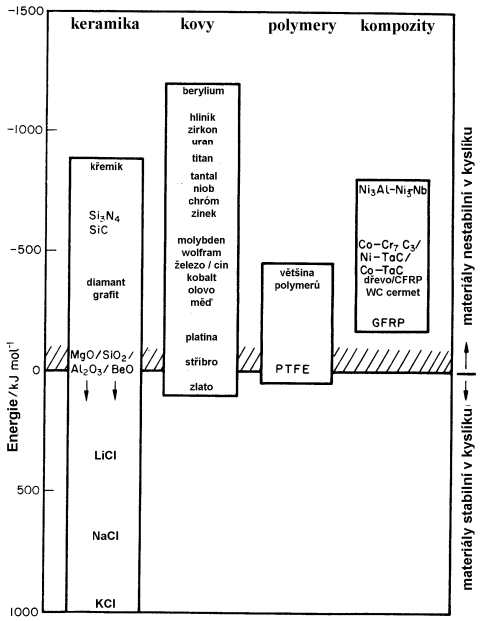
Oxidace materiálů

Úvod

V příhodě ze života, která se týkala superslitin jsme hovořili o požadavku odolnosti tohoto materiálu vůči korozi v plynech za vysokých teplot a také vůči oxidaci. Lopatky turbin oxidují během provozu a reagují s H_2S, SO_2 a dalšími produkty hoření. Přílišná koroze tohoto druhu je samozřejmě nežádoucí u těchto součástí, které jsou namáhány vysokým napětím. Které materiály dobře odolávají oxidaci a jak může být odolnost vůči oxidaci zvýšena?

Zemská atmosféra je oxidační. Můžeme získat určitou představu o odolnosti vůči oxidaci, když použijeme naše životní prostředí jako laboratoř a budeme hledat materiály, které dobře snáší pobyt v atmosféře. Všude kolem sebe vidíme keramiku; zemská kůra je tvořena především oxidy, silikáty, hlinitany a dalšími sloučeninami kyslíku, které vznikly již dávno, jsou tedy naprosto stabilní. Také soli halogenových kyselin jsou stabilní – NaCl, KCl, NaBr – a jsou v přírodě rozšířeny. Naproti tomu kovy nejsou stabilní. Pouze zlato se nachází v přírodě v „ryzí“ formě protože jako jediný kov je odolné vůči oxidaci při všech teplotách. Všechny ostatní kovy v kontaktu se vzduchem oxidují. Polymery také nejsou stabilní; shoří když je zapálíme, což je vlastně rychlá oxidace. Uhlí a ropa (suroviny pro výrobu polymerů), se vyskytují v přírodě, ale jsou uloženy pod zemí kde nemají kontakt se vzduchem. Několik polymerů, mezi nimi např. PTFE (polymer založený na -CF_2- , polytetrafluóretylén), je poměrně stabilní i při dlouhodobém pobytu při zvýšených teplotách, ale to se jedná spíše o výjimky. Podobně kompozity s polymerovou matricí; např. dřevo není odolné vůči oxidaci za vysokých teplot.



Jak můžeme mnohem precizněji kategorizovat odolnost materiálů vůči oxidaci? Pokud chceme zabránit oxidaci, pak zpravidla povrch kovů pokrýváme vhodnou vrstvou (např. sulfátování , nitridace a pod.).

Obr.1 Energie vzniku oxidů při 273 K[kJ.mol^{-1}kyslíku]

Energie oxidace

Tendence materiálů reagovat s kyslíkem se hodnotí na základě laboratorních testů při nichž měříme energii potřebnou pro reakci

materiál + kyslík + energie = oxid materiálu.

Je-li tato energie kladná, pak materiál je stabilní; v případě záporné hodnoty energie bude docházet k samovolné oxidaci. Sloupcový diagram na obr.1 ukazuje energii oxidace pro čtyři kategorie materiálů – keramiky, kovy, polymery a kompozity; číselné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1

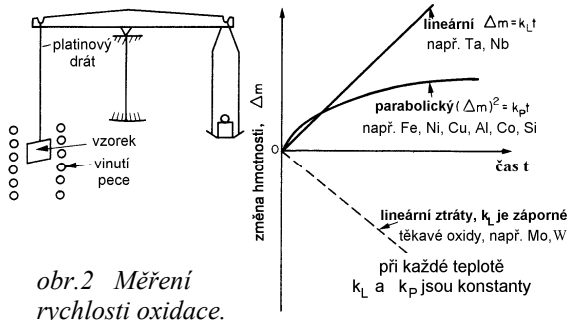
Materiál	Oxid	Energie (kJ.mol^{-1} kyslíku)	Materiál	Oxid	Energie (kJ.mol^{-1}kyslíku)
Berylium	BeO	-1 182	Kobalt	CoO	-422
Hořčík	MgO	-1 162	Dřevo, většina polymerů	(CFRP)	≈ - 400
Hliník	Al_2O_3	- 1 045	Diamant, grafit	CO_2	- 389
Zirkon	ZrO_2	-1 028	Karbid wolframu,	WO_3	
Uran	U_3O_8	≈ - 1 000	cermet (především WC)	$+CO_2$	- 349
Titan	TiO	- 848	Olovo	Pb_3O_4	- 309
Křemík	SiO_2	- 836	Měď	CuO	- 254
Tantal	Ta_2O_5	- 764	GFRP		≈ - 200
Niob	Nb_2O_5	- 757	Platina	PtO_2	≈ - 160
Chrom	Cr_2O_3	- 701	Stříbro	Ag_2O	- 5
Zinek	ZnO	- 636	PTFE		≈ nula
Nitrid křemíku	$3SiO_2$		Zlato	Au_2O_3	+ 80
Si_3N_4	$+ 2N_2$	≈ - 629	soli typu NaCl, LiF atd.		≈ + 400 až + 1 400
Karbid křemíku	SiO_2		Kysličník -		
SiC	$+CO_2$	≈ -580			
Molybden	MoO_2	- 534	hořčíku		
Wolfram	WO_3	- 510	hliníku	vyšší	velké a kladné
Železo	Fe_3O_4	- 508	křemíku	oxidy	
Cín	SnO	- 500	berylia		
Nikl	NiO	- 439			

Rychlosti oxidace

V případě, že používáme v konstrukci materiál náchylný k oxidaci, pak je důležité vědět jak rychle oxidační proces probíhá. Intuitivně si můžeme myslet, že větší energie uvolněná v průběhu oxidace má za následek rychlejší oxidaci. Např. podle této představy bychom očekávali, že hliník bude mnohem rychleji oxidovat ve srovnání se železem, protože uvolněná energie při oxidaci hliníku je skoro 2,5 krát větší než u železa (tab. 1). Ve skutečnosti je to přesně naopak. Proč tomu tak je?

Rozžhavíme-li kousek železa v plameni plynového hořáku, pak vzdušný kyslík reaguje s povrchem železa a postupně dojde k jeho zčernání. Vznikající oxidická vrstva zvětšuje svoji tloušťku nejrychleji na začátku oxidace. Později dochází k postupnému zpomalování růstu vrstvy, protože atomy železa musí nejdříve prodifundovat vrstvou, než se dostanou do styku s kyslíkem. Vhodíme-li rozžhavený kousek železa do misky s vodou, pak dojde vlivem rychlého ochlazení k odloupnutí oxidické vrstvy; kousky vrstvy najdeme na dně misky. Povrch železa je opět kovově lesklý, což svědčí o odloupnutí vrstvy a při vložení železa do hořáku oxidace pokračuje původní rychlostí.

O oxidickém filmu můžeme říci, že působí jako bariéra, jež odděluje od sebe atomy kyslíku a železa a tak snižuje rychlost vytváření oxidů železa. Hliník a řada jiných materiálů vytváří vrstvu oxidické bariéry úplně stejně, ale oxidická bariéra na hliníku je mnohem efektivnější ve srovnání s oxidickou bariérou na železe.



obr.2 Měření rvchlosti oxidace.

Jak se vlastně zjišťuje v praxi rychlost oxidace?

Vzhledem k tomu, že oxidace způsobuje vázání atomů kyslíku na povrchu materiálu, tak hmotnost materiálu zpravidla roste úměrně s množstvím zoxidovaného materiálu. Tento přírůstek hmotnosti, Δm, může být spojitě měřen v závislosti na čase tak, jak je načrtnuto na obr.2. Zpravidla můžeme za vysokých teplot pozorovat dva typy chování materiálu. Prvý typ je lineární oxidace, jež se řídí vztahem:

$$\Delta m = k_L t \,, \qquad (1)$$

kde k_L je kinetická konstanta. Přirozeně, k_L je obvykle kladné. (U několika málo materiálů se oxidy, jakmile vzniknou, odpaří; materiál pak ztrácí na váze a k_L je potom záporné).

