy diagramy. Tyto diagramy poskytují informace o reakcích a reakčních zplodinách po dosažení termodynamické rovnováhy v čisté vodě a obsahují tři základní oblasti:

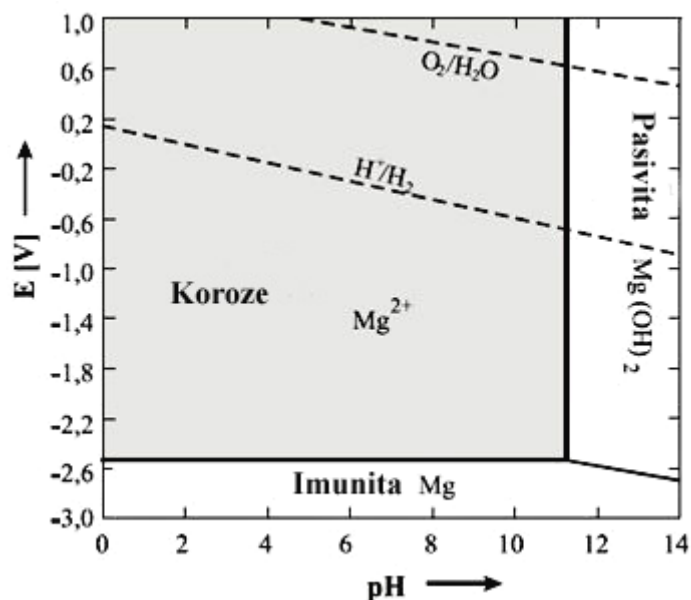
- oblast imunity - samotný kov je stabilní složkou a je odolný vůči napadení v podmínkách, pro které byl diagram sestaven,
- oblast koroze - oblast, ve které jsou splněny termodynamické podmínky pro korozi kovů a stabilními složkami jsou zde rozpustné ionty,
- pasivní oblast - termodynamicky stabilní jsou nerozpustné složky, které chrání kov před korozním napadáním.

Pourbaixův diagram pro Fe na Obr. 1 ukazuje, že železo může korodovat v širokém spektru pH. Při vyšších hodnotách E se vytváří pasivní vrstva Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , resp. $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



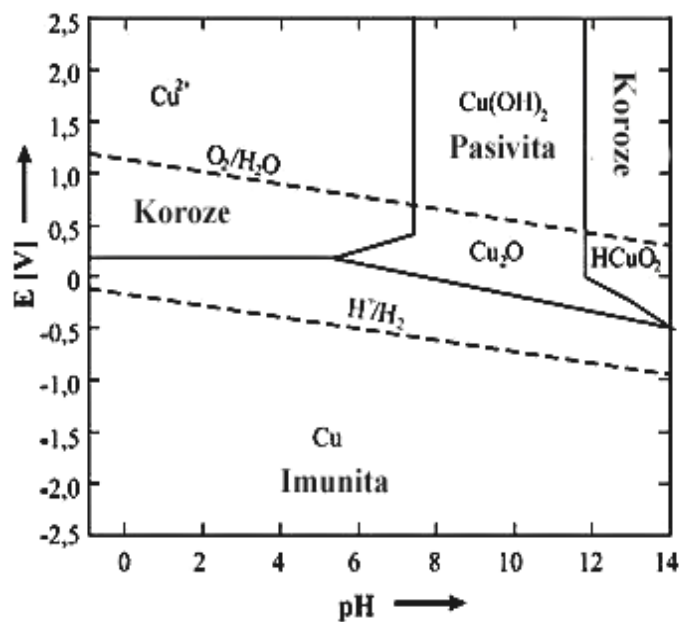
Obr. 1. Pourbaixův diagram pro Fe

Zjednodušený Pourbaixův diagram pro Mg je znázorněn na Obr. 2. Z diagramu plyne, že při pH mezi 0 až 11 dochází k aktivnímu rozpouštění Mg, zatímco při pH větším než 11 je chráněn stabilní pasivní vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Na rozdíl od hliníku vytváří hořčík stabilní pasivní vrstvy ve vodném roztoku bez účasti dalších iontů. Podmínkou je pouze pH vyšší než 11. Oblast imunity existuje kvůli výrazně negativnímu standardnímu potenciálu Mg pouze pod hodnotou -2,5 V.



Obr. 2. Zjednodušený Pourbaixův diagram pro Mg

Z Pourbaixova diagramu pro Cu na Obr. 3 je zřejmé, že měď se dokáže pasivovat v neutrálních i ve slabě zásaditých prostředích a v kyselinách dochází ke korozi. Výrazná oblast imunity souvisí s ušlechtilostí mědi (standardní potenciál je + 0,35 V).



Obr. 3. Zjednodušený Pourbaixův diagram pro Cu

2.3. Hlavní činitelé ovlivňující korozní systém

Na vznik a na průběh korozního pochodu působí řada vlivů. Při korozním procesu se jen ve výjimečných případech uplatňuje pouze jediný vliv, i jediný působící činitel však ovlivňuje několik pochodů nebo stavů, které přímo či nepřímo souvisí s průběhem reakce kovu s prostředím. Někdy je obtížné určit, který z působících činitelů a který z jeho účinků se projeví jako rozhodující pro průběh koroze v daných podmínkách.

Vlivy působící na korozní proces lze rozdělit do tří skupin:

- dané stavem materiálu,
- dané stavem korozního prostředí,
- spojené s konstrukcí výrobku nebo zařízení.

Vliv materiálu

Údaje o korozní odolnosti materiálu se obvykle vztahují na kov nebo slitinu, které svým chemickým složením odpovídají příslušné normě nebo technickým podmínkám.

O korozní odolnosti materiálu rozhoduje:

- obsah nečistot,
- struktura materiálu,
- stav povrchu materiálu.

Nečistoty kovového materiálu mohou být dvojího druhu. Jednak je možné považovat za nečistoty všechny složky, které nejsou záměrnými legujícími přísadami (síru v oceli, železo ve slitinách hořčíku apod.). Druhým typem nečistot jsou látky, které se dostávají do povrchových vrstev při jeho zpracování nebo použití (zaválcované okraje, vměstky, méně ušlechtilé kovy atd.). Obecně lze říci, že každá nečistota může urychlit korozní pochod (např. ve slitině hliníku částice mědi vyloučené na povrchu). Nečistoty se projevují již v počáteční fázi korozního procesu, kdy mohou ovlivnit počátek celkové koroze a její charakter.

Struktura kovového materiálu je další vlastností významnou pro korozi. Pro reakci kovu s prostředím má vliv orientace jednotlivých krystalů kovu a energetické poměry v krystalové mřížce. Významným strukturním vlivem z hlediska koroze je vznik nebo změna charakteru a chemického složení fází na hranicích jednotlivých zrn. Dochází k nim při tepelném zpracování nebo již při výrobě materiálů, jejich zpracování, svařování atd. Tyto fáze mohou představovat korozně aktivnější složky nebo zhorší korozní odolnost matrice tím, že odčerpají některé prvky, např. chrom do karbidů u korozivzdorných ocelí.

Stav povrchu materiálu rovněž ovlivňuje korozní proces. Drsné povrchy snáze reagují s prostředím než hladké. Drsný povrch má celkově větší aktivní plochu a při atmosférické korozi se na drsném povrchu vytváří vrstva vlhkosti a déle se na něm udržuje než na hladkém povrchu.

Vliv korozního prostředí

Korozní systém je značně ovlivněn prostředím, ve kterém proces probíhá. Podle prostředí je možné rozlišovat:

- atmosférickou korozi,
- korozi ve vodách,
- korozi v půdách.

Atmosférická koroze se vyskytuje v největším rozsahu, neboť převážná většina kovových výrobků plní svoji funkci v atmosféře. První z vlivů, které spolupůsobí na atmosférickou korozi, jsou klimatické podmínky dané vlhkostí a teplotou vzduchu a jeho znečištěním. Tím je dán i elektrochemický charakter této koroze. Korozní děj probíhá pod velmi tenkou vrstvou vody, nasycené rozpustnými složkami atmosféry, hlavně oxidem siřičitým SO_2 , amoniakem NH_3 , kyselinou chlorovodíkovou HCl a aerosoly, příp. oxidem uhelnatým CO . Tento vodní film o tloušťce 50 až 150 μm vzniká kondenzací vodních par obsažených ve vzduchu.

Nejdůležitější jsou změny teploty související s tvorbou rosného bodu a kondenzací vodních par. Při nízkých teplotách se atmosférická koroze zastavuje zmrznutím elektrolytu. Při vzrůstající teplotě vzrůstá i rychlost koroze.

Koroze ve vodách má největší význam z oblasti koroze v kapalinách. V technické praxi se vyskytuje převážně voda, ve které jsou rozpuštěné různé chemické látky kyselého a zásaditého charakteru, které přímo ovlivňují intenzitu koroze. Koroze kovů ve vodách je elektrochemický děj, jehož rychlost může být ovlivněna řadou neelektrochemických činitelů, které se mohou projevovat rovněž samostatně, jako jsou chemické děje v roztoku, vliv mechanických nečistot, kavitace, vliv mikroorganismů apod. V průběhu koroze ve vodě v přibližně neutrální prostředí, kde koroze probíhá kyslíkovou depolarizací má na rychlost koroze největší vliv přítomnost a obsah kyslíku. Proto je účelné u uzavřených vodních systémů zamezit přístup kyslíku. Případně ho odstraňovat odplyňováním nebo chemickými činidly.

