

KOROZE KOVŮ

Koroze kovů

Koroze – kovů, plastů, silikátových materiálů

Principy korozních procesů = korozní inženýrství

- Strojírenství
 - Mechanická pevnost
 - Vzhled
- Elektotechnika
 -
 -
 - Funkční vlastnosti (pájitelnost, kontaktní odpor)
- Stavebnictví

Mechanismus koroze

Mechanismus koroze kovu = přechod kovu do stabilnější sloučeniny, v níž se vyskytuje v přírodě

Schopnost kovového povrchu vstupovat do reakcí se složkami prostředí.

Dojde-li k přímé reakci – *chemická koroze* (u většiny kovů probíhá samovolně)

Vzniká-li na povrchu kovu systém galvanických článků jedná se o – *elektrochemickou korozi*

Chemická koroze

Chemická koroze – korozní děj v elektricky nevodivých prostředích (oxidace):



Korozní vrstva velmi tenká. Zabraňuje přístupu korozního media k povrchu

Ochranný účinek korozní vrstvy určuje Pilling-Bedwordovo číslo:

$$\text{PBC} = \frac{V_m}{V_a}$$

Chemická koroze

$PBC < 1$ vrstva nemá ochranný charakter

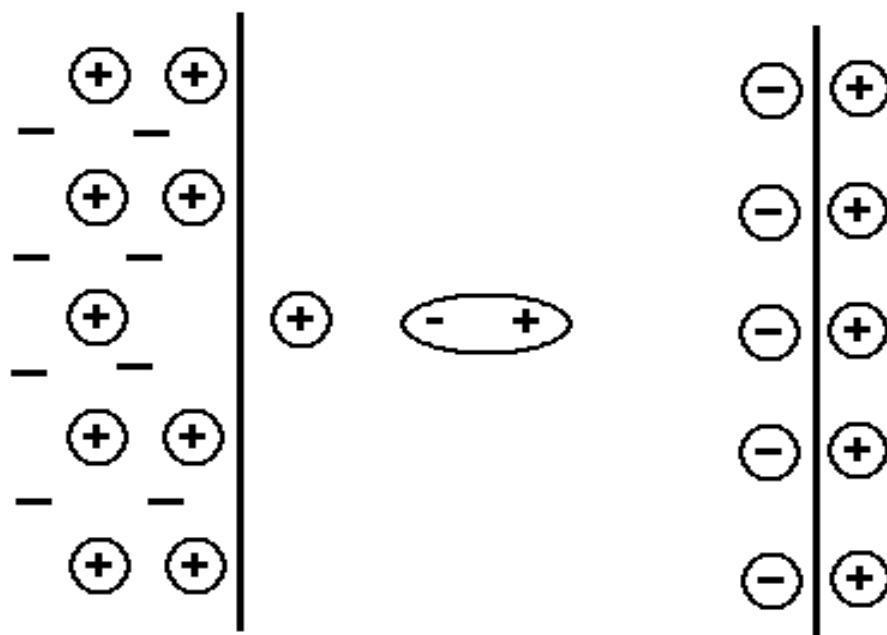
$PBC \geq 1$ vrstva má ochranný charakter

$PBC \gg 1$ vrstva je nestabilní (vnitřní pnutí)

Kov	K	Al	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe		Cr
Oxid	K_2O	Al_2O_3	PbO	ZnO	CuO_2	NiO	FeO	Fe_2O_3	Cr_2O_3
PBC	0,45	1,28	1,31	1,55	1,64	1,65	1,8	2,14	2,07

Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze – korozní děj v elektricky vodivých prostředích



Na rozhraní mezi kovem a elektrolytem vzniká *elektrická dvojvrstva*

Elektrochemická koroze

Každý kov má jiný potenciálový rozdíl na rozhraní kov-elektrolyt

Elektrodový potenciál nelze změřit. Stanovuje se k vodíkové elektrodě

Au	Pt	Ag	Cu	Pb	Sn	Ni	Co
1,50	1,19	0,86	0,34	-0,13	-0,14	-0,25	-0,28

Cd	Fe	Zn	Cr	Al	Mg	Na	K
-0,40	-0,44	-0,76	-0,91	-1,66	-2,34	-2,71	-2,92

„neušlechtilé“ kovy (Al) – H – „ušlechtilé“ kovy (Cu)

Elektrochemická koroze

Elektrodový potenciál – základ elektrochemické koroze.