Druhý typ chování materiálu při oxidaci je parabolická oxidace, jež se řídí vztahem:

$$(\Delta m)^2 = k_P t \,, \qquad (2)$$

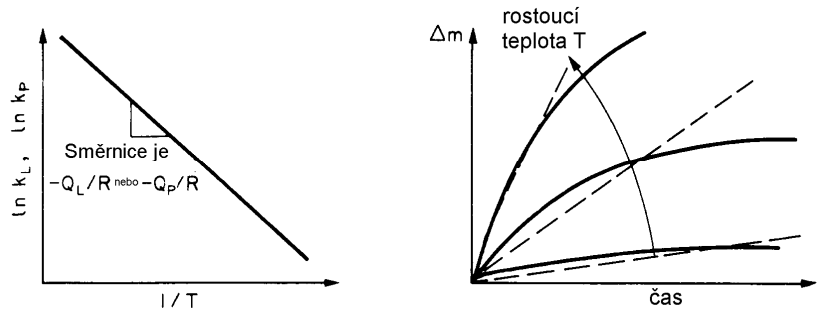
kde k_P je jiná kinetická konstanta, v tomto případě je vždy kladná.

Rychlost oxidace se řídí Arrheniovým vztahem (známe jej z difúze v kovech, creepu plastů a kovů i z teorie tepelně aktivovaných dějů při plastické deformaci), tj. kinetické konstanty k_L a k_P rostou exponenciálně s teplotou.

$$k_L = A_L e^{-Q_L/RT} \quad \text{a} \quad k_L = A_P e^{-Q_P/RT} \,, \qquad (3)$$

kde A_L a A_P, Q_L a Q_P jsou konstanty. Tedy s rostoucí teplotou rychlost oxidace roste exponenciálně (viz obr. 3).

Závěrem si ještě řekněme, že rychlost oxidace roste s rostoucím parciálním tlakem kyslíku, třebaže zřídka kdy jednoduše. Parciální tlak kyslíku v atmosféře plynové turbiny, může být velice rozdílný od parciálního tlaku kyslíku ve vzduchu a právě tato skutečnost je důležitá pro provedení oxidační zkoušky součásti za vysokých teplot.



Obr.3 Rychlost oxidace závisí na teplotě podle Arrheniova vztahu

Data

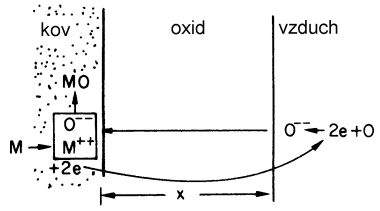
Z pohledu konstruktéra je přirozeně dobré vědět jak mnoho materiálu je nahrazeno oxidy. Uvědomme si, že mechanické vlastnosti oxidů jsou nesrovnatelně horší než mechanické vlastnosti samotného materiálu. I v případě, že oxidická vrstva pevně ulpívá na povrchu materiálu – což v řadě případů není pravda – nosný průřez součásti je redukován. Redukce průřezu součásti může být vypočtena z hodnot Δm.

V tab. 2 jsou uvedeny časy nutné k oxidaci různých materiálů do hloubky 0,1 mm od povrchu vzorku exponovaného při teplotě vzduchu $0{,}7T_M$ (T_M = teplota tavení; což je např.provozní teplota lopatek turbiny). Pro různé materiály se časy liší o několik řádů a ze srovnání s hodnotami v tab. 1 zjistíme, že neexistuje korelace mezi rychlostí oxidace a energií potřebnou pro reakci (podívejme se na dva extrémy: hliník – čas velice dlouhý, energie = - 1045 kJ mol^{-1} ; wolfram – čas velice krátký, energie = - 510 kJ mol^{-1}).

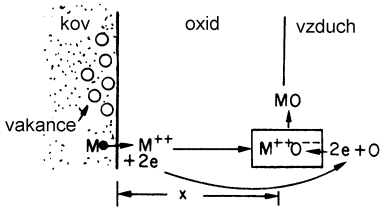
Tab. 2

Materiál	Čas/hodiny	Teplota tání /K	Materiál	Čas/hodiny	Teplota tání /K
Au	nekonečno?	1336	Ni	600	1726
Ag	velmi dlouhý	1234	Cu	25	1356
Al	velmi dlouhý	933	Fe	24	1809
Si_3N_4	velmi dlouhý	2173	Co	7	1765
SiC	velmi dlouhý	3110	Ti	< 6	1943
Sn	velmi dlouhý	505	WC cermet	< 5	1700
Si	2 x 10^6	1683	Ba	<< 0,5	983
Be	10^6	1557	Zr	0,2	2125
Pt	1,8 x 10^5	2042	Ta	velmi krátký	3250
Mg	> 10^5	923	Nb	velmi krátký	2740
Zn	> 10^4	692	U	velmi krátký	1405
Cr	1600	2148	Mo	velmi krátký	2880
Na	> 1000	371	W	velmi krátký	3680
K	> 1000	337			

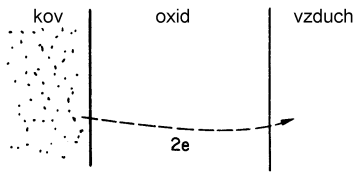
Mikromechanismy oxidace



Případ 1. M^{++} difunduje oxidem velmi pomalu. Oxidická vrstva roste na rozhraní kov-oxid. Příklady: Ti, Zr, U.



Případ 2. O^{--} difunduje oxidem velmi pomalu. Oxidická vrstva roste na rozhraní oxid-vzduch. Vakance vznikají mezi kovem a oxidem. Příklady: Cu, Fe, Cr, Co.



Případ 3. Elektrony se pohybují velmi pomalu. Oxidická vrstva roste (velmi) pomalu na rozhraní kov-oxid nebo oxid- vzduch a to v závislosti na tom, zda M^{++} difunduje rychleji než O^{--}nebo ne. Příklad Al

Obr. 4 Růst oxidační vrstvy za podmínek parabolického zákona růstu.

Na obr. 4 je ilustrace mechanismu parabolické oxidace. Reakce

$$M + \tfrac{1}{2}O_2 = MO,$$

kde M je materiál, který oxiduje a O je kyslík; (obecně tento vztah můžeme psát $aM + \frac{b}{2}O_2 \rightarrow M_aO_b$) ve skutečnosti probíhá ve dvou krocích. Nejprve M vytvoří iont, uvolněním elektronů, *e*:

$$M \rightarrow M^{++} + 2e^{-}.$$

Tyto elektrony jsou pak absorbovány kyslíkem a vznikne kyslíkový iont:

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2e^{-} \rightarrow O^{--}.$$

Buďto M^{++} a dva elektrony *e* difundují ven přes vrstvu a setkají se s O^{--} na vnějším povrchu, nebo kyslík difunduje dovnitř (přesněji kyslíkový iont) a setká se s M^{++} na vnitřním povrchu. Koncentrační gradient kyslíku je jednoduše koncentrace plynu *c*, dělená tloušťkou vrstvy *x*; a rychlost růstu vrstvy *dx/dt* je zpravidla úměrná toku atomů difundujících přes vrstvu. Tedy platí zde jistá analogie Fickovu zákonu

$$\frac{dx}{dt} \propto D\frac{c}{x}$$

kde *D* je koeficient difuze kyslíku v materiálu vrstvy. Integrací podle času dostáváme

$$x^2 = k_P t \quad , \tag{4}$$

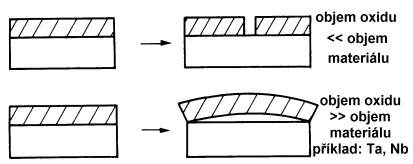
kde

$$k_P \propto cD_o e^{-\frac{Q}{RT}}. \tag{5}$$

Rov. (4). která vyjadřuje zákon růstu má přesně stejný tvar jako rov (2) a kinetická konstanta k_p je analogicky dána vztahem (3) (Nemá však stejnou číselnou hodnotu, protože rovnice (5) popisuje přírůstek tloušťky a ne přírůstek hmoty). Tento poznatek nám dovoluje vysvětlit proč některé vrstvy tvoří lepší ochranu materiálu než vrstvy jiné; lepší ochranu poskytují vrstvy, které mají nízký koeficient difuse – a tedy vysoký bod tavení. To je jedna z příčin proč Al_2O_3 chrání hliník, Cr_2O_3 chrání chrom a SiO_2 chrání křemík tak dobře proti oxidaci. Zatím Cu_2O a nebo FeO (které mají nižší bod tání) poskytují horší ochranu proti oxidaci. Existuje zde

ještě další příčina: elektrony musí procházet přes vrstvu a tato vrstva je elektrickým isolátorem (elektrický odpor Al_2O_3 je 10^9 krát větší než FeO).