Koroze v půdách patří mezi zvláštní případy koroze v roztocích elektrolytů, neboť půda je tvořená jak fází tuhou, tak i plynou a kapalnou. Z korozního hlediska má základní význam kapalná fáze, představovaná vodným roztokem elektrolytu s různým množstvím rozpuštěných plynů a solí. Plynou fází půdní struktury tvoří kyslík (10 – 20 %), dusík (70 – 80 %) a CO_2 (0,1 – 10 %).

Korozní prostředí působí:

- chemickým složením,
- teplotou,
- tlakem,
- relativním pohybem ve vztahu k povrchu kovového materiálu.

Vyšší teplota prostředí vytváří předpoklady pro urychlení korozní reakce. Zvýšení teploty se projevuje nepříznivě hlavně u procesů s vodíkovou depolarizací a při korozi v plynech. U procesů podmíněných kyslíkovou depolarizací může mít zvýšení teploty opačný účinek.

Tlak kapalného korozního prostředí se může projevit svým mechanickým účinkem a ve spojení s korozním účinkem prostředí může urychlit některé formy strukturního napadení kovu. Významné je působení tlaku nad elektrolytem, který ovlivňuje rozpustnost plyných složek a zejména u procesů probíhajících s kyslíkovou depolarizací vede ke zvýšení koroze.

Pohyb korozního prostředí jak kapalného tak plyného je velmi častým činitelem, který se při korozi uplatňuje. Urychlení transportních pochodů, jež je s ním spojeno, vede obvykle ke zvýšení koroze. Pozitivně může působit pohyb elektrolytu, jestliže je v systému nebezpečí vzniku bodového napadení, ať je to dáno charakterem materiálu (Al s pasivní vrstvou na povrchu) nebo tím, že za klidu dochází k tvorbě usazenin na povrchu, pod nimiž může dojít k lokálnímu napadení.

Ovlivnění konstrukcí výrobku

Při praktickém použití kovových konstrukčních materiálů může někdy materiálová skladba nebo konstrukční řešení výrobku vytvořit podmínky, za nichž se chování materiálu bude lišit od případu, kdy by uvažovaným podmínkám korozního prostředí byl vystaven výrobek stejného konstrukčního materiálu.

K nejčastějším vlivům této skupiny patří:

- kontakt s jiným materiálem,
- konstrukční uspořádání některé části zařízení,
- mechanické namáhání, jakému je určitá část výrobku vystavena.

Z elektrochemické koroze plyne, že každé přímé elektricky vodivé spojení dvou kovů, které jsou ponořeny do elektrolytu, představuje potenciální korozní článek, v němž bude urychlena koroze kovu méně ušlechtilého. Škodlivý může být i kontakt kovu s nekovovým materiálem, zejména jde-li o materiál navlhavý, např. dřevo.

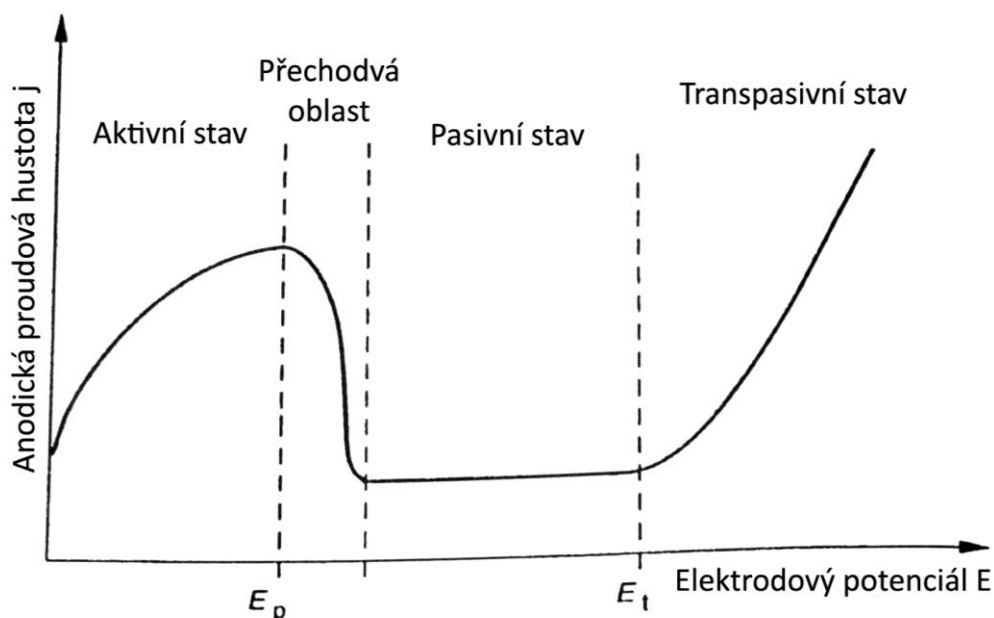
Podobné místně zhoršené podmínky mohou nastat i bez přítomnosti jiného materiálu jen nevhodným konstrukčním uspořádáním. Štěrbiny, rozdíly v proudění nebo teplotě média, podmínky pro tvorbu usazenin, narušování ochranných vrstev atd.

2.4. Pasivita kovů

V průběhu korozního procesu v aktivním stavu mohou vznikat korozní produkty jednoduché nebo komplexní ionty kovu rozpuštěné v korozním prostředí. V závislosti na složení kovu, prostředí a na potenciálu mohou také vznikat korozní produkty tuhé, které mohou intenzivně potlačovat průběh dílčí anodické reakce kovu, a tím učinit povrch tohoto kovu pasivním proti další korozi, tzn. povrch lze převést do pasivního stavu.

Průběh elektrochemických reakcí a popis korozních vlastností kovu nebo slitiny v široké oblasti potenciálů poskytuje potenciostatická polarizační křivka, změřená v uvažovaném korozním prostředí. Tato polarizační křivka udává informace o možnostech ochrany proti korozi v daném systému kov – elektrolyt.

Schematickou polarizační křivku znázorňuje Obr. 4. V oblasti aktivního stavu se kov vyskytuje bez přítomnosti tuhých korozních produktů. Po dosažení hodnoty E_p (v závěru přechodové oblasti) dosahuje kov plné pasivity a u některých pasivovatelných kovů může docházet ke snížení korozní rychlosti tak, že prakticky odpovídá úplné odolnosti kovu. K přechodu kovu z aktivního do pasivního stavu je třeba překonat kritickou pasivační proudovou hustotu, která odpovídá hodnotě při dosažení E_p . Čím je její hodnota menší, tím snáze kov do pasivního stavu přechází. U slitin se tato hodnota snižuje přísadou dobře pasivovatelných kovů, tj. u korozivzdorných ocelí především chrom nad 12%, dále pak molybden a nikl. Využitelnou oblastí pasivity se vyznačují jen některé kovy např. chrom, hliník, titan, zirkonium a hořčík. Pasivní vrstvy těchto kovů mají nečastěji oxidický charakter, mohou však vznikat i vrstvy solné. Jiné kovy jsou pasivní jen v omezené oblasti pH. Odolnost kovu v pasivním stavu především závisí na rychlosti rozrušování pasivní vrstvy v daném prostředí a podmínkách. Při dalším růstu potenciálu a překročení hodnoty E_t dochází ke korozi v transpasivním stavu.



Obr. 4. Polarizační křivka anodického děje pasivovatelného kovu

E_p = pasivační potenciál, tj. korozní potenciál, při němž hodnota korozního proudu dosahuje vrcholu a nad nímž je oblast potenciálů, kde je kov v pasivním stavu, tzn. stav kovu, u kterého dochází ke snížení korozní rychlosti vytvořenou pasivační vrstvou.

E_t = transpasivační potenciál, tj. potenciál, nad nímž je kov v transpasivním stavu, tzn. stav kovu, který je polarizován na hodnotu potenciálu nad oblastí pasivního stavu a je charakterizován výrazným vzestupem korozního proudu a to bez výskytu bodové koroze.

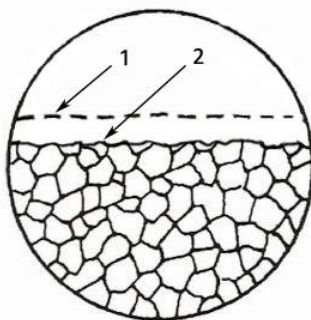
2.5. Druhy korozního napadení

Koroze kovů se projevuje nejen hmotnostním a rozměrovým úbytkem materiálu a tvorbou korozních produktů, ale i strukturním poškozením materiálu. Korozní napadení je možné hodnotit z mnoha hledisek. Korozi, která se projevuje nezávisle na struktuře kovu nebo slitiny, dělíme podle stupně rovnoměrnosti rozpouštění povrchu, dále se používá rozdělení podle typu napadení a vzhledu materiálu, podle charakteru korozního děje a podle korozního prostředí. Je-li koroze složena za dvou dílčích dějů, pak se souhrnně jedná o korozní proces. Základní druhy koroze dle charakteristiky tvaru napadení jsou:

Rovnoměrná koroze

Rovnoměrná koroze způsobuje stejnosměrné rozpouštění po celém povrchu a lze ji vyjádřit ztrátou hmotnosti v $\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$, úbytkem tloušťky v mm/rok apod. Zda došlo ke koroznímu napadení se usuzuje ze změny profilu povrchu před korozní zkouškou a po ní. Jednoznačné zjištění vyplývá ze stanovení změny hmotností a rozměrů vzorků. Schéma rovnoměrného napadení je na Obr. 5.

