

Koroze anorganických nekovových materiálů



- Sklo, keramika, stavební hmoty

Anorganické nekovové materiály

- Keramika
- Sklo
- Stavební hmoty
- Anorganická pojiva – vápno, sádra, cement
- Přírodní horniny

Základní mechanismy koroze

Mechanisms

- U kovových materiálů se jedná především o elektrochemické děje.
- U nekovových materiálů se hlavní příčinou koroze rozpouštění materiálů v kapalně fázi nebo chemická reakce s plynnou fází.
- Rozpouštění
 - Kongruentní – všechny složky materiálu se rozpouštějí stejnou rychlostí.
 - Inkongruentní – během rozpouštění dochází ke změně chemického složení materiálu na rozhraní pevná látka/kapalina.
- Dějem řídícím rozpouštění je *difuze*.

Difuze

- http://www.youtube.com/watch?v=STLAJH7_zkY
- Difuze je samovolné pronikání částic jedné látky mezi částice látky druhé.
- Aby difuze mohla probíhat, musí být oba systémy v přímém kontaktu.
- Za difuzi je odpovědný tepelný pohyb částic, při vyšší teplotě probíhá difuze rychleji než při nižší.

Kongruentní rozpouštění

- Rozpouštění probíhá na rozhraní povrch/kapalina.
- Vzniká koncentrační gradient, který následně způsobuje difuzní tok.
- Pokud v systému nedochází k proudění kapaliny, tak se rychlost rozpouštění postupně snižuje.
- Rychlost lze odvodit z Fickových zákonů difuze.
- V případě uzavřeného systému, kde je poměr množství kapalné a pevné fáze srovnatelný dojde postupně k zastavení rozpouštění. Vzniká nasycený roztok.

Inkongruentní rozpouštění

- Pozorujeme hlavně u rozpouštění křemičitanových skel ve vodných roztocích.
- Skládá se ze tří dějů:
 - rozpouštění křemičité sítě – uvolňování všech složek do roztoku.
 - iontová výměna – ionty alkalických kovů ze skla se vyměňují za H_3O^+ ionty z roztoku – uvolňují se pouze některé složky skla.
 - srážecí reakce mezi složkami skla a roztoku – vzniká sekundární povrchová vrstva.
- Tyto tři děje se navzájem ovlivňují.

Keramika

Suroviny

- Plastické
 - Kaolin
 - Jíl
 - Hlíny
- Neplastické
 - Živce
 - Křemen
 - Vápenec
 - Šamot
- Organické přísady
 - Lehčiva
 - Plastifikátory

Kaolin



- Kaolin – bílá, měkká zemina, základní složkou je nerost *kaolinit* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Je žáruvzdorný, po vypálení si zachovává bílou barvu.
- Kaolin vznikl nejčastěji zvětráním nebo *hydrotermálními* pochody z různých hornin bohatých živcem, nejčastěji granitoidů, arkóz, rul aj. Tyto tzv. primární kaoliny mohou být přemístěny, pak se jedná o kaoliny sekundární. Ložiska jsou soustředěna do oblastí výskytu živcových hornin, ve kterých proběhla kaolinizace. Titaničitý kaolin vznikl z autometamorfovaných žul s vysokým obsahem Ti-minerálů. Světové ložiskové zásoby kaolinu jsou odhadovány na cca 12 000 mil.t.
- V České republice se velmi kvalitní kaolin nachází a těží v okolí Karlových Varů, Plzně, Kadaně a Podbořan, Znojma (Únanov).

Jíl

- Usazená hornina nezpevněná složená z hmoty tvořenou jílovými minerály a dalšími příměsy (jiné minerály, úlomky hornin), s velikostí jednotlivých zrn pod 2 μm (50 %).
- Barva závisí na obsahu příměsí.
- Jíl zásadně mění své vlastnosti v přítomnosti vody, v suché podobě je jíl sypkou horninou. Jíl ve spojení s vodou je ale plastickou hmotou, která po vypálení tuhne. K vypálení může dojít přírodní cestou nebo cílevědomým působením člověka.
- Jíly se používají jako ideální těsnicí vrstva v mokřém stavu, jelikož při nasycení vodou se stává pro další vodu naprosto nepropustný. Je vhodný jako podklady pro přehrady, hráze, či podklad pod skládky. Dále se používá v cihlářství, hrnčířství a další keramické výrobky, k čištění vlny a suken a k výrobě žáruvzdorného vybavení.
- Určité druhy jílu se používají v medicíně jako léčivé prostředky pro pleť (například zelený jíl, který má údajně absorpční, antioxidační a čisticí vlastnosti).