Náš jednoduchý model oxidického filmu vysvětlil většinu z experimentálních pozorování, nevysvětluje však lineární zákon změny hmotnosti. Jak může materiál při oxidaci např. ztrácet hmotnost lineárně - viz obr. 2. Některé oxidy (např. MoO_3, WO_3) jsou velice těkavé. Během oxidace Mo a W při vysokých teplotách se vznikající oxidy odpaří hned jak vzniknou a tedy nevytváří bariéru proti další oxidaci. Proto v tomto případě rychlost oxidace nezávisí na čase; materiál ztrácí na hmotnosti, protože se ztrácí oxidy. Toto chování vysvětluje údaje v tab. 2 u materiálů, kam patří např. Mo a W.



Obr. 5. Praskání oxidického filmu, které vede k lineárnímu zákonu růstu.

Vysvětlení lineární závislosti hmotnostního přírůstku v závislosti na čase je mnohem komplexnější. Rychlost oxidace (tj. rychlost růstu tloušťky oxidického filmu) i sklon oxidického filmu bránit další oxidaci jsou ve vztahu k relativním objemům oxidu a kovu. Poměr těchto oxidů, označovaný jako Pillingův – Bedworthův poměr, je dán vztahem P – B poměr = $\frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O}$, kde A_O je molekulová váha oxidu, A_M je atomová váha kovu a ρ_M, ρ_A jsou hustoty oxidu a kovu. (Pro jiné než dvojmocné kovy platí P-B poměr = $= \frac{A_O \rho_M}{a A_M \rho_O}$, kde *a* souvisí s valencí kovu). Kovy, které mají P-B poměr menší než 1 dochází k praskání oxidického filmu a film nemá ochranný účinek, protože nepokrývá povrch kovu (obr. 5 nahoře, jedná se např. o Li, Na, K). Je-li poměr větší než jedna dochází ke vzniku tlakových pnutí v oxidické vrstvě. Pro poměr větší než 2 – 3 se oxidická vrstva odlupuje (obr. 5 dole). V obou těchto případech je zákon růstu lineární.

Dalšími faktory, vedle P-B poměru, které ovlivňují kvalitu s jakou chrání oxidický film kov před další oxidací jsou – *stupeň adheze* (přilnavosti) mezi filmem a kovem, *srovnatelné koeficienty teplotní roztažnosti* oxidu a kovu; pro oxidy je výhodný vysoký bod tavení a dobrá plasticita za zvýšených teplot. Pro ochranu materiálu tedy potřebujeme vrstvičku, která je buďto dostatečně tenká a neštípe se (podobně jako kůra jedle), nebo dostatečně velká a scvrkává se (jako kůže nosorožce). Tehdy a pouze tehdy dojde k ochraně materiálu a tedy kinetika koroze bude parabolická.

Příklady ze života - oxidace

Úvod

V této kapitole se nejprve zmíníme o důležité skupině ocelí, které byly vyvinuty za účelem odolávat korozi; korozivzdorné oceli. Pak přejdeme na komplikovanější problém; jak ochránit lopatky moderních turbin proti oxidaci. Základní princip řešení v obou případech je vytvoření povlaku ze stabilní keramiky na oceli nebo lopatce – zpravidla se jedná o Cr_2O_3 nebo Al_2O_3. Ale cesty jak toto udělat jsou velmi rozdílné. Nyní si tedy budeme povídat jak o tom, jak úspěšně vytvořit na materiálu keramický film, který se sám opraví, když je poškozen.

1 - vývoj antikorozních ocelí

Nízkouhlíková ocel je vynikajícím konstrukčním materiálem – je levná, snadno se tvaruje a má dobré mechanické vlastnosti. Špatné je, že při nízkých teplotách koroduje a při vysokých rychle oxiduje. Pro výrobu řady zařízení od kuchyňského dřezu přes chemický reaktor až po trubky předehřívače se požadují oceli odolné vůči korozi. Odpovědí na tento požadavek byl vývoj jak antikorozních litin, tak i ocelí.

Nelegovaná ocel vystavená působení teplého vzduchu oxiduje a vzniká FeO (příp. vyšší oxidy). Jestliže některý z prvků uvedený v horní části tabulky 1 (který má velkou energii oxidace) přidáme do oceli jako legující prvek, pak dochází přednostně k oxidaci tohoto prvku a vzniká jeho oxidická vrstva na povrchu. Má li tato vrstva ochrannou schopnost jako např. Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 nebo BeO pak se zastaví její růst a povrch oceli je chráněn vůči další oxidaci.

Nyní uvažujme o množství tohoto legujícího prvku, které je potřebné k vytvoření vhodné ochrany. Nejlepší je chrom, 18 % Cr v oceli vytváří velice dobrou ochrannou vrstvu, např. rychlost oxidace takto legované oceli při teplotě 900°C se sníží ve srovnání s nelegovanou ocelí asi 100 krát.

Tenká vrstva Al_2O_3 nebo SiO_2 vznikne spíše než FeO (tab. 1) a vytváří ochranný film (tab. 2). Tedy 5% Al rozpuštěných v oceli snižuje rychlost oxidace 30 krát a 5% Si asi 20 krát. Stejný princip se používá při vývoji i jiných materiálů odolných oxidaci. V další příhodě ze života materiálového inženýra bude diskuse o niklu a kobaltu, které jsou legovány podobným způsobem. Podobně je to s mědí; protože v mědi nejde rozpustit dostatečné množství chrómu pro vytvoření povlaku Cr_2O_3, tak se používá hliník, který spolu s mědí vytváří korozivzdorné slitiny někdy nazývané „hliníkové bronzi“. Dokonce stříbro může být chráněno vůči ztrátě lesku (reakce se síru) a to vytvořením slitiny s hliníkem nebo křemíkem – a to právě ochranným filmem z Al_2O_3 nebo SiO_2. Archeologové věří, že sloup v Dillí (16 metrů vysoký sloup vážící 17 tun z doby asi 600 let př. Kr.)

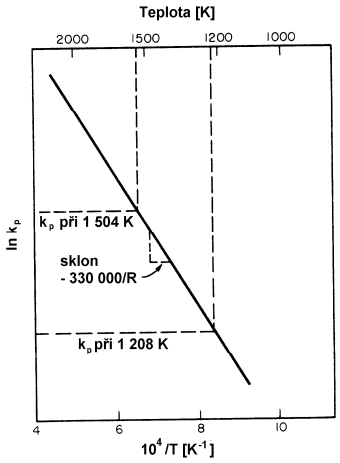
nazývaný „ Kutub“ – zdobený sloup z litiny, který zde stojí dodnes nezkorodovaný, je zachovalý proto, že litina obsahuje 6% křemíku.
Keramiky samy o sobě jsou někdy chráněny také tímto způsobem. Karbid křemíku SiC, nitrid křemíku Si_3N_4 obě keramiky mají velkou zápornou energii oxidace (což znamená, že oxidují snadno). V okamžiku kdy dojde k oxidaci křemík se mění na SiO_2 , jež vytvoří souvislý film bránící další oxidaci.
Tato ochrana proti oxidaci legováním má jednu velkou výhodu ve srovnáním s ochranou materiálu různými povlaky (pochromování, pozlacení); dojde k samo-obnovení povlaku v případě jeho poškození. Jestliže ochranný film je poškrábán nebo sedřen pak na povrchu očištěného kovu se vytvoří nový film kysličníku chromu (nebo hliníku, nebo křemíku) a tak je opraven poškozený film.