Rovnoměrně jsou napadeny např. kovy v případech, kdy nemají ochranné vlastnosti a je celá korodovaná plocha pokryta korozními zplodinami, jestliže vznikající zplodiny nemají ochranné vlastnosti a umožňují stejnoměrnou difúzi iontů po celém fázovém rozhraní nebo vznikají rozpustné korozní zplodiny.

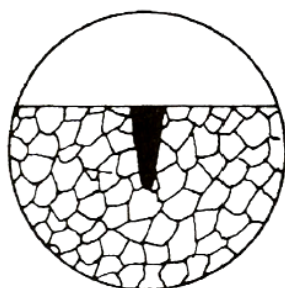


Obr. 5. Rovnoměrná koroze, 1- původní povrch, 2 – povrch po napadení

Bodová koroze

Jedná se o zvláště nebezpečný druh napadení u materiálů odolných proti rovnoměrné korozi; při celkově malém hmotnostním úbytku materiálu může vést k rychlé perforaci do velké hloubky, která je podstatně větší než průměr bodového napadení. Schéma bodové koroze je na Obr. 6.

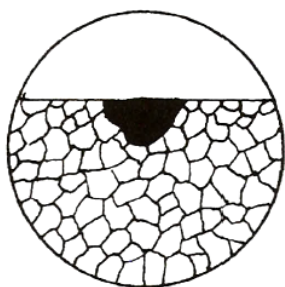
Dochází k ní především v roztocích obsahujících chlor, brom nebo jod, jejich soli, zejména halogenidy těžkých kovů nebo chlornany.



Obr. 6. Schéma bodové koroze

Důlková koroze

Podobně jako bodová se projevuje u pasivovaných materiálů lokálním porušením ochranné vrstvy za vzniku aktivního centra. Hloubka napadení se však přibližně rovná jeho šířce. Schematické znázornění důlkové koroze je na Obr. 7. Příklad napadení hliníkové slitiny důlkovou korozí společně s bodovou je zobrazen na snímku ze světelného mikroskopu na Obr. 8.



Obr. 7. Schéma důlkové koroze

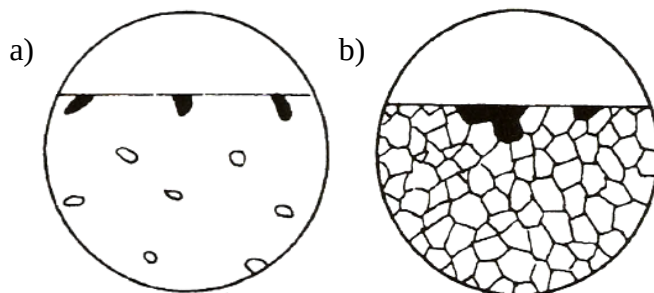


Obr. 8. Napadení důlkovou a bodovou korozí hliníkové slitiny AlCu4Mg, expozice 1000 h v solné mlze 5 % NaCl

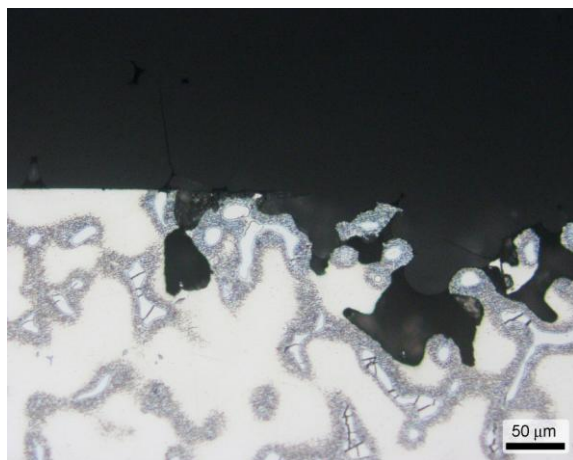
Selektivní napadení

Selektivní koroze se vyskytuje u slitin s dvou a vícefázovou strukturou a projevuje se napadením pouze jedné fáze (Obr. 9a). V případě, že korodující fáze je ve struktuře přítomna v menším množství, vzniká korozní napadení selektivní a jeho tvar je závislý na tvaru a rozložení korodující fáze. Obvykle se korodující fáze liší chemickým složením. Také může dojít k napadení pouze některých zrn jednofázové struktury (Obr. 9b) nebo pásma tvořeného vměstky či precipitáty.

Příklad napadení hořčíkové slitiny AZ91 po expozici v korozní komoře v prostředí solné mlhy je zobrazen na snímku ze světelného mikroskopu na Obr. 10.



Obr. 9. Schéma selektivní koroze; a) napadena jedna fáze více fázové struktury, b) napadení jednotlivých zrn struktury



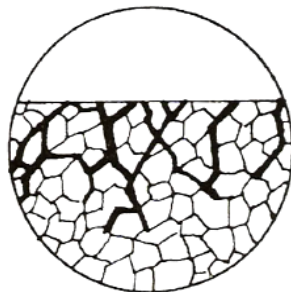
Obr. 10. Selektivní koroze hořčíkové slitiny AZ91, expozice 48 h v solné mlze 5 % NaCl

Mezikrystalová koroze

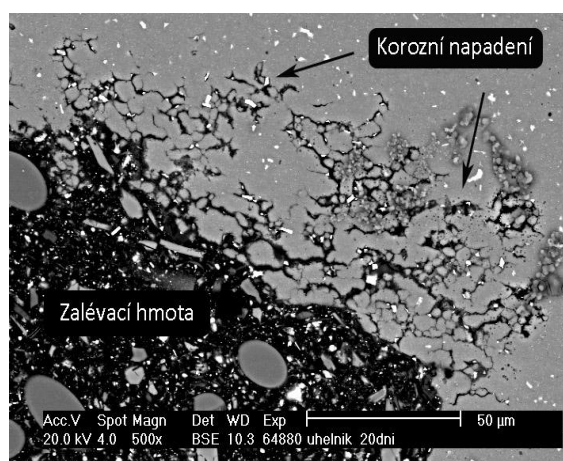
Tento typ koroze vzniká v případě, že napadení hranic zrn je podstatně rychlejší než koroze vlastního zrna a je doprovázena zhoršením mechanických vlastností.

Koroze může probíhat po hranicích všech zrn nebo jen některých, obecně dosud neurčitelných. Napadení může být také plošně omezeno a vytvářet shluky vlivem nehomogenity prostředí nebo vlivem odlišnosti vlastností hranic zrn v určité oblasti kovů.

Schématické znázornění tohoto druhu napadení je zobrazeno na Obr. 11. Napadení mezikrystalovou korozí hliníkové slitiny AlCu4Mg1 po expozici 480 hodin v neutrálním 5 % vodném roztoku NaCl je na snímku z rastrovacího elektronového mikroskopu zachyceno na Obr. 12.



Obr. 11. Schéma mezikrystalové koroze



Obr. 12. Napadení mezikrystalovou korozí hliníkové slitiny AlCu4Mg, expozice 480 h v solné mlze 5 % NaCl

Korozní praskání

Korozní praskání vzniká při současném působení koroze a mechanických vlivů, kdy může být korozní napadení intenzivnější, než jaké by odpovídalo součtu poškození při odděleném působení obou vlivů. Vznik tohoto jevu závisí především na typu korozního prostředí, na teplotě a na velikosti faktoru intenzity napětí. Typická prostředí, která vyvolávají korozní praskání u vybraných typů slitin jsou popsána v Tab. 1.

Citlivost na korozní praskání ovlivňují:

- metalurgické faktory
 - chemické složení kovu,
 - velikost vnitřního napětí, stupeň deformace,
 - přítomnost heterogenity,

- elektrochemické faktory - hodnota elektrochemického potenciálu,
- schopnost kovu pasivovat se,
- charakter korozního prostředí.

Tab. 1. Typická prostředí vyvolávající korozní praskání některých slitin.