Vzniklá vrstvička zastavuje polarizační efekt.
Vlivem *depolarizace* rozpouštění pokračuje

Anodový proces



Katodový proces



Koroze $\rightarrow$ Oxidace + Redukce

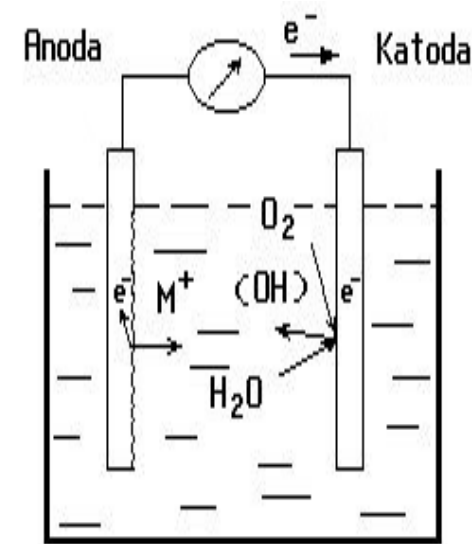
Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze děj, kde dochází k oxidaci materiálu a redukci složek roztoku redox systém

Místo kde dochází k rozpouštění kovů - anoda

Místo kde dochází k neutralizaci přebytečných elektronů - katoda

Korozní článek s kyslíkovou depolarizací

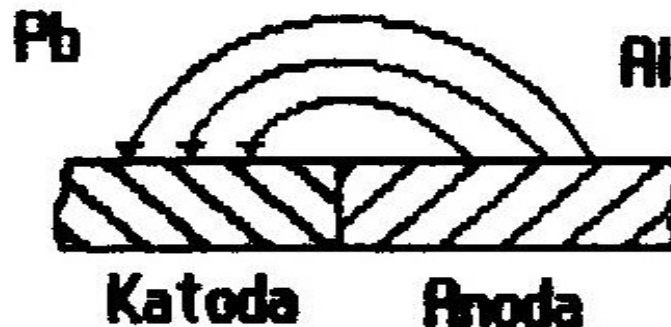


Elektrochemická koroze

V praxi dochází k elektrochemické korozi vlivem *korozních (galvanických) článků*