Hlíny

- Hlína je z geologického hlediska soudržná zemina (nezpevněná hornina), která se skládá z částic různé velikosti, vždy však menších než 2 milimetry.
- Kromě zemědělství se některé typy hlíny používají na hliněné stavby, k výrobě pálených i nepálených cihel nebo při výrobě keramiky. Hlínu také používají některé umělecké obory lidské činnosti, nejznámější je její použití v sochařství.



Hlíny a jíly

- Hlíny a jíly se dělí na:
 - Žáruvzdorné jíly - snášejí teplotu nejméně 1580 °C. Užívají se k výrobě žáruvzdorného šamotu pro technické účely.
 - Kameninové jíly - vypalují se při teplotě 1200 - 1250 °C. Nasákavost pod 5 %.
 - Pórovité (bělninové) jíly - vypalují se průlinčivě a bíle v teplotním intervalu 960 - 1300 °C. Obsahují montmorillonit.
 - Cihlářské jíly a hlíny - vypalují se při teplotě 1000 °C průlinčivě, vlivem železitých sloučenin cihlově červeně.
 - Slíny - silné tavivo, obsahují více než 25 % jemně rozptýleného vápence (CaCO_3).
 - Betonitové jíly - zeminy vulkanického původu, jejich vysoká plasticita je dána přítomností montmorillonitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Živce

- Skupina horninotvorných minerálů z oddělení tektosilikátů.
- Živce jsou alumosilikáty (hlinitokřemičitany), jejich strukturu tvoří tetraedry SiO_4 a AlO_4 . Jsou dokonale štěpné ve dvou rovinách, které jsou na sebe kolmé nebo téměř kolmé.
- Draselný živec (K-živec, KAlSi_3O_8)
- Albit (Na-živec, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)
- Anortit (Ca-živec, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
- Živce keramickou hmotu zbavují nežádoucích vlastností, jako je velké smrštění, špatné prosychání střepeu nebo vysoká vypalovací teplota.



Křemen



- Minerál s chemickým vzorcem SiO_2 .
- Křemen se ve velkém množství těží jako součást písků a štěrků, často se těží na speciální slévárenské anebo sklářské písky. Dále se mohou těžit kvarcity, což jsou horniny složené převážně z křemene.
- Pro své piezoelektrické vlastnosti je křemen hojně využíván jako oscilátor v elektronických zařízeních, v hodinách a dalších přístrojích měřících čas. Jeho předností v tomto ohledu je velmi malá závislost piezoelektrického koeficientu na teplotě. Další využití křemene nacházíme v radiotechnice.
- Křemenné sklo je na rozdíl od křemene amorfní a má laboratorní a další využití ve sklářském průmyslu.
- Mnoho jeho odrůd je ceněno jako drahé a ozdobné kameny, které jsou dále používány ve šperkařském průmyslu a jako dekorace.
- V keramice se užívá jako mletý křemen nebo jemnozrnný křemenný písek. Ubírá hmotě na plastičnosti, zmírňuje smrštění a zvyšuje tavitelnost. Musí být co nejčistší, jinak může hmotu zbarvit.

Vápenec



- Vápence jsou celistvé sedimentární horniny. Jsou tvořeny převážně kalcitem CaCO_3 .
- Mají bílou, šedavou barvu, ale jsou také červenavé, anebo se zbarvují i jinými odstíny, podle příměsí.
- Vápence vznikají biochemicky a biomechanicky. Biochemicky vzniklé vápence jsou vápence, vytvořené biochemickými procesy organismů, například korálové útesy. Biomechanicky vzniklé vápence vznikají nahromaděním skořápek a ulit měkkýšů. Tyto vápence nazýváme organogenní nebo také organodetrítické.
- Při sušení keramiky se uplatňuje jako ostřivo, při pálení působí jako rychle tavivo. Během pálení se mění na pálené vápno, které při následném hašení zvětší svůj objem, proto je nutné jej používat velmi jemně namletý.