Slitiny	Korozní prostředí
Hliníku	Roztoky NaCl-H ₂ O ₂ ; roztoky NaCl; mořská voda, vzduch, pára.
Mědi	Páry a roztoky amoniaku; aminy, voda, pára.
Zlata	Roztoky FeCl ₃ ; kyselina octová, solné roztoky
Olova	Roztok octanu olovnatého
Hořčíku	Roztoky NaCl-K ₂ CrO ₄ , přímořská atmosféra; destilovaná voda
Niklu (Monel, Inconel, Nikl)	Soda – roztoky, tavenina; kyselina fluorovodíková, kyselina fluorokřemičitá
Titanu	Mořská voda; zejména kyselina dusičná; oxidy dusíku typu NO _x ; methanol – HCl
Ocel uhlíková	Roztoky NaOH; roztoky NaOH-Na ₂ SiO ₃ ; roztoky dusičnanu vápenatého, sodného i amonného; směsi kyselin (H ₂ SO ₄ a HNO ₃), roztoky HCN; kyselý roztok H ₂ S, mořská voda, amoniak.
Korozivzdorné oceli	Kyselé roztoky chloridů (MgCl ₂ + BaCl ₂); roztoky NaCl – H ₂ O ₂ ; mořská voda - H ₂ S; roztoky NaOH – H ₂ S; vody za vyšších teplot a tlaků a kondenzáty obsahující chloridy, kyslík.

Čisté kovy mají vyšší odolnost vůči koroznímu praskání ve srovnání s jejich slitinami, nejsou ovšem imunní. Porušení může mít charakter interkrystalický, kdy se trhлина šíří po hranicích zrn nebo transkrystalický, a to v případě, že se trhлина šíří přes zrna.

Korozní únava

Korozní únava vzniká, jestliže je materiál vystaven střídavému namáhání a současně koroznímu prostředí. Nelze uvažovat o mezi únavy, protože koroze se průřez součástí stále zmenšuje. Únavová křivka se stoupajícím počtem cyklů stále klesá při klesajícím napětí, takže i pod mezi únavy dojde k lomu.

Korozní únavu lze vysvětlit na základě účinků vrubů vyvolaných koroze a obecně energetickými procesy na povrchu kovu za koroze. Povrchově aktivní látky ovlivňují stav napjatosti v závislosti na relativním povrchovém napětí a kapilárním vnikání do nerovností povrchu a mikrotrhlin, vznikajících v průběhu únavy. Tyto trhliny bývají obvykle transkrystalické a mohou se větvit.

3. METODY ZKOUŠENÍ KOROZE

Korozní zkoušky lze rozdělit na dvě základní skupiny:

- expoziční metody,
- elektrochemické metody.

3.1. Expoziční metody

Principem je vystavení vzorků nebo dokonce přímo výrobků různým korozním prostředím. Z hlediska zkoušení a vyhodnocování mechanismu a kinetiky korozních procesů se jedná o dlouhodobé zkoušky. Z toho důvodu se obvykle poznání procesu provádí pomocí modelového řešení s využitím simulací vlivů, které mají pravděpodobně hlavní vliv na korozní proces.

Při urychlených zkouškách v umělých atmosférách se využívá např. zvýšená koncentrace prostředí nebo vyšší teplota. Jestliže je přibližně známá rychlost koroze materiálu, lze délku testu odhadnout na základě rovnice (10). Tento vztah však neplatí např. v případech pasivity či inhibice.

$$\tau = \frac{5}{v} \quad (10)$$

kde τ je doba testu v [h], v je korozní rychlost v [mm/rok].

Všeobecné zásady pro provádění expozičních metod

Všeobecné zásady pro korozní zkoušky se řídí normou ČSN ISO 11845. Jedná se o zkoušky srovnávací, tzn. v daných zkušebních podmínkách jsou porovnávány určité materiály nebo korozní prostředí. V průběhu zkoušek se zaznamenává stupeň napadení v závislosti na čase. U většiny typů zkoušek je obvyklé stanovit kromě výchozího stavu alespoň tři další časy v průběhu napadení.

Výsledky často vykazují značný rozptyl, a proto norma předepisuje alespoň tři zkušební vzorky a za výslednou hodnotu se považuje průměr z těchto tří měření. Pro dosažení relevantních výsledků je však vhodné použít min. šest zkušebních vzorků.

V případě zkoušení odolnosti vůči atmosférické korozi je snadou napodobit co nejpřesněji podmínky, ve kterých budou materiál a korozní prostředí v praxi používány. Jedná se o tvar vzorku, stav povrchu, mikrostrukturu, koncentraci korozního prostředí, jeho teplota atd.

Naproti tomu, cílem krátkodobých zkoušek je získání použitelných výsledků v co možná nejkratším čase. Krátkodobé zkoušky se provádí např. při zvýšené teplotě nebo koncentraci korozního prostředí. Tyto výsledky proto nelze považovat za přímou informaci o odolnosti materiálů proti korozi v praxi.

Materiál musí být před zkouškou přesně identifikován a označen, tj. chemické složení, metoda výroby, stav povrchu, rozměry, hmotnost atd. Během výroby vzorků nesmí dojít k jejich ovlivnění. Před zkouškou je nutné vzorky dokonale očistit a odmastit. Použití čistících a odmašťovacích prostředků závisí na použitém materiálu, rovněž však nesmí dojít k ovlivnění povrchu materiálu.

Korozní prostředí musí být jednoznačně popsáno, tj. složení, způsob přípravy, stav, a zda jsou použité plyny, roztoky a pevné látky přirozeného původu. U vodných roztoků se má uvádět pH a pokud je to možné i oxidačně redukční potenciál.

Postup zkoušky a následný záznam závisí na typu použité metody. Nejčastěji využívané expoziční metody jsou:

- dlouhodobé atmosférické zkoušky,
- zkouška úplným ponorem,
- zkouška v korozní komoře (často v mlze neutrálního roztoku NaCl),
- zkouška v kondenzační komoře.

Dlouhodobé atmosférické zkoušky

Materiál lze hodnotit v atmosférickém prostředí při dlouhodobých zkouškách, kdy je snahou co nejpřesněji napodobit podmínky, ve kterých bude materiál využíván v praxi. Za dlouhodobé se považují zkoušky, při kterých je doba expozice min. 6 měsíců, lépe však alespoň 3 roky. Kromě atmosférického prostředí lze pro tyto testy využít i vodu, roztoky kyselin, alkálií, solí atd.

Zkušební vzorky pro tuto metodu se připraví ploché a jsou uchyceny v rámečkách z nekorodujících materiálů. Tyto rámečky jsou upevněny do stojanů v nakloněné poloze, aby mohla stékat vlhkost a nezachytila se v kapkách na povrchu vzorku. Sběrné plochy pro expozici vzorků bývají umístěny na různě znečištěných místech např. centrum města, v přírodě atd.

Doba expozice vystavených vzorků se stanoví podle typu materiálu a jeho využití. Tyto časy jsou však velmi dlouhé, volí se v letech.

Naproti tomu u krátkodobých (zrychlených) korozních zkoušek je cílem získat výsledky v co možná nejkratším čase. Proto se jako korozní prostředí volí zvýšená koncentrace stimulační složek, vyšší teplota atd.

Po ukončení zkoušky následuje vyhodnocení dle typu materiálu a především podle požadovaných výstupů (metalografické hodnocení, hmotnostní úbytky a přepočet na korozní rychlost). Na základě těchto testů je možné orientačně stanovit, jakému času expozice odpovídá doba vystavení vzorku při zrychlených zkouškách (např. v neutrální mlze solného roztoku).

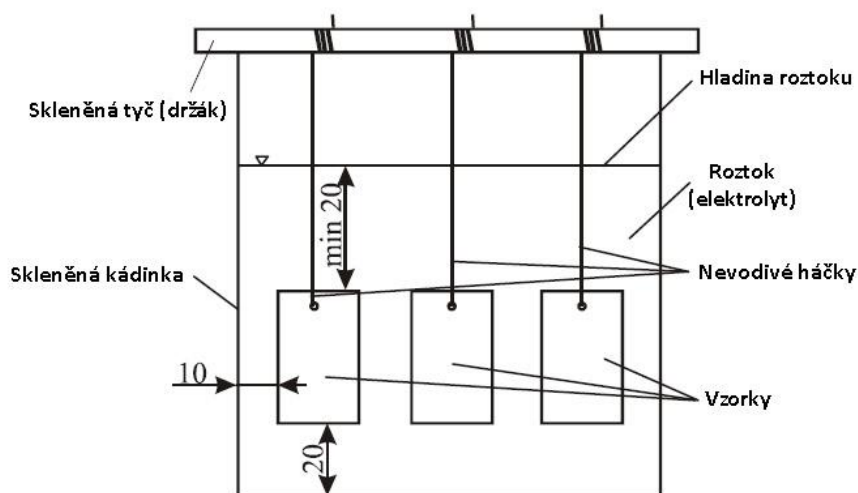
Zkouška úplným ponorem

Zkouška úplným ponorem je jednou z nejjednodušších expozičních metod pro zjišťování korozní odolnosti materiálů v různých prostředích. Přesně definovaný vzorek, s ohledem na možnost stanovení exponované plochy, je ponořen do zkušebního prostředí.

V průběhu testu jsou vzorky zavěšeny na nevodivých materiálech (např. skleněné háčky) tak, aby nedošlo ke vzájemnému ovlivnění korozních procesů. Rovněž musí být dodrženy vzdálenosti mezi vzorky, vzdálenost od dna a okrajů nádoby a hladina roztoku nesmí klesnout níže než 20 mm od vrchních okrajů vzorků (Obr. 13). Do zkušební

nádoby lze současně umístit pouze vzorky jednoho materiálu či jednoho povlaku naneseném na stejném podkladovém materiálu.