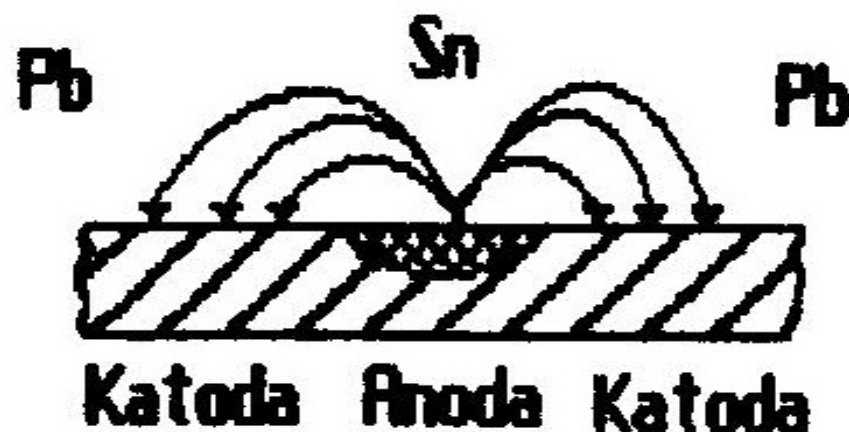
Základní typy korozních článků

- Kontakt dvou různých kovů – makročlánek



Elektrochemická koroze

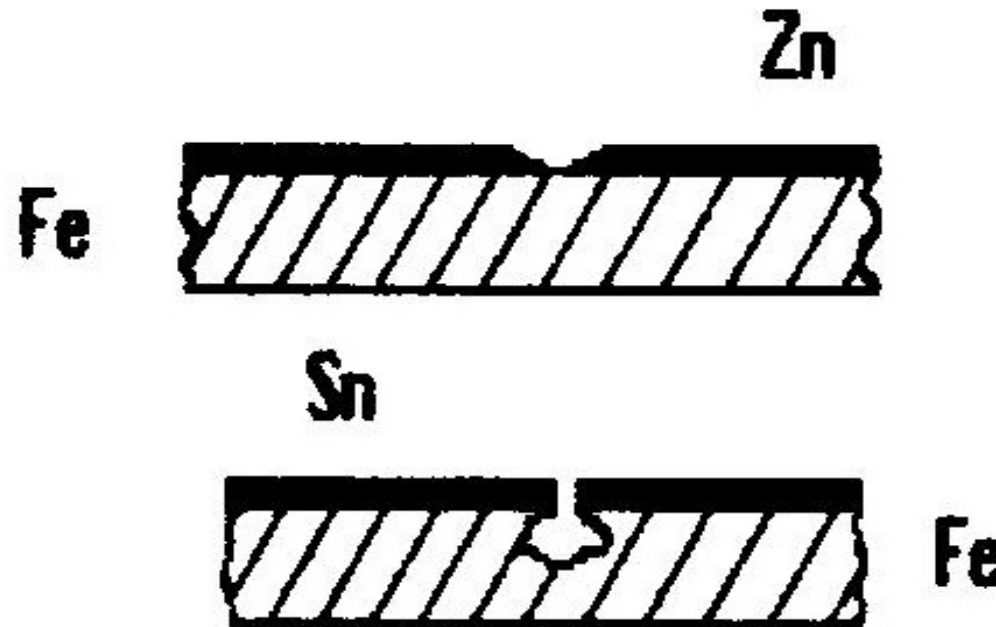
- Kontakt strukturálních složek jednoho materiálu - mikročlánek



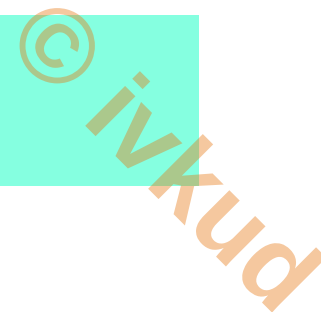
Elektrochemická koroze

Koroze povlakových systémů

Je-li anoda (méně ušlechtilý kov) relativně malá proti katodě (ušlechtilejší kov) - velká koroze v místě póru.



Korozní činitelé



Čistota kovu - nečistoty, nehomogenita korozi zrychlují.