2 – ochrana lopatek turbin

Jak jsme si povídali v souvislosti s mezním stavem creepu, v současné době používané materiály na výrobu lopatek turbin motorů tryskových letadel obsahují především nikl a řadu dalších prvků přidávaných hlavně pro zlepšení odolnosti materiálu vůči creepu. S nástupem lopatek vyráběných technologií „usměrněné krystalizace“ se používají slitiny, které pracují za teplot kolem 950°C, což je blízko 0,7 T_M niklu (teplota tavení 1 208 K = 935°C). Nahlédnutím do tab. 2 zjistíme, že při této teplotě niklová součást zoxiduje do hloubky 0,1 mm od povrchu po 600 hodinách. Uvažme, že tloušťka kovu mezi vnějším povrchem lopatky a vnitřním chladícím kanálkem je asi 1 mm, tedy po 600 provozních hodinách ztrácí lopatka asi 10% z nosného průřezu. To představuje poměrně velkou ztrátu. Výměna sady lopatek turbiny je velice drahá (cena 33 000 dolarů) a proto je třeba zajistit, aby lopatky vydržely alespoň 5 000 provozních hodin. Při oxidaci niklu s parabolickou kinetikou (rov. 2) můžeme z výše uvedených dat odhadnout hloubku oxidace x_2 po čase t_2 (5000 hod):

$$\frac{x_2}{x_1} = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^{1/2} \quad \text{dostáváme} \quad x_2 = 0{,}1\left(\frac{5000}{600}\right)^{1/2} = 0{,}29 \text{ mm.}$$

Samozřejmě takovýto úbytek je nepřípustný, ale jak jej vyloučit?
Řekli jsme si (viz povídka Superslitiny), že slitiny používané na lopatky turbin obsahují vedle niklu i poměrně velké množství chrómu (do 20% Cr) rozpuštěného v tuhém roztoku v niklové matrici. Když opět nahlédneme do tabulky energií uvolněných při vzniku oxidů (tab.1) vidíme – při vzniku Cr_2O_3 se uvolní mnohem víc energie (701 kJmol^{-1}) než při vzniku NiO (439 kJmol^{-1}). To znamená, že vznik Cr_2O_3 na povrchu slitiny bude preferován před vznikem NiO. Preference je tím větší, čím více chrómu slitina obsahuje. Při obsahu chrómu 20% se na povrchu vytváří dostatečné množství Cr_2O_3 skoro jako by materiál byl čistý chrom.
Předpokládejme na chvíli, že materiál je čistý chrom. V tab. 2 je uvedeno, že Cr má ztrátu 0,1 mm po 1600 provozních hodinách při teplotě $0{,}7T_M$. Ovšem zapomněli jsme na jednu věc. $0{,}7T_M$ pro Cr je 1504 K (1231°C), kdežto pro Ni je 1208 K (935°C). Potřebujeme zjistit jak bude působit Cr_2O_3 jako bariéra proti oxidaci při teplotě 1208 K a ne při 1504 K (obr.6). Oxidace chrómu má parabolickou kinetiku o aktivační energii 330 kJmol^{-1}. Poměr časů nutných k oxidaci vrstvy do hloubky 0,1 mm podle rov. 3 je



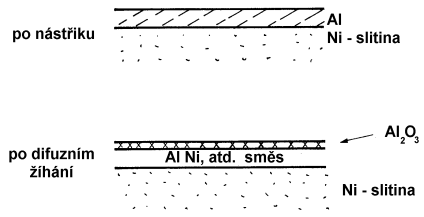
Obr. 6 Způsob jakým se mění k_P v závislosti na teplotě

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{exp\left\{-\left(Q/RT_1\right)\right\}}{exp\left\{-\left(Q/RT_2\right)\right\}} = 0{,}65x10^3$$ a tedy čas při teplotě 1208 K je

$t_2 = 0{,}65.10^3 \cdot 1600$ h = 1,04.10^{6}hodin.

Jak jsme si již pověděli, slitina obsahuje pouze 20 % chrómu, a tedy se pravděpodobně chová jenom zčásti jako by byla pokryta kysličníkem Cr_2O_3. Experimentálně bylo zjištěno že přítomnost 20 % Cr ve slitině zvýší při dané teplotě dobu potřebnou ke ztrátě kovu do hloubky 0,1 mm pouze 10 krát. Tedy tato doba je 600 x 10 hodin, což je mnohem méně než 10^6 hodin.
Zjištěný rozdíl je opravdu velice velký. Ono je to tak. Vždy, když uvažujeme slitinu spíš než čistý kov, pak vrstva oxidů – jakékoliv povahy (NiO, Cr_2O_3 atd.) – bude obsahovat i jiné prvky. Některé z nich budou, buďto značně zvyšovat difúzní koeficient kyslíku ve vrstvě, nebo měnit elektrický odpor vrstvy, obojí má za následek zvýšení rychlosti oxidace ve srovnání s nekontaminovanou vrstvou. Proto je potřeba být velice opatrný při používání hodnot vyjadřujících chování vrstev zjištěných na čistém kovu pro slitinu. V tomto případě je skoro vždy nutné pracovat s experimentálně zjištěnými hodnotami pro danou slitinu.
Ztráta materiálu do hloubky 0,1 mm za 6 000 provozních hodin u 20 % Cr slitiny při teplotě 935°C, což je lepší, než v případě čistého niklu, ale vylepšení pro náš účel není dostatečné. Špatné však je, že pro slitiny s dobrými creepovými vlastnostmi je nezbytné, aby obsah Cr byl menší než 10%, což má za následek zhoršení vlastností

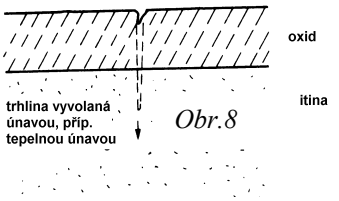
ochranné oxidické vrstvy. Zpravidla se tento problém řeší vytvořením povlaku na povrchu lopatky, který má chránit materiál vůči oxidaci (obr. 7). Příprava povlaku spočívá v nastříkání kapiček roztaveného hliníku na povrch lopatky tak, že se vytvoří vrstva o tloušťce několika mikronů. Následné ohřátí lopatky v peci umožní difusi hliníku do povrchu Ni slitiny a část hliníku vytvoří sloučeninu AlNi (- což je poměrně dobrá bariéra vůči oxidaci Ni), zatímco zbytek hliníku oxiduje na Al_2O_3 (- což je, jak víme z dat v tab. 2 – dobrá bariéra vůči oxidaci za vyšších teplot). Vedlejší zlepšení přináší skutečnost, že relativně silná vrstva AlNi je špatným vodičem tepla. Vrstva pomáhá isolovat kov chlazené lopatky od velmi teplého plynu a tím také přispívá k možnosti zvýšení pracovní teploty.



Obr. 7 Ochrana lopatky turbiny hliníkovým nástřikem.

V současné době existují i jiné technologie povlakování, které se obtížněji aplikují, ale dávají lepší výsledky. Sloučenina AlNi je velice křehká a proto je zde velké riziko, že při odštípnutí vrstvy dojde k povrchovému poškození lopatky oxidací. Existuje technologie vytvoření vrstvy ze slitiny Ni-Cr-Al difusním spojem na povrchu lopatky (nastříkání prášku, nebo nalisování tenké folie a následný ohřev). Vznikne tvárný povlak, který má z hlediska ochrany materiálu vůči oxidaci vynikající vlastnosti.

Vliv povlaků na mechanické vlastnosti.



Obr.8

Doposud jsme hovořili o výhodách oxidické vrstvy při snižování rychlosti oxidace kovu. Oxidický film má však i některé nevýhody. Protože oxidy jsou obvykle zcela křehké i při teplotách, se kterými se setkáváme na povrchu lopatek turbin za provozu, může dojít k jejich popraskání. Zvláště kritický je okamžik najíždění turbiny, kdy dochází k ohřevu lopatek. Teplotní gradient a různá teplotní roztažnost vrstvy a slitiny způsobí vznik napětí mezi vrstvou a slitinou. Tím jsou vytvořeny ideální podmínky pro iniciaci trhlin – hovoříme o tepelné únavě. Protože oxidická vrstva poměrně dobře drží na povrchu slitiny, trhliny se poměrně snadno mohou šířit do kovové součásti (Obr.8). Podstatné je to, že právě vlastnosti oxidické vrstvy ovlivňují únavové vlastnosti celé součásti.

Ochrana materiálů, které jsou vyvíjeny pro lopatky turbin.

Jaká je korozní odolnost (odolnost vůči oxidaci) nově vyvíjených materiálů – eutektických usměrněně tuhnutých slitin. Slitiny Typu Ni_3Al-Ni_3Nb ztrácí 0,05 mm kovu ze svého povrchu za 48 hodin při teplotě 1155°C, což je předpokládaná pracovní teplota těchto materiálů. Toto samozřejmě není dobrá ochrana a proto se i u těchto materiálů musí použít ochrana povlakováním. Při nízkých rychlostech oxidace dochází k některým nečekaným jevům – jedná se přednostní napadání jedné z fází s pronikáním podél mezifázové hranice. Samozřejmě tento typ napadení, vznikající v místě porušení povlaku, může snadno vést k únavovému lomu a tak vlastně vzniká další problém při zavádění tohoto nového materiálu do praxe.

Možná jste překvapeni, proč jsme se nezmínili o „těžkotavitelných kovech“ jako je Nb, Ta, Mo, W v kapitole o lopatkách turbin. (o Nb jsme hovořili v povídce „Superslitiny“). Tyto kovy mají velice vysokou teplotu tavení T_M a tedy mají velice dobré creepové vlastnosti.