Po stanovené době expozice (doporučuje se 4, 8, 16 a 32 dnů) je vzorek odebrán z korozního prostředí, opláchnut nejprve proudem pitné vody, následně destilovanou vodou, a pokud se neodstraní všechny korozní zplodiny, vzorek se osuší a umístí do exsikátoru. Tuhé korozní zplodiny se odstraňují metodami popsány v kapitole 3.2. Hodnocení hmotnostních změn.



Obr. 13. Schematické znázornění umístění vzorků v průběhu ponorové zkoušky

Zkouška v korozní komoře

Zkoušky solnou mlhou v korozní komoře jsou řízeny normou ČSN EN ISO 9227. Tato norma stanovuje přístroje, chemikálie a postup pro následující zkoušky:

- v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného (NSS),
- v mlze okyseleného roztoku chloridu sodného (AASS),
- v mlze okyseleného chloridu sodného a chloridu měďnatého (CASS).

Zkouška solnou mlhou umožňuje kontrolu dodržení srovnatelné úrovně kvality kovových materiálů, a to jak antikorozi ochranou tak bez ní. U povlakovaných materiálů je zkouška vhodná pro rychlé zjištění nespojitostí, pórů a defektů organických i anorganických povrchových úprav. Tyto zkoušky však nejsou určeny pro vzájemné porovnání různých materiálů mezi sebou z hlediska korozní úrovně.

Zkušební zařízení musí mít objem nejméně $0,4 \text{ m}^3$, aby bylo možné zajistit podmínky homogenity a rovnoměrné distribuce solné mlhy. Horní části komory musí být konstruovány tak, aby kapky rozprašovaného roztoku, které kondenzují na jejich povrchu, nestékaly na zkoušené vzorky. Hlavní části korozní komory firmy Angelantoni industrie jsou znázorněny na Obr. 14.

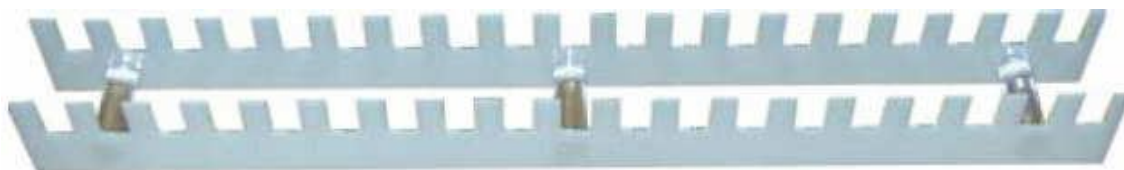
Zkušební roztok chloridu sodného se připravuje rozpuštěním takového množství v destilované nebo deionizované vodě, aby vznikl roztok o koncentraci $50 \text{ g/l} \pm 5 \text{ g/l}$. Hodnota pH připravovaného roztoku měřeného při $25 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ musí být v rozmezí 6,0 až 7,0.

V případě zkoušky v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného (NSS) se pH roztoku upraví tak, aby jeho hodnota roztoku nahromaděného ve zkušební komoře byla v rozmezí 6,5 až 7,2 při teplotě $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.



Obr. 14. Korozní komora Angelantoni DCTC 600 P

Zkušební vzorky musí mít specifikované rozměry a tvar. Ve zkušební komoře musí být vzorky umístěny tak, aby nebyly v přímém směru proudění postřiku z rozprašovače. Úhel, pod kterým je povrch vzorku v komoře vystaven působení mlhy, by měl být co nejbližší 20° ke svislici. Vzorky musí být uspořádány tak, aby nepřišly do styku s vnitřním povrchem komory a aby zkoušené povrchy byly vystaveny volnému proudění mlhy. Na Obr. 15 je znázorněn stojan pro ustavení zkušebních vzorků.



Obr. 15. Stojan na ustavení zkušebních vzorků

Doba trvání zkoušky odpovídá specifikacím pro zkoušený materiál nebo výrobek. Doporučené doby trvání zkoušky jsou 2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 96 h, 168 h, 240 h, 480 h, 720 h a 1000 h. Během předepsané doby zkoušky nesmí být rozprašování přerušeno. Přípouští se krátkodobé otevření komory při rychlé vizuální kontrole zkoušených vzorků bez změny polohy vzorků a při doplňování zásobníku zkušebního roztoku, pokud toto doplňování nelze provádět mimo komoru.

Po uplynutí stanovené doby expozice se vzorky ihned vyjmou ze zkušebního zařízení a odstraní se z nich korozní zplodiny mechanickým a chemickým čištěním podle ČSN ISO 8407. Hmotnostní úbytek způsobený odstraněním korozních zplodin se stanoví zvážení vzorků před i po zkoušce s přesností 0,1 mg.

Zkouška v kondenzační komoře

Zkouška v kondenzační komoře je normalizována dle ČSN 03 8131. Je vhodná k posuzování odolnosti kovových materiálů a ochranných povlaků ve vlhkých, čistých nebo průmyslově znečištěných atmosférách. Touto zkouškou se zjišťuje odolnost proti atmosférické korozi materiálů, výrobků a jejich součástí zejména kovových, nechráněných nebo s povrchovou úpravou.

V kondenzační komoře je vzorek vystaven působení rozhodujících činitelů atmosférické koroze, tj. kondenzaci vodních par za zvýšené teploty, příp. za spolupůsobení znečištění zkušebního prostředí oxidem siřičitým.

Zkušební zařízení není normalizováno, nesmí však být vyrobeno z korodujícího materiálu a nesmí docházet ke skapávání zkondenzované vody ze stěn na vzorky. Hlavními prvky komory jsou ohřívací systém a kontrola teploty, ventilátor a sběrná zařízení. Kondenzační komora od firmy Köhler je na Obr. 16.

Zkušební prostředí je upraveno tak, aby teplota v průběhu zkoušky byla ve zkušebním prostoru $35\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ při 100 % relativní vlhkost vzduchu. Při zkoušce ve vlhké průmyslové atmosféře se do zkušebního prostoru 2x denně vhání oxid siřičitý o koncentraci 0,007 až 0,008 obj. %.

Doba trvání zkoušky se volí z řady: 1, 2, 3, 7, 10, 14, 16, 21, 28 dnů a dále násobky 7 dnů.



Obr. 16. Kondenzační komora firmy Köhler

Zkušební vzorky mohou být v komoře zavěšeny nebo umístěny ve speciálních stojanech z materiálů, které nemohou ovlivnit korozní děj sledovaných vzorků. Vzorky se nesmí dotýkat a zkondenzovaná voda nesmí stékat z jednoho vzorku na druhý.

Vzorky musí být před vložením do komory uloženy nejméně po dobu jedné hodiny v místnosti, kde je umístěna komora při teplotě $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ o relativní vlhkosti vzduchu $65 \pm 5\%$. Pokud je nutné v průběhu zkoušky otevírat zkušební prostor komory, musí být doba otevření co nejkratší.

Po ukončení zkoušky jsou vzorky vyjmuty z prostoru komory, opláchnuty vodou a osušeny a následně probíhá vyhodnocení dle požadovaných výsledků (metalografické hodnocení, hmotnostní úbytky atd.)

3.2. Elektrochemické metody

Elektrochemické metody jsou založené na teorii elektrochemické koroze ve vodivých prostředích. Tyto metody jsou využívány pro zjištění elektrochemických charakteristik v různých prostředích. Na základě těchto výsledků lze predikovat korozní rychlost a typ koroze, ke kterému je materiál náchylný.

Nejčastěji využívané elektrochemické metody:

- potenciodynamické,
- potenciostatické,
- galvanostatické,
- elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)
- metoda polarizačního odporu.

Potenciodynamická zkouška

Metoda, při které se měří závislost proudové hustoty na potenciálu testovaného vzorku vůči referenční elektrodě. Potenciál vzorku je postupně měněn anodickým (příp. katodickým) směrem, tzn. vzorek se postupně chová jako katoda a anoda.

Experimentálně se tato polarizační charakteristika měří tak, že se zjišťuje proudová hustota i v závislosti na vloženém potenciálu E . Vynesením do diagramu i - E (příp. $\log i - E$) se získá potenciodynamická polarizační křivka. Polarizační křivka železa měřená v roztoku s pH 5 při teplotě 25 °C je znázorněna na Obr. 17.

Potenciodynamickou polarizaci lze využít především na vzorcích bez povrchové úpravy v dobře vodivých elektrolytech, kde je zabezpečená dostatečná elektrická vodivost a z ní plynoucí nízké hodnoty polarizačních odporů.