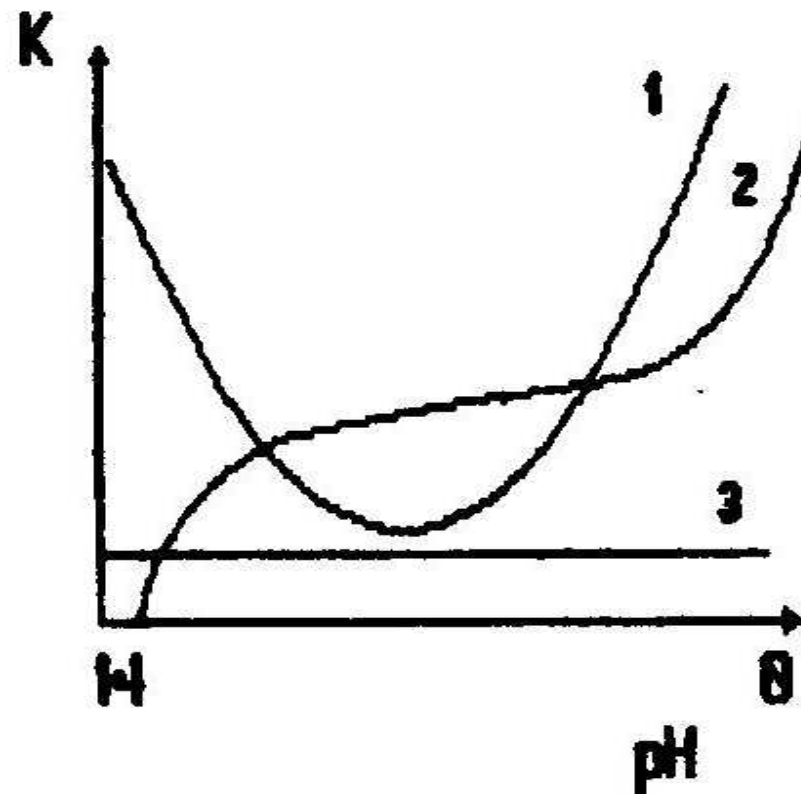
Stav povrchu – hrubý povrch větší aktivní plocha.

Korozní prostředí – stimulatory koroze (síra, chlór, čpavek, dusík).

Teplota a vlhkost (vlhkostně-teplotní komplex).

PH prostředí.

Korozní činitelé



**Závislost korozní rychlosti
vybraných kovů na pH prostředí**

1 – Al, Zn, Pb

2 – Fe, Ni, Cd, Mg

3 – Au, Pt

Korozní rychlost

© ivkud

Časový průběh (rovnoměrné) koroze – *korozní rychlost K*

– Změna hmotnosti

$$K_h = \frac{\Delta m}{t} \quad [\text{g.m}^2, \text{g.m}^2.\text{a}^{-1}]$$

– Hloubka průniku

$$K_p = \frac{h}{t} \quad [\mu\text{m}, \mu\text{m}.\text{a}^{-1}]$$

Ocel $K_h = 7,68 K_p$

Korozní napadení

Korozní napadení z hlediska typu:

- Rovnoměrná.
- Nerovnoměrná a skvrnitá.
- Důlková a bodová.
- Mezikrystalová.
- Transkrystalová.
- Selektivní.

Korozní napadení

Korozní napadení z hlediska charakteru:

Koroze a mechanické namáhání

- Koroze za napětí

Vlivem pnutí v materiálu je korozní proces urychlován. Bez mechanického namáhání by koroze probíhala menší rychlostí.

- Praskání korozí za napětí

Kombinovaný vliv mechanického namáhání a koroze. Bez mechanického namáhání by koroze neprobíhala.

- Korozní praskání

Slitiny namáhané v tahu a za působení korozního prostředí

Korozní napadení

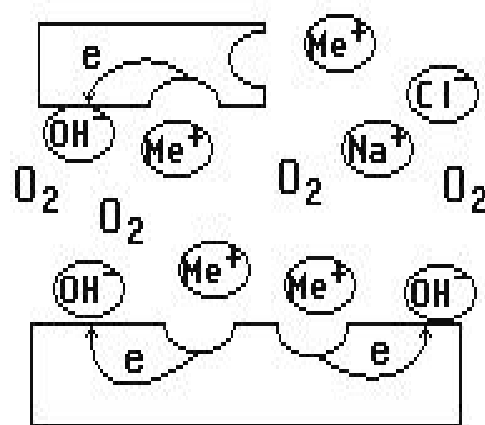
– Kavitace

Kavitační opotřebení vlivem plyných a parních bublin v proudící kapalině.