Koroze keramiky

- Stárnutí
 - vlivem vlhkosti
 - změna velikosti vlivem vlhkostní roztažnosti
 - dochází k rehydrataci metastabilních fází nízkopálených jílových materiálů
 - reakce neprotavených živcových zrn s vodou
- Poškození mrazem – objemový nárůst vody při tuhnutí
- Výkvěty – nutná přítomnost rozpuštěných solí, které jsou transportovány k povrchu, kde krystalují.
- Kapalinová koroze – dochází k rozpouštění skelné fáze vlivem alkalických roztoků, organických kyselin nebo kyseliny fluorovodíkové.
- Vysokoteplotní koroze
 - oxidace povrchu keramiky za vzniku SiO_2
 - rozpouštění v taveninách – vyzdívky pecí

Kapalinová koroze

- Působením alkalických roztoků dochází k rozpouštění skelné fáze
 - $\text{SiO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Organické kyseliny (octová, šťavelová) napadají glazury obsahující těžké kovy.
- Kyselina flourovodíková rozkládá keramiku jako celek i během relativně krátkého působení. Postupně dochází k měknutí, až rozpadu materiálu.
 - vyšší odolnost mají keramiky s velkým obsahem Al_2O_3 , ty jsou ale náchylnější k rozkladu kyselinou sírovou

Sklo

Sklo

- Sklo je homogenní amorfní, tuhý materiál, který má v dlouhodobém hledisku vlastnosti a chování kapaliny.
- Chemicky se jedná o tuhý roztok solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin s kyselinou křemičitou.
- Suroviny pro výrobu skla
 - křemenný písek – SiO_2
 - skleněné střepy
 - soda – Na_2CO_3
 - vápenec – CaCO_3
 - další suroviny

Výroba skla

- Probíhá tavením výchozích látek za vysokých teplot.
- Má tři fáze:
 - tavení – ze surovin získáme taveninu (1450-1500 °C)
 - homogenizace – homogenizace taveniny, odstranění bublinek, často se využívá tzv. čeřidel (Na_2SO_4 , NaCl , Sb_2O_3)
 - chládnutí – snížení teploty na tzv. plastickou teplotu (1050-1200 °C), kdy lze sklo zpracovávat



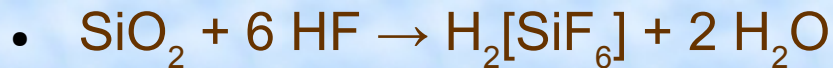
Koroze a degradace skla

- Povrchové změny materiálu.
- Změny optických vlastností – barevnost, průhlednost, index lomu, ...
- Koroze skla nastává působením
 - vody a vodných roztoků
 - kyseliny fluorovodíkové
 - silných zásad

Mechanismus koroze skla

1. Ionová výměna – ionty alkalických kovů jsou zaměněny za H_3O^+ , tento krok je řízen difuzí a jeho rychlost postupně klesá. Na povrchu skla se vytváří vrstva Si-OH místo původní Si-ONa .
2. Rozpuštění povrchové vrstvy – v kyselém prostředí probíhá pomalu, ale v alkalickém rychle.
3. $\text{Si-O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiOH} + \text{OH}^-$
4. Alkalická hydrolýza $\text{Si-O-Si} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Si-O}^- + \text{Si-OH}$

Rozklad skla kyselinou fluorovodíkovou



Mikrobiální degradace skla

- Především skla s nízkým obsahem SiO_2 a obsahem biogenních prvků (K_2O , CaO , P_2O_5 , Fe, Mn).
- Nutná vysoká vlhkost a změny teploty.
- Na povrchových nerovnostech (prasklinách) může docházet k usazování vláknitých hub.
- Jejich metabolické produkty (organické kyseliny) silně korodují skleněné materiály.

Solarizace

- Zabarvování skla působením UV záření.
- Je způsobena přidáváním burelu (MnO_2) jako odbarvovacího činidla a arseniku (As_2O_3) jako čeridla při výrobě skla.
- Vzniklé ionty Mn^{2+} mohou vlivem UV záření reagovat s As_2O_5 za vzniku barevného Mn_2O_3 .
- Nejspolehlivější ochranou je prevence, tzn. ochrana předmětů před UV zářením.
- Teoreticky je možné sklo uvést do původního stavu teplotou na $350\text{ }^\circ\text{C}$, ale tento proces není bez rizika.