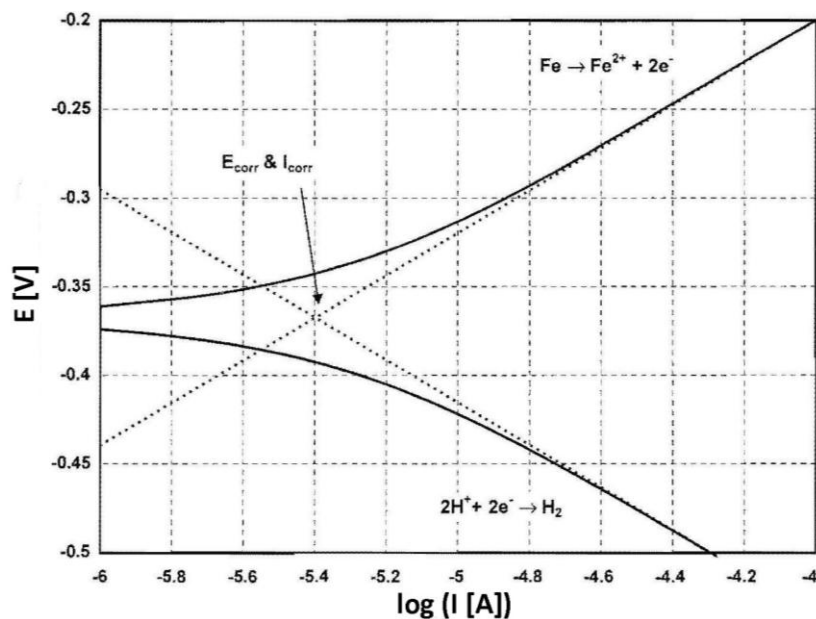
Potenciostatická zkouška

Jedná se o elektrochemickou zkoušku, při níž se měří časová závislost proudové hustoty vůči referenční elektrodě a elektrodový potenciál je udržován na konstantní hodnotě.

Galvanostatická zkouška

Při této metodě se měří potenciál zkoušeného vzorku vůči referenční elektrodě, přičemž je udržována konstantní hodnota proudové hustoty, která vzorek katodicky nebo anodicky polarizuje.

Při nastavení konstantní proudové hustoty se zaznamenává potenciál vzorku a sestrojí se jeho časová závislost. Potenciál se po určitém čase ustálí a tato hodnota určuje velikost polarizace.



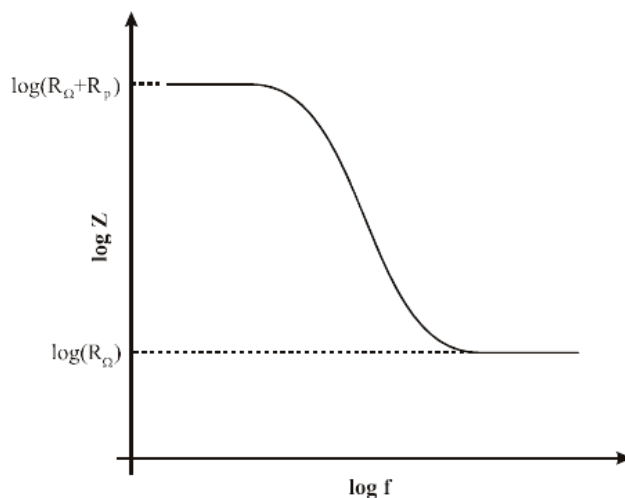
Obr. 17. Polarizační křivka železa

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Metoda EIS na rozdíl od potenciodynamické zkoušky vyhovuje i v případě, že měření probíhá na vzorcích s elektricky nevodivým nátěrem nebo na materiálech, které v testovaném prostředí vytvářejí pasivní vrstvu s velkým polarizačním odporem. Rovněž lze tuto metodu využít v elektrolytech s malou vodivostí.

Při této metodě je do měřicího obvodu přiváděno střídavé napětí, čímž je do měření zapojena frekvence f . Měřena impedance Z , tzn. velikost potenciálu a proudové hustoty a jejich fázový posun.

Výsledkem měření EIS je logaritmická frekvenční charakteristika korozního systému ($\log Z - \log f$). Na Obr. 18 je znázorněna logaritmická frekvenční charakteristika obvodu, který je ekvivalentní jednoduchému koroznímu systému. R_Ω značí odpor elektrolytu a R_p polarizační odpor.



Obr. 18. Logaritmická frekvenční charakteristika

Metoda polarizačního odporu

Dílčí děje elektrochemického korozního procesu – anodická oxidace kovů a katodická redukce složky prostředí probíhají rychlostí podle rovnic (11) a (12):

$$j_K = -j_0 \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta\right] \quad (11)$$

$$j_A = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta\right) \quad (12)$$

kde j_A, j_K jsou anodická, resp. katodická proudová hustota,

j_0 výměnná proudová hustota, charakterizující rychlost dílčího děje,

α koeficient přenosu náboje.

Přitom musí být splněna podmínka elektroneutality:

$$j_K + j_A = 0 \quad (13)$$

Touto podmínkou jsou rychlosti obou dílčích reakcí vzájemně vázány a označují se jako reakce „spřažené“. Potenciál E se samovolně posune na hodnotu, aby se obě rychlosti dílčích dějů vyrovnaly: ustaví se smíšený, tzv. korozní potenciál E_{kor} . Vyjádřením potenciálu E ve formě přepětí η pomocí rovnice $\eta = E - E_r$ a s použitím rovnic (11) a (12) se získá rovnice Butlerova-Volmerova, popisující rychlost elektrodové reakce v závislosti na potenciálu:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T}\right) - \left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \right] \right\} \quad (14)$$

Grafické vyjádření vztahů mezi potenciálem elektrody E a rychlostí reakce, vyjádřené proudovou hustotou j , je tzv. polarizační křivka jako součást korozního diagramu (Obr. 19).

Metoda polarizačního odporu je založena na předpokladu, že střední část výsledné polarizační křivky korozního systému je v nejbližším okolí korozního potenciálu ($\eta = E - E_r = \pm 10$ mV) lineární a protíná pod určitým úhlem osu nulové proudové hustoty (Obr. 20). Směrnice této přímky je charakteristická pro daný korozní systém.

Vztah mezi korozní proudovou hustotou j_{kor} a přepětím η je dán rovnicí Butler-Volmerovou (15) a po její úpravě ji lze vyjádřit ve tvaru (16):

$$j_{kor} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k)} \cdot \left(\frac{dj}{dE} \right)_\eta = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k)} \cdot \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (16)$$

kde j_{kor} je korozní proudová hustota

η přepětí

b_a, b_k konstanty pro daný anodický, katodický děj

$dj/dE = 1/R_p$ vyjadřuje směrnici polarizační křivky v blízkém okolí E_{kor}

Hodnota R_p je tzv. měrný polarizační odpor ($\Omega \cdot m^2$), který lze fyzikálně chápat jako odpor plošné jednotky fázového rozhraní, měřený kolmo na fázové rozhraní. Mezi

celkovým polarizačním odporem fázového rozhraní R a měrným polarizačním odporem je vztah:

$$R \cdot S = R_p \quad (17)$$

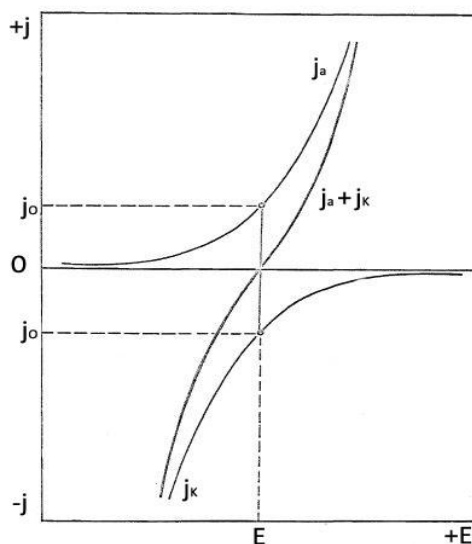
kde S je celková plocha fázového rozhraní.

Protože hodnoty b_a a b_k jsou pro daný korozní systém konstantní a v řadě případů tabelované, je rovnice vztahu mezi hodnotami j_{kor} a R_p uváděna ve zjednodušeném tvaru

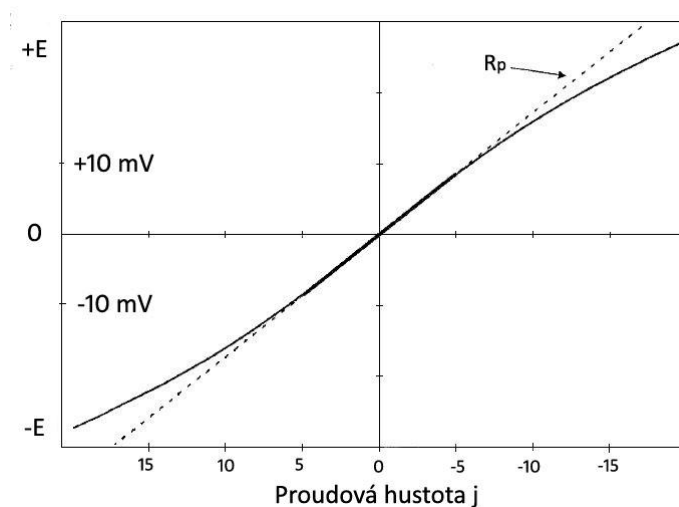
$$j_{kor} = B \cdot \frac{1}{R_p} \quad (18)$$

kde B je konstanta pro korozní systém tvaru

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k)} \quad (19)$$



Obr. 19. Korozní diagram, závislost $j = f(E)$



Obr. 20. Polarizační odpor R_p (směrnice polarizační křivky v oblasti ± 10 mV)

4. METODIKA HODNOCENÍ KOROZNÍHO NAPADENÍ

Pro vyhodnocení korozního testování materiálů v umělých atmosférách lze využít různá kritéria. Podstatné však je zajistit dodržení požadavků na jakost, neboť opakované zkoušky mohou dávat odlišné výsledky způsobené náhodnými nebo systematickými chybami. Postupy pro zabezpečování jakosti zkoušek, zahrnující stanovení a kontrolu agresivity a homogenity prostředí a stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti zkušební metody, popisuje norma ČSN 03 8212. Dále budou popsány nejběžnější způsoby pro vyhodnocení korozních zkoušek.