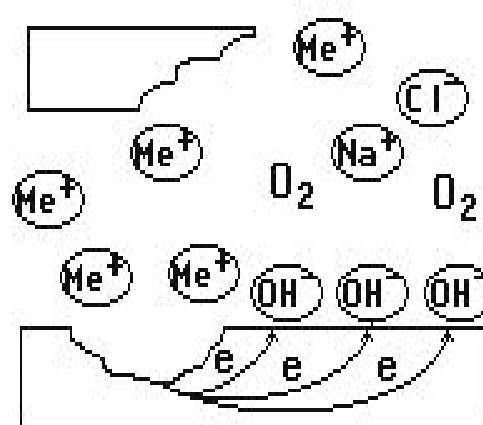
Koroze za speciálních podmínek

– Štěrbínová koroze

V místech rozdílné koncentrace korozního prostředí



počáteční stadium



pokročilé stadium

Korozní napadení

- Nitková koroze
 - Koroze pod puchýři organického povlaku
- Bimetalická koroze
 - Těsný kontakt dvou kovů vzdálených od sebe v elektropotencálové řadě
 - Velikost exponované plochy
 - Vrstva vlhkosti
- Koroze v pórech a trhlinách
 - Pór místní přerušení povlaku
 - Speciální případ bimetalické koroze
 - Korozní zplodiny zaplní póry

Korozní napadení

- Koroze vyvolaná částčkami prachu
Adsorpční schopnost prachových částic.
Složení prachových částic.



Korozní prostředí - tech. prostředí

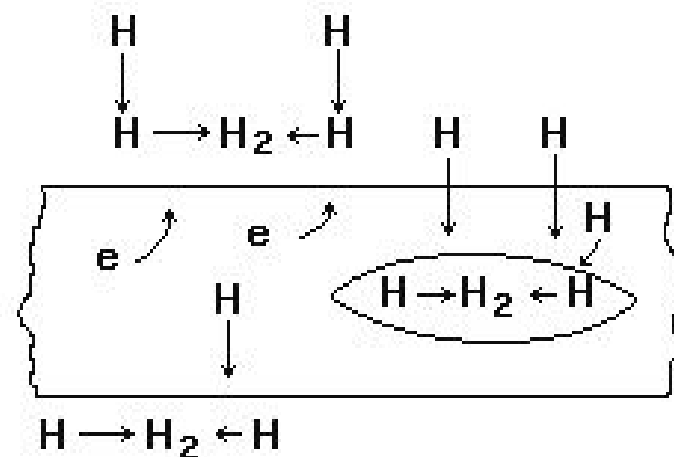
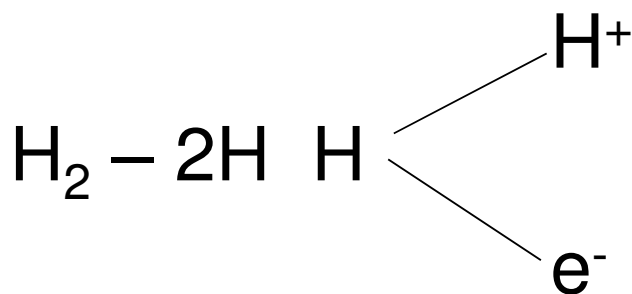
Elektricky nevodivá prostředí