Nb ..... 2 740 K
Ta ..... 3 250 K
Mo ..... 2 880 K
W ..... 3 680 K
} T_M

Všechny tyto kovy však oxidují velice rychle (viz tab. 2) a jsou prakticky nepoužitelné bez povlaku. Problém s povlakováním těžkotavitelných kovů spočívá v tom, že v případě porušení povlaku (tepelná únava, eroze částicemi nečistot a pod.) dojde ke katastroficky rychlé oxidaci základního kovu a následnému lomu. Tato situace ukazuje na to, že volba materiálu pro daný účel musí být komplexní a ne jednostranná, neboť jednostranně excelentní vlastnost je ku ničemu.

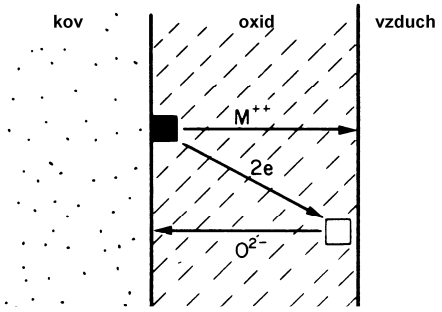
Keramiky SiC a Si_3N_4 nečiní problémy. Ony také oxidují ochotně (tab. 2), ale oxidací vzniká povlak SiO_2, který účinně zabraňuje oxidaci až do teploty 1 300°C. Právě proto, že povlak vzniká oxidací materiálu samotného je v případě poškození povlaku povlak „samo – opravitelný“.

Spojování součástí z některých materiálů – poznámka na závěr

Předchozí povídání by ve vás mohlo vzbudit představu, že vytvoření ochranného oxidického filmu je dobré. Není tak tomu vždy; v případě, že potřebujeme spojit dvě součástky letováním, pak je ochranný oxidický film problémem. Vzpomene si, že je obtížné pájet korozivzdorné oceli; velké potíže u těchto materiálů dělá bodové odporové svařování a difúzní spojování. Ochranný oxidický film vytváří špatný elektrický kontakt. Vedle problémů se svařováním hliníku se hliník moc nehodí jako elektrický vodič, přestože se u nás často používal. Jistě jste se stkali s problémem vyhoření elektrické zásuvky nebo krabice právě vlivem velkého přechodového odporu při kontaktu mezi šroubem a hliníkovým drátem. Další problém s oxidickou hliníkovou vrstvou je při výrobě hliníkových součástí práškovou metalurgií.

Koroze materiálu

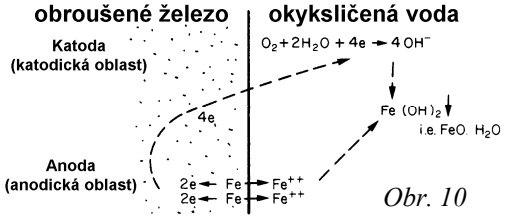
Úvod



Obr.9 Oxidace v suchém prostředí

V předcházejícím výkladu jsme si pověděli, že většina materiálů je nestabilní za přítomnosti kyslíku – má tendenci oxidovat. Zaměříme-li se na ztráty materiálu při vysokých teplotách v suchém prostředí tak víme, že oxidace je řízena difusí iontů nebo průchodem elektronů přes oxidický film vznikající na povrchu materiálu (obr. 9). Difusní proces a tedy i vlastní proces oxidace mají povahu tepelně aktivovaného procesu a proto je rychlost oxidace mnohem větší při vysokých teplotách, ve srovnání s nízkými teplotami. To znamená, že při normální teplotě vzniká na většině kovů tenký oxidický film. Vznik tohoto filmu zabraňuje dalšímu korozním napadení materiálu, způsobuje ztrátu kovového lesku, znesnadňuje různé formy spojování a má také vliv na koeficient tření (při úvahách vzájemného klouzání dvou povrchů – kapitola adheze, abraze z Nauky). Lze tedy konstatovat, že za normální teploty v „suchém“ prostředí jsou ztráty materiálu způsobené oxidací velice malé.

Ve „vlhkém“ prostředí se mechanismus oxidace dramaticky změní. V případě, že obyčejnou ocel vystavíme působení kyslíku a vody při pokojové teplotě dochází k urychlení koroze a ztráty kovu jsou poměrně rychlé. Bez speciální ochrany povrchu materiálu je životnost většiny konstrukcí – od jízdních kol po mosty, od kovových kbelíků po bitevní lodě – velice omezená právě z důvodů existence koroze ve vlhkém prostředí. V učebnicích nauky jsou uváděna čísla ročních nákladů vyjádřená v desítkách milionů dolarů, které musí být vynaloženy na výměnu zkrodovaných součástí, nebo na nátěry rozměrných konstrukcí pro jejich ochranu vůči korozi.



Obr. 10

Proč má voda (vlhkost) tak dramatický vliv na rychlost ztrát materiálu? Jako příklad si ukažme co se stane s kouskem obroušeného železa, když jej ponoříme do okysličené vody (obr.10). Atomy železa vstupují do vodného roztoku jako Fe^{++} a v materiálu zanechávají dva elektrony (anodická reakce). Elektrony putují kovem na místo, kde dochází k „redukci kyslíku“ , což je reakce, při níž se elektrony spotřebovávají (katodická reakce). Vznikají zde OH^- ionty, které se slučují s Fe^{++} a vytváří hydratovaný oxid železa $Fe(OH)_2$ (ve skutečnosti FeO, H_2O); ale místo toho aby tento kysličník vznikal na povrchu železa a tak vytvářel ochranu, často vzniká jako sraženina ve vodě samé. Reakci můžeme popsat chemickou rovnicí:

materiál + kyslík $\rightarrow$ (hydratovaný) kysličník materiálu,

což je prakticky stejné jako při oxidaci v suchém prostředí.

Tedy vznik a rozpouštění Fe^{++} je analogické vzniku a difúzi M^{++} v oxidickém filmu při oxidaci za sucha a vznik skupiny OH^- je velice podobný proces jako redukce kyslíku na povrchu oxidického filmu. Nicméně mnohem výraznější napadení materiálu, které se zjišťuje ve vlhkém prostředí je vyvoláno následujícími skutečnostmi:

a) $Fe(OH)_2$ se buďto vylučuje daleko od korodujícího materiálu, nebo v případě, že se vylučuje na povrchu tak vytváří volný nános jež dává malou nebo žádnou povrchovou ochranu; následkem toho M^{++} a OH^- obvykle pronikají do roztoku a proces probíhá velice rychle;
b) v elektricky vodivých materiálech se elektrony pohybují velice snadno.

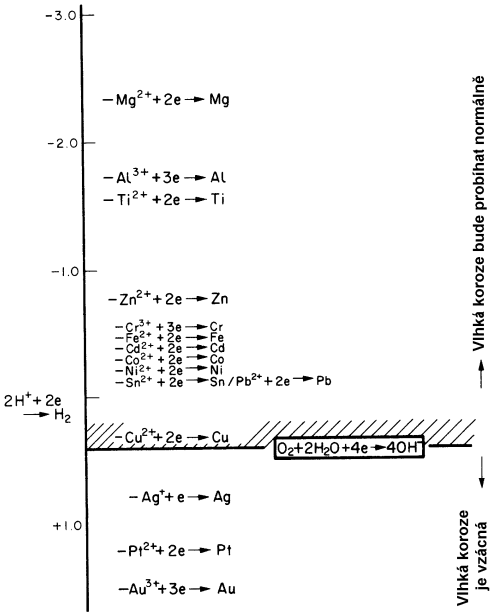
Výsledkem je, že oxidace (rezavění) železa v okysličené vodě probíhá rychlostí , která je milionkrát vyšší než rychlost oxidace v suchém vzduchu. Následkem závažnosti bodu (b) oxidace ve vlhkém prostředí je specifickým problémem kovových materiálů.

Elektrické napětí jako hnací síla oxidace ve vlhkém prostředí.

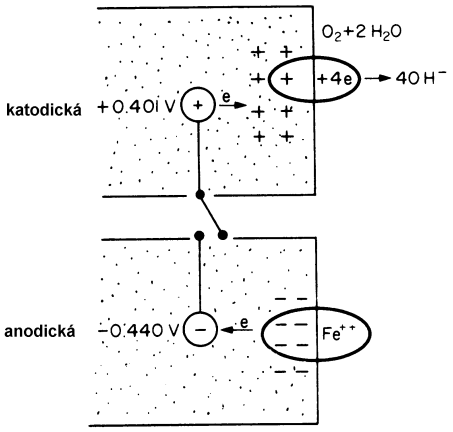
Při suché oxidaci byla mírou náchylnosti materiálu k oxidaci energie potřebná – v jednotkách $kJ.mol^{-1}$ kyslíku O_2 – ke vzniku oxidu z materiálu a kyslíku. Protože oxidace ve vlhkém prostředí vyžaduje tok elektronů ve vodiči, což se snadno měří, proto mírou náchylnosti materiálu k oxidaci v roztoku (ke korozi) se vyjadřuje ve voltech a ne v hodnotách energie.