4.1. Hodnocení vzhledových změn

Povrch, na kterém došlo ke korozi, je vizuálně hodnocen jak s korozními produkty, tak po jejich odstranění. Nerovnoměrné napadení je možno zviditelnit barevnými nebo fluorescenčními látkami či magnetickými prášky. V některých případech lze tímto způsobem určit i kvantitativně rozsah a četnost korozního napadení. Hodnotí se buď prostým okem nebo při zvětšení pod lupou či mikroskopem při malých zvětšeních. Použité hodnoty zvětšení musí být uvedeny v protokolu ze zkoušek.

Hodnocení se provádí po ukončeném testování za stanovené časové období expozice a výsledek se porovnává se stavem povrchu standardního etalonu nevystavenému koroznímu prostředí.

Nejprve se kvalitativně hodnotí, zda došlo ke korozním změnám na povrchu vzorku. Pokud ano lze provádět kvalitativní hodnocení vzhledových změn, tzn. plošný výskyt korozního napadení, který se vyjadřuje v % napadené plochy s vyloučením vlivu hran. Toto hodnocení lze provést např. softwarem pro obrazovou analýzu.

4.2. Hodnocení hmotnostních změn

Tato metoda je využívána pro materiály testované na zkušebních vzorcích. Rychlost koroze je určována z rozdílu hmotnosti před a po expozici. Vzorky se váží s přesností na 1 mg. Citlivost metody vzrůstá s dobou expozice a se vzrůstem poměru povrchu vzorku k jeho hmotnosti. Tímto způsobem se určuje časová závislost koroze.

Před expozicí jsou tvar, velikost i povrch vzorku upraveny tak, aby vyhovovaly účelu a typu zkoušky. Po expozici jsou ze vzorků odstraněny korozní produkty, nejčastěji chemickými postupy, které nenarušují základní kovový materiál.

Postup pro odstranění korozních zplodin

Postupy pro odstranění korozních zplodin z povrchu vzorku se řídí normou ČSN ISO 8407. Cílem je odstranit všechny korozní zplodiny bez podstatného odstranění podkladového kovu. Tento postup umožní přesně stanovit úbytek hmotnosti během expozice v agresivních prostředích.

Doporučuje se začít lehkým mechanickým čištěním pomocí měkkého hustého kartáče pod tekoucí vodou, aby se odstranily málo přilnavé nebo objemné korozní zplodiny. Pokud se neodstraní veškeré korozní zplodiny následuje nečastěji chemické odstranění zbylých produktů korozní reakce.

Chemický postup zahrnuje ponoření vzorku, který prodělal zkoušku, do vybraného roztoku určeného pro odstranění korozních zplodin při minimálním rozpuštění podkladového kovu. Příklady některých postupů pro vybrané materiály jsou uvedeny v Tab. 2.

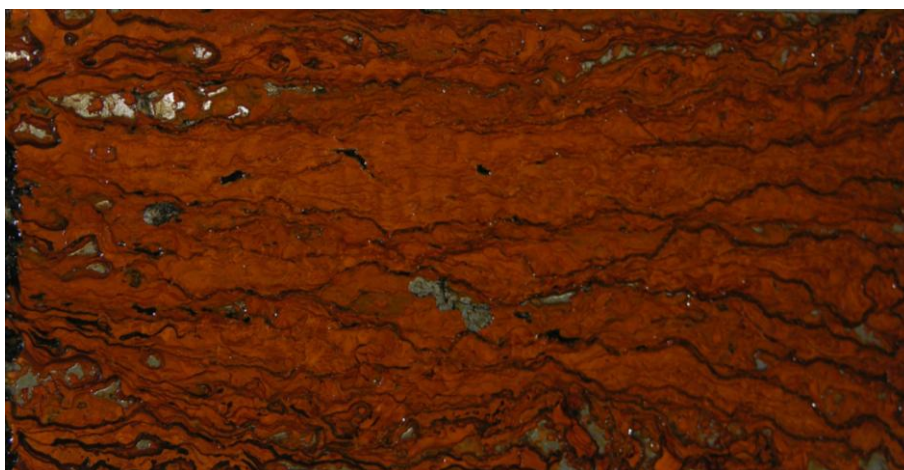
Tab. 2. Chemické čisticí postupy pro odstranění korozních zplodin vybraných materiálů.

Materiál	Chemikálie	Doba	Teplota
Hliník a jeho slitiny	50 ml kyseliny fosforečné (H_3PO_4 , $\rho = 1,69$ g/ml), 20 g oxidu chromového (CrO_3). Doplnit destilovanou vodou na 1000 ml. Kyselina dusičná (HNO_3 , $\rho = 1,42$ g/ml)	5 min až 10 min 5 min až 10 min	80 °C až var 20 °C až 25 °C
Měď a její slitiny	500 ml kyseliny chlorovodíkové (HCl , $\rho = 1,19$ g/ml). Doplnit destilovanou vodou na 1000 ml.	1 min až 3 min	20 °C až 25 °C
Železo a ocel	500 ml kyseliny chlorovodíkové (HCl , $\rho = 1,19$ g/ml), 3,5 g hexamethylentetraminu. Doplnit destilovanou vodou na 1000 ml.	10 min	20 °C až 25 °C
Olovo a jeho slitiny	10 ml kyseliny octové (CH_3COOH). Doplnit destilovanou vodou na 1000 ml.	5 min	Var
Hořčík a jeho slitiny	100 g oxidu chromového (CrO_3), 10 g chromanu stříbrného (Ag_2CrO_4). Doplnit destilovanou vodou na 1000 ml		
Korozivzdorné oceli	100 ml kyseliny dusičné (HNO_3 , $\rho = 1,42$ g/ml). Doplnit destilovanou vodou na 1000 ml. 100 ml kyseliny dusičné (HNO_3 , $\rho = 1,42$ g/ml). 120 ml kyseliny fluorovodíkové (HF , $\rho = 1,155$ g/ml; 47 % až 53 % HF). Doplnit destilovanou vodou na 1000 ml.	20 min 5 min až 20 min	60 °C 20 °C až 25 °C
Zinek a jeho slitiny	150 ml hydroxidu amonného (NH_4OH , $\rho = 0,90$ g/ml). Doplnit destilovanou vodou na 1000 ml. 200 g oxidu chromového (CrO_3). Doplnit destilovanou vodou na 1000 ml	5 min 1 min	20 °C až 25 °C 80 °C

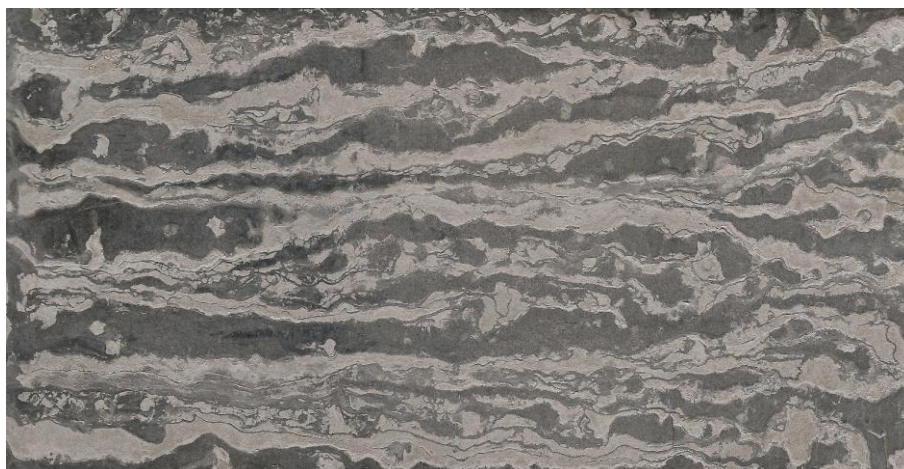
Po odstranění všech korozních zplodin se vzorky důkladně opláchnou destilovanou vodou, ihned opláchnou izopropylalkoholem, vysuší a ponechají před vážením klimatizovat. Příklady vzorků z různých materiálů před korozní zkouškou, po zkoušce s korozními zplodinami a po odstranění korozních zplodin normovanými postupu jsou na Obr. 21 až Obr. 29.