Koroze v oxidujících plynech

- Oxidová vrstvička na mědi (Cu_2O)
- „ochranné“ vrstvy na Ag, Au, Rh, Pd, Pt

Koroze v redukujících plynech

- Vodíková koroze



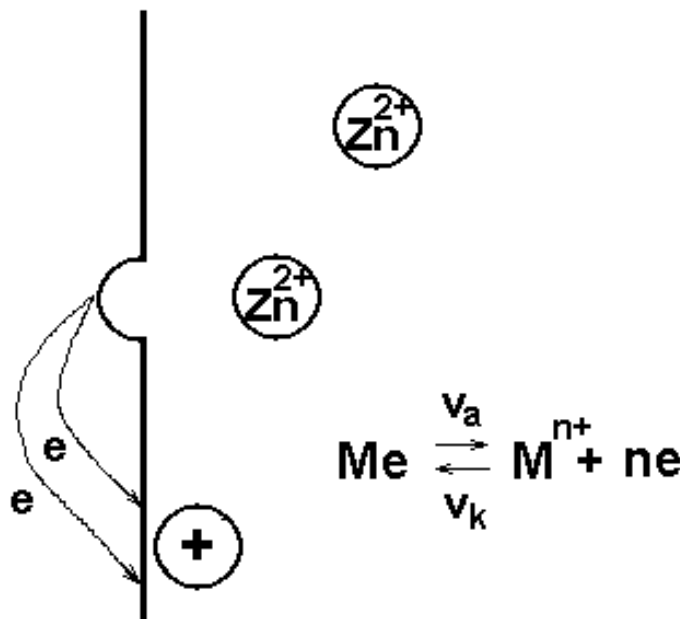
$p \text{ H}_2 \quad 10^7 - 10^{13} \text{ kPa}$

Korozní prostředí - tech. prostředí

Elektricky vodivé prostředí

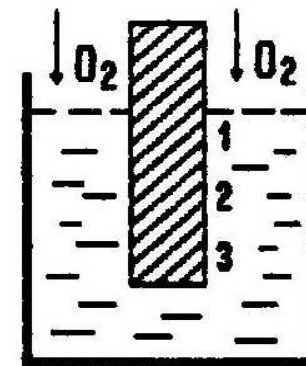
Koroze je umožněna existencí iontů vzniklých disociací korozního prostředí

Koroze v taveninách je obdobá koroze v elektrolytu



Korozní prostředí - voda

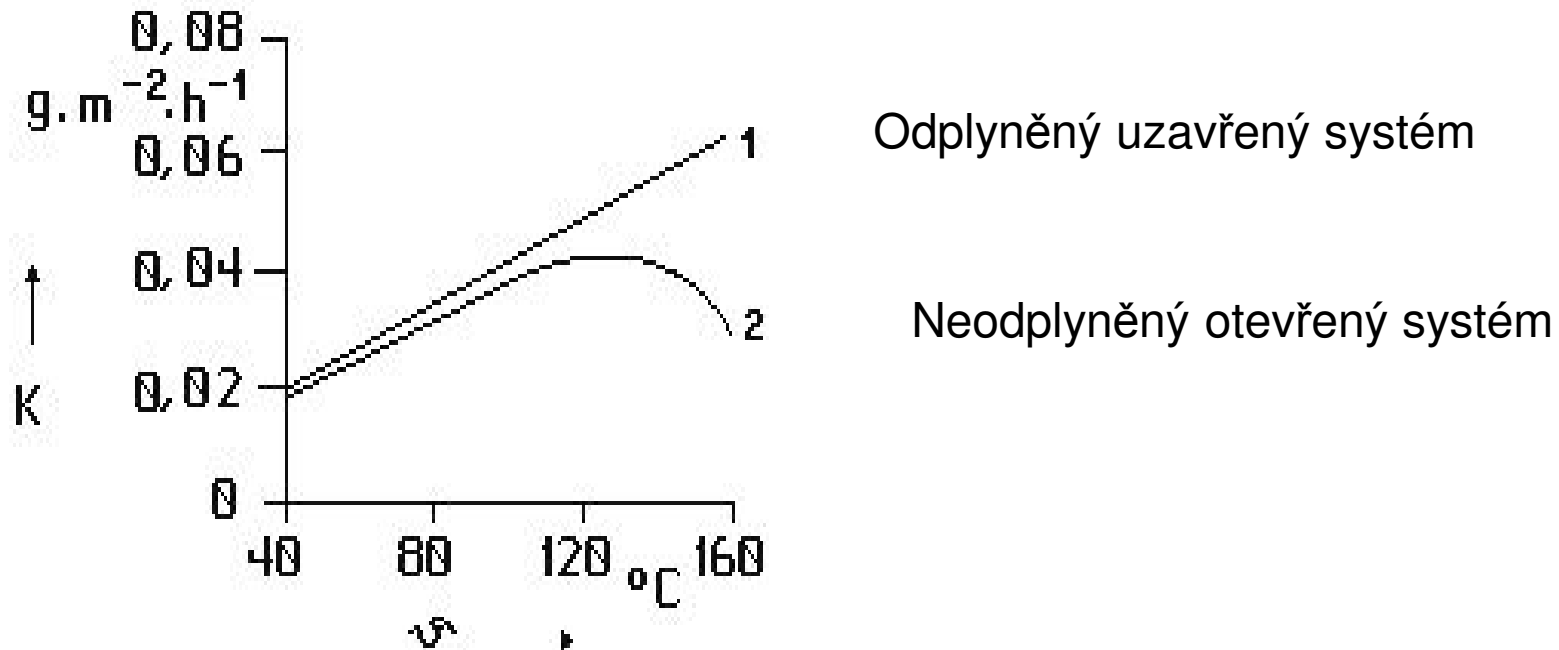
- Dominantním degradačním procesem je elektrochemický děj
- Rychlost děje ovlivňuje řada činitelů (nečistoty, kavitace, mikroorganizmy)
- Zásadní význam má kyslík
- Kyslíková depolarizace
- Korozní článek s difrenční polarizací