Obr.11 ukazuje napětí ve voltech, které je právě schopné zastavit oxidaci různých kovů v okysličené vodě. Jak se dalo čekat, informace v obrázku je velice podobná informaci ze sloupcového diagramu na obr. 1 pro energii suché oxidace. Existují zde jisté rozdíly v pořadí jednotlivých kovů, což je způsobeno detailními reakcemi, které probíhají při oxidaci v mokrém a suchém prostředí.

Co tyto volty vlastně znamenají? Předpokládejme na chvíli, že oddělíme oblast katody a anody v kousku železa, jak je tomu na obr. 12. V okolí katody je kyslík redukován na OH^- při absorpci elektronů a proto kov získává kladný náboj. Reakce pokračuje dokud potenciál nedosáhne hodnoty *+0,401 V*. Potom Coulombovské působení mezi kladným nábojem kovu a zápornými OH^- ionty se stává tak velkým, že OH^- jsou taženy zpět k povrchu a přeměňují se zpět na vodu a

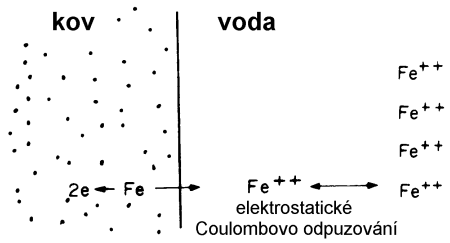


Obr. 11 Napětí oxidace ve vlhkém prostředí



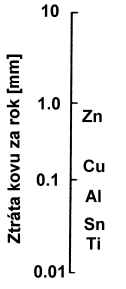
Obr.12 Napětí ovládající oxidaci ve vlhkém prostředí

kyslík; řečeno jinými slovy, dochází k zastavení reakce. V oblasti anody vznikají ionty Fe^{++} zanechávajíc v kovu elektrony, který tak získává záporný náboj. Když potenciál poklesne na hodnotu *– 0,440 V*, tak se reakce zastaví (ze stejné příčiny jako v předchozím případě). V případě, že oblast katody a anody vodivě spojíme, pak rozdíl potenciálů klesá a obě reakce se mohou opět rozběhnout. Diference napětí *0,841 V* představuje hnací potenciál pro oxidickou reakci. Čím je větší, tím je větší i tendence k oxidaci.



Obr.13 Koroze je obtížnější v koncentrovaných roztocích

Při interpretaci napětí je třeba postupovat s jistou opatrností. Používá se konvence, že v odborných příručkách udávané napětí je vždy ve vztahu k určité specifické koncentraci iontů (koncentrace „jednotkové aktivity„). Tyto koncentrace jsou vysoké – způsobují, že kov se těžko při těchto koncentracích rozpouští Obr. 13. Ve zředěných roztocích mohou kovy mnohem snadněji korodovat a tento vliv má tendenci změnit hodnotu napětí o *0,1 V* a pro některé kovy i více. Podstatné je vědět, že daná hodnota napětí je určitým vodítkem při odhadu hnací síly koroze (oxidace ve vlhkém prostředí).



Obr. 14 rychlosti koroze některých kovů v čisté vodě

Měřit změny napětí uvnitř kousku železa není jednoduché a proto se uměle přemístí „reakce redukce kyslíku“ mimo sledovaný kov. Za tím účelem se používá kov, který nepodléhá oxidaci ve vlhkém prostředí (to je nejčastěji platina) a slouží pouze jako katoda pro „reakci redukce kyslíku“.

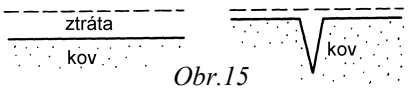
Hodnoty korozního napětí uvedené na obr. 11 nám také poslouží k odhadu co se stane, když dva „rozdílné“ kovy spojíme a dáme do vody. Například spojíme měď se zinkem; zinek má větší korozní napětí než měď. Zinek se tedy stává anodou a je korozně napadán; měď se stává katodou, kde dochází k oxidické reakci a korozně napadena není. Takováto dvojice rozdílných kovů může být nebezpečná; korozní napadení kovu tvořícího anodu je zpravidla velice rychlé, jak si povíme v příhodách ze života.

Rychlosti oxidace ve vlhkém prostředí.

Stejně jako je tomu v případě vztahu energie uvolněné při oxidaci a rychlostí oxidace v suchém prostředí, tak i rychlost oxidace ve vlhkém prostředí nemá jednoznačný vztah k hodnotě korozního napětí. Korozní napětí pouze

říká, že daný kov je náchylný ke korozi. Ukažme si několik příkladů přibližných povrchových ztrát za rok kovů ponořených v čisté vodě – obr. 14. Vidíme, že jsou skoro v obráceném pořadí ve srovnání s hodnotou napětí, které je hnací silou oxidace ve vlhkém prostředí. Např. nízká rychlost oxidace hliníku ve vlhkém prostředí je dána tím, že povrch kovu je chráněn tenkou vrstvou Al_2O_3, která vzniká oxidací v suchém prostředí. Naproti tomu v mořské vodě Al koroduje velice rychle, protože chloridové ionty poškozují ochranný Al_2O_3 film. Vliv „cizích" iontů v prostředí velice výrazně ovlivňuje rychlost koroze. Materiálové údaje uváděné v příručkách dávají proto velice hrubý obrázek o odolnosti vůči korozi kovů a slitin v různém prostředí (v rozmezí od piva po sračky).

Lokální napadení, korozní praskání.

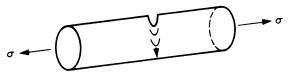


Obr.15

Často zjistíme, že koroze za vlhka napadá kov „selektivně (výběrově)" a to může vyvolat havárii součásti mnohem dříve, než by k ní došlo rovnoměrnou plošnou korozí (obr. 15). Působí-li napětí a koroze současně je situace obzvlášť nebezpečná; vynikající trhliny se šíří rychle nenadále. Obecně rozeznáváme čtyři druhy korozního praskání, které vede k nenadálým lomům. Jsou to:

- *napěťově korozní praskání*

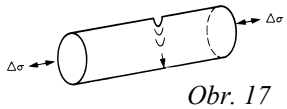
V některých materiálech a prostředích trhliny rostou stabilně při hodnotě faktoru intenzity napětí K_I, která je menší než hodnota K_{IC} (obr. 16), v těchto případech se jako materiálová charakteristika používá veličina K_{ISSC}. To je samozřejmě nebezpečné; konstrukce je v době uvedení do provozu bezpečná a během času se stává nebezpečnou. Jako příklady si uveďme: mosaz v parách čpavku, obyčejná ocel a louh a některé slitiny Al a Ti v mořské (slané) vodě.



obr. 16

- *korozní únava*

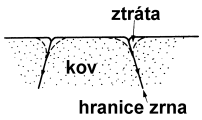
Koroze má u většiny kovů a slitin výrazný vliv na únavové vlastnosti; např. hodnota amplitudy napětí jež odpovídá $N_f = 2.10^7$ cyklů klesne čtyřikrát ve slané vodě v případě běžných ocelí (obr. 17). Rychlost šíření trhliny je větší – často mnohem větší - než součet rychlostí růstu trhliny vlivem koroze a únavy.



Obr. 17

- *mezizrnná (intekrystalická) koroze*

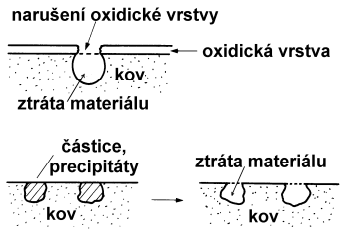
Hranice zrn mají zpravidla jiné korozní vlastnosti než samotná krystalová zrna a může docházet k jejich přednostní korozi; vznikající trhliny se potom mohou šířit mechanismem koroze pod napětím, příp. korozní únavou (obr. 18)



Obr. 18 interkrystalické korozní napadení

- *důlková koroze (pitting)*

K místnímu napadení korozí zpravidla také dochází v místech, kde došlo k narušení oxidického filmu (např. abrazí), rozrušením precipitátů ve slitině samotné (obr. 19).