Obr. 21. Uhlíková ocel v základním stavu



Obr. 22. Uhlíková ocel po expozici 48 h v solné mlze 5 % NaCl, včetně korozních produktů



Obr. 23. Uhlíková ocel po expozici 48 h v solné mlze 5 % NaCl, po odstranění korozních produktů



Obr. 24. Hořčíková slitina AZ91 v základním stavu



Obr. 25. Hořčíková slitina AZ91 po expozici 48 h v solné mlze 5 % NaCl, včetně korozních produktů



Obr. 26. Hořčíková slitina AZ91 po expozici 48 h v solné mlze 5 % NaCl, po odstranění korozních produktů



Obr. 27. Hliníková slitina AlCu4Mg1 v základním stavu



Obr. 28. Hliníková slitina AlCu4Mg1 po expozici 480 h v solné mlze 5 % NaCl, včetně korozních produktů



Obr. 29. Hliníková slitina AlCu4Mg1 po expozici 480 h v solné mlze 5 % NaCl, po odstranění korozních produktů

Výpočet hmotnostního úbytku m [g/m²]:

$$m = \frac{10000}{S_{vz}} \cdot \Delta m \quad (20)$$

S_{vz} – exponovaná plocha vzorku [cm²],

Δm – rozdíl hmotnosti vzorku před a po zkoušce [g],

Výpočet korozní rychlosti [mm/rok]:

Určení objem úbytku materiálu V [cm³], platí pro lineární průběh, tzn. neplatí např. pro atmosférickou korozi:

$$V = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (21)$$

ρ – hustota materiálu [g/cm³]

Určení korozní rychlosti v_k [mm/rok]:

$$v_k = \frac{V / S_{vz}}{\tau} \cdot h_r \quad (22)$$

V – objem úbytku materiálu [mm³],

S_{vz} – exponovaná plocha vzorku [mm²],

τ – doba expozice vzorku [h],

h_r – počet hodin v roce (8760).

4.3. Metalografické hodnocení

Metalografické hodnocení se řídí platnou normou ČSN 03 8137. Jedná se hodnocení vizuálního charakteru, užívaný k určení typu, tvaru, rozmístění a hloubky korozního napadení na exponovaných zkušebních vzorcích nebo vzorcích odebraných z částí provozního zařízení.

Hodnocení je prováděno na metalografických výbrusech připravených běžnými metodami tak, aby během přípravy nedošlo ke změně charakteru a rozměru korozního napadení. Metalografický výbrus se vyhodnocuje před naleptáním a po naleptání. Leptáním se projeví souvislost mezi korozním napadením a strukturou materiálu.

Metalografické výbrusy se hodnotí na světelném mikroskopu při doporučeném 50, 100, 200, 500 a 1000 násobném zvětšení. Tvar korozního napadení a druh koroze se vyhodnocuje na základě porovnávání s odpovídajícími schématy uvedenými v příloze normy ČSN 03 8137. Příklady schémat jsou uvedeny v kapitole 2.5 Druhy korozního napadení.

Popsaná metoda je vhodná pro kvalitativní a kvantitativní hodnocení nerovnoměrné koroze a kvality povlaků. Při vyhodnocování ochranných povlaků se druh koroze povlaku a podkladového kovu stanoví odděleně.

Hloubka korozního napadení se měří mikroskopicky na metalografickém výbrusu okulárovým měřítkem nebo pomocí softwaru pro obrazovou analýzu. Hloubku napadení lze určit z rozdílu tloušťky kovu ve zkorodovaném a nezkorodovaném místě, nebo lze změřit hloubku napadení od původního nebo málo napadeného povrchu.

5. OTÁZKY A ÚKOLY

- Definujte pojem koroze materiálu.
- Vysvětlete pojmy chemická a elektrochemická koroze materiálu.
- Popište základní jevové formy výsledku korozního procesu.
- Popište rozdíl mezi bodovou a důlkovou korozí.
- Nakreslete schéma mezikrystalové koroze.
- Jaká je základní termodynamická podmínka, aby mohl probíhat samovolný korozní proces?
- Co vyjadřují Pourbaixovy diagramy?
- V jakých prostředích může koroze probíhat?
- Popište elektrochemickou korozi.
- Kdy dochází ke vzniku korozní únavy?
- Jaké je základní rozdělení metod zkoušení koroze?
- Vyjmenujte nejčastější expoziční metody zkoušení koroze.
- Vyjmenujte elektrochemické metody zkoušení koroze.
- Popište postup při hodnocení vzhledových změn korozního napadení.
- Vypočítejte hmotnostní úbytek v $[g/m^2]$ vzorků z uhlíkové oceli o velikosti 70x150x1 mm, po expozici 48 hodin v solné mlze neutrálního 5 % roztoku NaCl.

Číslo vzorku	$m_1[g]$	$m_2 [g]$
1	79,3631	78,6072
2	79,2804	78,4358
3	79,7204	78,9393
4	78,2043	77,4316

- Vypočítejte rychlost koroze v $[mm/rok]$ hliníkové slitiny. Vzorky o velikosti 100x150x1 mm byly vystaveny působení solné mlhy po dobu 48, 96, 240, 480, 720 a 1000 hodin. Získané hodnoty vynesete do grafu.

Číslo vzorku	Doba expozice [h]	$m_1[g]$	$m_2 [g]$
1	48	30,1298	30,1191
2	96	30,4284	30,4048
3	240	30,5165	30,4877
4	480	30,1576	30,1178
5	720	30,4110	30,3611
6	1000	30,1117	30,0598

6. LITERATURA

6.1. Použitá literatura

- [1] FONTANA, M.G.: *Corrosion engineering*. B.J. Clark. 1967 rev. 2nd ed. United States: McGraw-Hill, 1978, 455 pp.
- [2] AVEDESIAN, M., BAKER, H.: *ASM Speciality Handbook – Magnesium and magnesium alloys*. ASM International Ohio, USA, 1999. pp. 314. ISBN 0-87170-138-3.
- [3] ASM Handbook: *Alloy Phase Diagrams*. Vol. 3, ASM International, 1992. ISBN 0-87170-381-5.
- [4] CALLISTER, W.D. Jr.: *Materials Science and Engineering*. An Introduction. 6th ed. New York: John Wiley and Sons, 2003, ISBN 0-471-13576-3.
- [5] TULKA, J., RŮŽIČKA, M.: *Koroze a stárnutí materiálů*. 1. vyd. Brno: Vojenská akademie, 1986, 85 s.
- [6] BARTONÍČEK, R. a kol.: *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1966. 720 s.
- [7] HRUBÝ, V.; TULKA, J.: *Koroze a ochrana materiálů*. Brno: Vojenská akademie Brno, 1997. 140 s.
- [8] HADZIMA, B., LIPTÁKOVÁ, T.: *Základy elektrochemickej korózie kovov*, Žilina, Žilinská univerzita, 2008, ISBN 978-80-8070-876-4.
- [9] ČERNÝ, M. a kol.: *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. 264 s. DT 620.193:669.018.
- [10] GRÖBNER, P.: *Koroze ocelí a litin v plynném prostředí za vysokých teplot*. Praha: SNTL, 1964. 224 s. DT 620.193.01.
- [11] KREIBICH, V.: *Teorie a technologie povrchových úprav*, Praha ČVUT, 1996. ISBN 80-01 01472-X.
- [12] THOMPSON, D.H.: *General test and principles. Handbook on Corrosion testing and evaluation*. John Wiley and Son Inc., New York, 1971, pp. 115.
- [13] GHALI, E.: *Corrosion resistance of Aluminium and Magnesium Alloy*. 1st ed. USA: Wiley. 2010. 719 pp. ISBN 978-0-471-71576-4.
- [14] TULKA, J.: *Povrchové úpravy materiálů*, Brno, 2005, VUT v Brně, Fakulta chemická, 134 s.
- [15] HRUBÝ, V., TULKA, J., KADLEC, J.: *Povrchové technologie*. 1. vyd. Brno: Vojenská akademie, 1995, 120 s.
- [16] KRAUS, V.: *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2000, 218 s. ISBN 80-7082-668-1.

6.2. Normy

- [1] ČSN 03 8137: *Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky: Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: Český normalizační institut, 1990.
- [2] ASM Handbook: *Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection*. Vol. 13, ASM International, 2003. ISBN: 0-87170-705-5.
- [3] ČSN ISO 11845: *Koroze kovů a slitin – Všeobecné zásady pro korozní zkoušky*. Praha: Český normalizační institut, 1997.
- [4] ČSN 03 8212: *Zabezpečování jakosti korozních zkoušek v umělých atmosférách*. Praha: Český normalizační institut, 1994.
- [5] ČSN 03 8135: *Kovy, slitiny a kovové povlaky. Korozní zkoušky v kapalinách a parách. Všeobecné požadavky*. Praha: Český normalizační institut, 1990.
- [6] ČSN 03 8131: *Korozní zkouška v kondenzační komoře*. Praha: Český normalizační institut, 1973.
- [7] ČSN EN ISO 9227: *Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [8] ČSN ISO 8407: *Koroze kovů a slitin. Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. Praha: Český normalizační institut, 1995.
- [9] ČSN 03 8137: *Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: Český normalizační institut, 1990.
- [10] ASM Handbook: *Materials Selection and Design – Design for Oxidation Resistance*. Vol. 20, ASM International, 1997. ISBN 0-87170-386-6.
- [11] ASM Handbook: *Surface Engineering*. Vol. 5, ASM International, 1994. ISBN 0-87170-377-7.