Obr. 19 důlková koroze

Závěrem si povězme, že k nečekanému porušení korozí dochází v praxi spíše lokalizovaným napadením, a ne rovnoměrnou korozí (která je lépe detekovatelná). ; třebaže existují materiálové databáze zahrnující odolnost materiálů vůči korozi, je pro konkrétní návrh součásti pracující v korozním prostředí posoudit její dobu života do porušení experimentálně. Experiment by měl být proveden v prostředí, keré co nejvěrněji napodobuje provozní prostředí

Příklady ze života materiálového inženýra - koroze ve vlhkém prostředí

Úvod

Nyní se budeme zabývat třemi skutečnými případy koroze. Ochrana ocelového potrubí, volba materiálu na stavbu střechy výrobní haly a volba materiálu pro výrobu výfukového potrubí automobilu.Ve všech třech studiích jde o problém rezavění železa, ale optimální způsob jak vyřešit tento problém je v každém z případů jiný. Někdy je dobré zvolit materiál, který nepodléhá korozi, ale často ekonomická situace tuto změnu nedovolí a pak je nutné hledat cesty jak působení koroze zpomalit, případně ji zastavit.

Příhoda ze života materiálového inženýra 1 – korozní ochrana potrubí uloženého v zemi

Tisíce ocelových potrubí je uloženo v zemi a slouží k dopravě ropy, zemního plynu a dalších podobných produktů na dlouhé vzdálenosti. Zpravidla se koroze stává problémem, když je zemina vlhká (to je velice často)

a tloušťka zeminy nad potrubím není příliš velká (aby měl k potrubí přístup vzdušný kyslík). Za těchto podmínek může začít jednak reakce související s redukcí kyslíku:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$$

a reakce (anodická) způsobující korozi železa

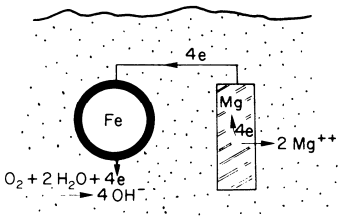
$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$$

což způsobí, že potrubí koroduje. Cena potrubí je nemalá, je uložené pod zemí a proto je těžko přístupné, oprava vyžaduje přerušení dodávky produktu a porušení potrubí, případně únik média, v důsledku nedetekovatelné koroze může mít katastrofické následky. Proto je velice důležité zajistit, aby potrubí nekorodovalo. Jak se tento problém řeší??

Běžný způsob ochrany jsou např. asfaltové povlaky a v poslední době povlaky z polyetylenu. Konce trubek musí zůstat neizolované, protože trubky se svařují – po svaření se provede již na místě zaizolování i svarů. Tato izolace zřídka kdy poskytuje ideální ochranu potrubí – při manipulaci s trubkami často dochází k poškození ochranné vrstvy a nedokonalé obalení svaru také způsobí, že je kov v některých místech vystaven korozi. Jak zabránit, aby nedošlo k lokálnímu napadení potrubí právě těchto místech?

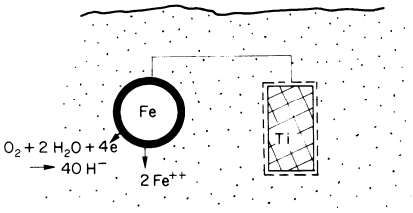
Katodová ochrana (pozn: v angličtině se používá termín sacrificial protection = obětní ochrana)

Spojíme-li vodivě potrubí s kovovou deskou vyrobenou z materiálu, který má ve srovnání se železem mnohem zápornější (elektronegativnější) korozní napětí (obr. 20), pak tato dvojice kovů vytvoří ve vlhkém prostředí elektrický článek. Jak jsme si vyložili v teorii více elektronegativní materiál se stane anodou (rozpouští se) a trubky se stanou katodou (a jsou tedy chráněny).



Z obr. 20 je vidět, že potrubí je chráněno vůči korozi tím, že je vodivě spojeno s deskou z elektronegativního materiálu– s anodou.Vhodným materiálem pro tento účel je deska z hořčíkové slitiny, protože hořčík má velice nízké korozní napětí a tedy nedovolí uvolnění iontů Fe^{++} z oceli. Dalšími kovy jež se používají pro tento účel jsou slitiny hliníku případně zinku.

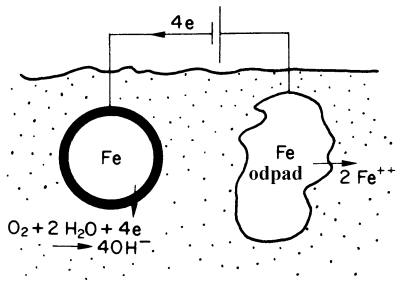
Obr. 20 Katodová ochrana potrubí. Typické materiály jež se používají jsou Mg (s 6%Al ,3%Zn, 0,2%Mn), Al (s 5%Zn) a Zn.



Obr.21 Některé materiály nepracují jako „obětní“ ochrana, protože se pokrývají pasivační oxidickou vrstvou

Legující prvky v těchto slitinách pomáhají zabránit vzniku ochranného oxidického filmu na anodě, která za nepříznivých okolností může stát katodou. U některých kovů v určitých prostředích (např. titan v mořské, slané vodě) vzniká na povrchu oxidický film takové povahy, že velice účinně brání kovovým iontům, aby pronikly do roztoku. Tedy i když titan je velice elektronegativní ve vztahu k železu (viz. obr. 11) je nepoužitelný k ochraně potrubí (obr.21). Podobné komplikace se mohou objevit i u jiných kovů (např. Al, Cd, Zn) a proto jsou obecně méně rozšířené. Tento druh chování přímo nesouvisí s korozním napětím a tedy opět platí varování, že jak energie oxidace v nevodivém prostředí, tak i napětí oxidace ve vodivém prostředí jsou pouze obecná vodítka při posuzování korozního chování materiálu – opět platí, že experimentální studie musí předcházet konstrukčnímu návrhu zařízení, jež má být bezpečné z hlediska koroze.

A nyní si ještě všimněme slovíčka přeloženého z angličtiny, které je v názvu tohoto odstavce. Protože ochrana potrubí je úzce spojena s rozpouštěním (korozí) anody, je nutné čas od času anodovou desku dát novou – je jistou menší ***obětí***, která zachrání resp. prodlouží životnost potrubí. Pro minimalizaci ztrát kovu tvořícího anodu (obětovaný kov zlému duchu koroze) je nutné, aby potrubí bylo co nejlépe izolované (zmíněný asfalt, polyetylén), pak budou malé ztráty obětovaného kovu a ochrana bude dvojnásobná.



Ochrana přídavným potenciálem.

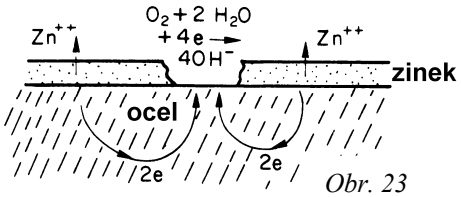
Alternativní cesta ochrany potrubí je ukázána na obr. 22. Železný odpad je zakopán blízko potrubí a vodivě spojen s potrubím přes baterii příp. zdroj stejnosměrného proudu, který dává dostatečný rozdíl napětí mezi nimi. Zapojení musí být takové, že železný odpad tvoří vždy anodu a potrubí katodu (hrubý odhad korozního potenciálu železa je něco málo pod volt). Toto již je schopno ochránit potrubí, ale v případě, že potrubí není opatřeno povlakem (asfalt, polyetylén), pak budeme potřebovat k získání potřebného napěťového rozdílu větší proud (za ten se však platí).

Obr. 22

Alternativní materiály.

Cenová pravidla vylučují všechny alternativní materiály pro stavbu transkontinentálních ropovodů a plynovodů. Je mnohem levnější tyto konstrukce vyrobit z obyčejné oceli a chránit je před korozí, než použít např. korozivzdornou ocel, která žádnou ochranu nepotřebuje. Jistým konkurenčním materiálem je polymer, který je zcela imunní vůči korozi tohoto druhu. V současné době se však plastů používá pouze k lokálním plynovodům, pro dálková velkokapacitní potrubí je stále nejlepším materiálem ocel, díky mnohem lepším mechanickým charakteristikám ve srovnání s plasty.

Příhoda ze života materiálového inženýra 2 – materiály pro stavbu lehké střechy výrobní haly



Obr. 23

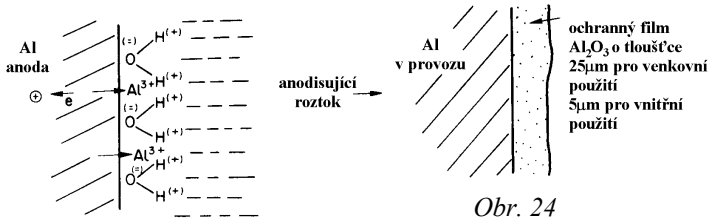
Podívejme se na problém koroze, který je spletitý z hlediska volby materiálu pro lehkou střechu malé výrobní haly. Devíti lidem z deseti, jako nejjednodušší řešení napadne použít vlnitý žárově pozinkovaný ocelový plech. Plech je pevný, lehký, levný a snadno se instaluje. Tedy v čem je problém? Jistě, dobře pozinkovaný ocelový plech nerezaví, ale po 20ti až 30ti letech koroze začne probíhat velmi rychle a hrozí i spadnutí střechy.

Jak vlastně funguje korozní ochrana pozinkováním? Jak ukazuje obr. 23 žárové pozinkování vytvoří na povrchu ocelového plechu tenkou zinkovou vrstvu. Vrstva působí jako bariéra mezi ocelí a atmosférou. Přestože „hnací“ napětí pro korozi zinku je větší než oceli (viz obr. 11) ve skutečnosti zinek koroduje v běžné městské atmosféře pomalu, protože jeho povrch chrání oxidický film. Úbytek tloušťky zinkové vrstvy je asi 0,1 mm za 20 let.

Dojde-li ke vzniku trhlinek, nebo poškrábání zinkové vrstvy náhodnou událostí, pak zinek bude chránit katodicky železo (obr. 23) přesně stejným způsobem jako je chráněno potrubí zinkovou anodou. To vysvětluje poměrně dlouhou dobu oddálení koroze ocelového plechu. Tloušťka vrstvy je však nejvýše 0,15 mm a tedy za 20 – 30 let většina zinku mizí, koroze se stává významnou a střecha spadne.

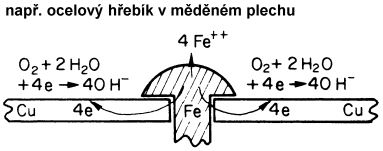
Na první pohled se zdá, že řešením je zvětšení zinkové vrstvy. To však není tak snadné, protože proces máčení za tepla, který se používá při povlakování není dostatečně přizpůsobivý a elektrogalvanické nanášení zinku na ocelový plech by se značně prodražilo. Natírání plechů (např. asfaltovými nátěry) pomáhá podstatně redukovat ztráty zinku, ale současně se zmenší plocha, jež je schopna katodicky chránit ocel. V případě, že škrábance proniknou nátěrem i zinkovou vrstvou, pak nechráněný ocelový plech bude korodovat mnohem rychleji, než předtím.

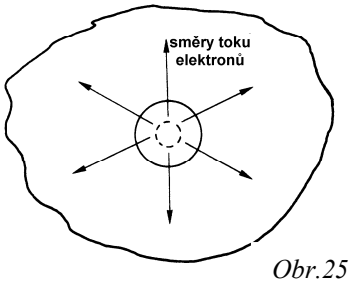
Alternativní materiály



Obr. 24

Jednou z vymožeností poslední doby je ve stavebnictví používaný „eloxovaný hliník“. Hnací síla oxidace hliníku ve vodivém (vlhkém) prostředí je velmi velká, ale hliník koroduje v prostředí čisté vody velice pomalu, protože se pokrývá velice přilnavým filmem Al_2O_3, který má špatnou elektrickou vodivost. U eloxovaného hliníku je vrstva Al_2O_3 uměle zesílena právě za účelem dokonalejší ochrany hliníku. V anodickém procesu, hliníková část je ponořena do vody, která obsahuje různá aditiva, jež podporují růst kompaktní vrstvy (borová voda). Hliníkový plech má kladný náboj, který přitahuje kyslíkové atomy, jež jsou umístěny v molekule vody. Přitažené kyslíkové atomy pak reagují spojitě s kovem a vytváří postupně rostoucí oxidický film jak okazuje obr. 24. Z estetického hlediska se oxidický film barví, přidáním barviva do lázně na konci procesu vytváření filmu.





Obr.25

Další možnost tvoří materiál na bázi polymerů. Běžně se používají vlnité desky na zastřešení malých kůlen, garáží a podobných staveb – polymery obecně nekorodují – proto se používají ve znečištěném prostředí např. chemických továren, ale mají tu nevýhodu, že jsou náchylné k poškození ultrafialovým zářením, které je součástí slunečního světla. Fotony s vysokou energií, když působí dlouhou dobu, způsobí postupně rozrušení molekulárních řetězců a tak degradaci mechanických vlastností plastu.

Při upevňování plechů na střeše je nutné zachovat jistou opatrnost.

Vážné chyby se dopustíme, když pozinkované ocelové, případně obyčejné hliníkové plechy připevníme na střechu hřebíky, nebo nýty z jiného kovu, např. z mědi nebo mosazi. Měď působí jako katoda a zinek nebo hliník

Obr. 25

koroduje velice rychle právě v místě uchycení. Podobné chyby se dopustíme, když měděnou střešní krytinu připevníme ocelovými hřebíky. Jak ukazuje obr. 25 tato situace vede ke katastroficky rychlé korozi a to nejen proto, že železo je anodou, ale také proto, že elektrony vznikající při korozi anody mohou velice snadno unikat do velké měděné katody.

Příhoda ze života materiálového inženýra 3 – výfukový systém osobního auta

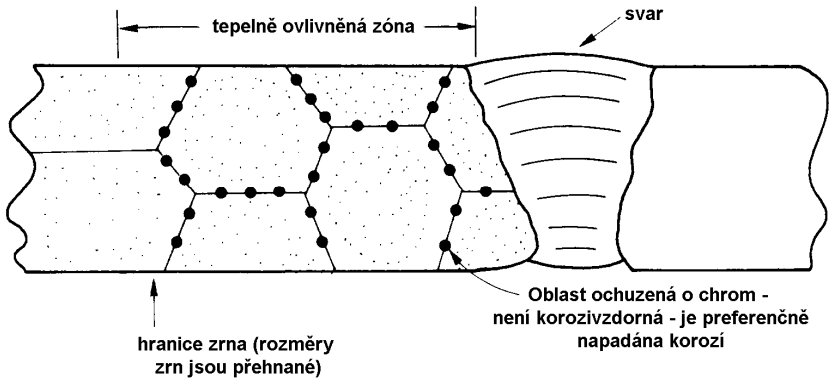
Životnost běžného výfukového systému průměrného rodinného auta je zpravidla kolem 2 let. To není překvapivé, výfuk se dělá z obyčejné oceli a jak víme, tento materiál není nijak moc odolný korozi. Vnitřek výfuku není natřen a začíná korodovat v okamžiku, kdy přijde do styku s vlhkými spalinami motoru. Jednoduchý a laciný nátěr vnějšího povrchu výfuku má spíše kosmetický charakter, velice brzy během provozu začíná opadávat a dochází ke korozi, ionty chloridů ze soli používané při zimní údržbě silnice rozrušují vrstvu oxidů železa a tak korozi ještě urychlují.

Životnost výfukového potrubí by bylo možné prodloužit použitím povrchově povlakovaných plechů. Problémem je kovový povlak v místech, kde je výfuk svařován. Například zinek v místě svaru shoří (Zn má teplotu tání 420°C), nebo dojde k odprýskání povlaku u kovu s vysokým bodem tání (např. Ni, 1455°C). V případě starších vozů Škoda, které měly motor vzadu došlo k prokazatelně k prodloužení životnosti výfuku v případě žárového nástřiku hotového výfuku hliníkem. V tomto případě se ukázala významná koroze ionty chloridů, ve srovnání s korozí uvnitř výfuku.

Alternativní materiály

Nejúspěšnější způsob, jak zabránit korozi je vyrobit výfuk z nerezavějící oceli. Toto je dobrý příklad toho, jak oxidací v suchém prostředí vzniklý film chrání materiál proti korozi. V případě nerezavějící oceli je Cr v oceli rozpuštěn v tuhém roztoku a na povrchu vzniká film Cr_2O_3, který působí jako ochrana proti korozi.

Při výrobě výfuku z nerezavějící oceli je však určitý problém a to při jeho výrobě, je-li použito svařování. U některých typů korozivzdorných ocelí – v oblasti blízké svaru, která se označuje jako tepelně ovlivněná zóna – dochází během provozu ke korozi. Vysvětlení příčiny této koroze je na obr. 26. V oceli, pro získání vhodných mechanických vlastností je vždy uhlík. Právě v tepelně ovlivněné oblasti u svaru dojde při vyšších teplotách k interakci uhlíku chrómem (především v okolí hranic zrn) a k vytváření karbidů chrómu. Protože okolí hranic zrn je ochuzené o chróm a tedy se zde nemůže vytvářet ochranný film Cr_2O_3 - proto dochází v tomto místě k interkrystalické korozi. Zmíněný problém je možné vyřešit tzv. stabilizací nerezavějících ocelí a to přidáním malého množství prvků – Ti nebo Nb -, které mají schopnost vytvářet stabilní karbidy. Tyto prvky váží na sebe uhlík a tedy nevznikají karbidy chrómu.



Obr. 26