- 1 - místo s depolarizační reakcí
- 2 - místo s malou polarizací
- 3 - místo s velkou polarizací

Korozní prostředí - voda

Na korozi má vliv ještě pH, teplota, složení vody, proudění vody

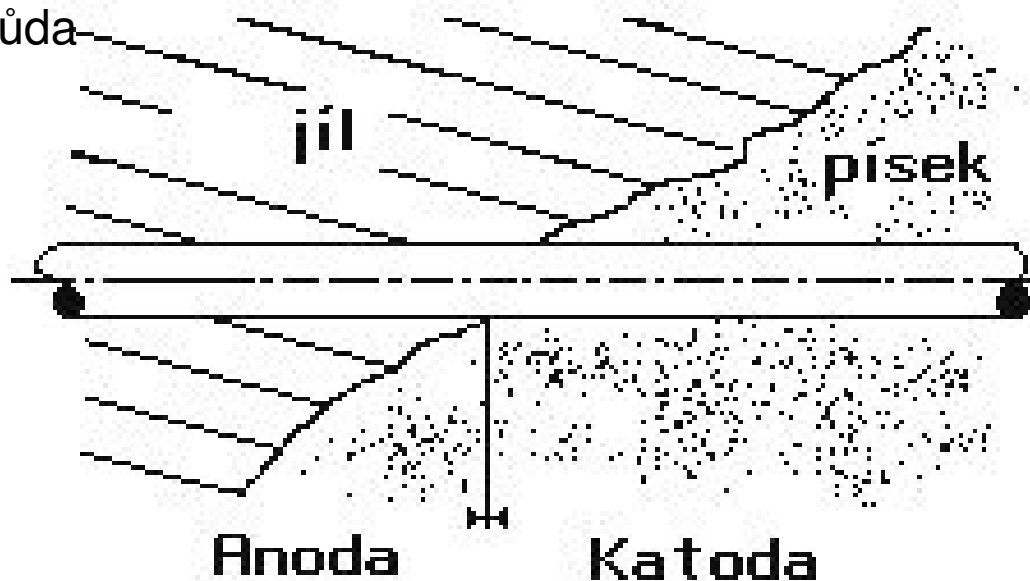


Korozní prostředí- půda

Půdní prostředí – tuhá, plynná a kapalná fáze

Nerovnoměrný průnik plynů - koncentrační články s diferenciální areací

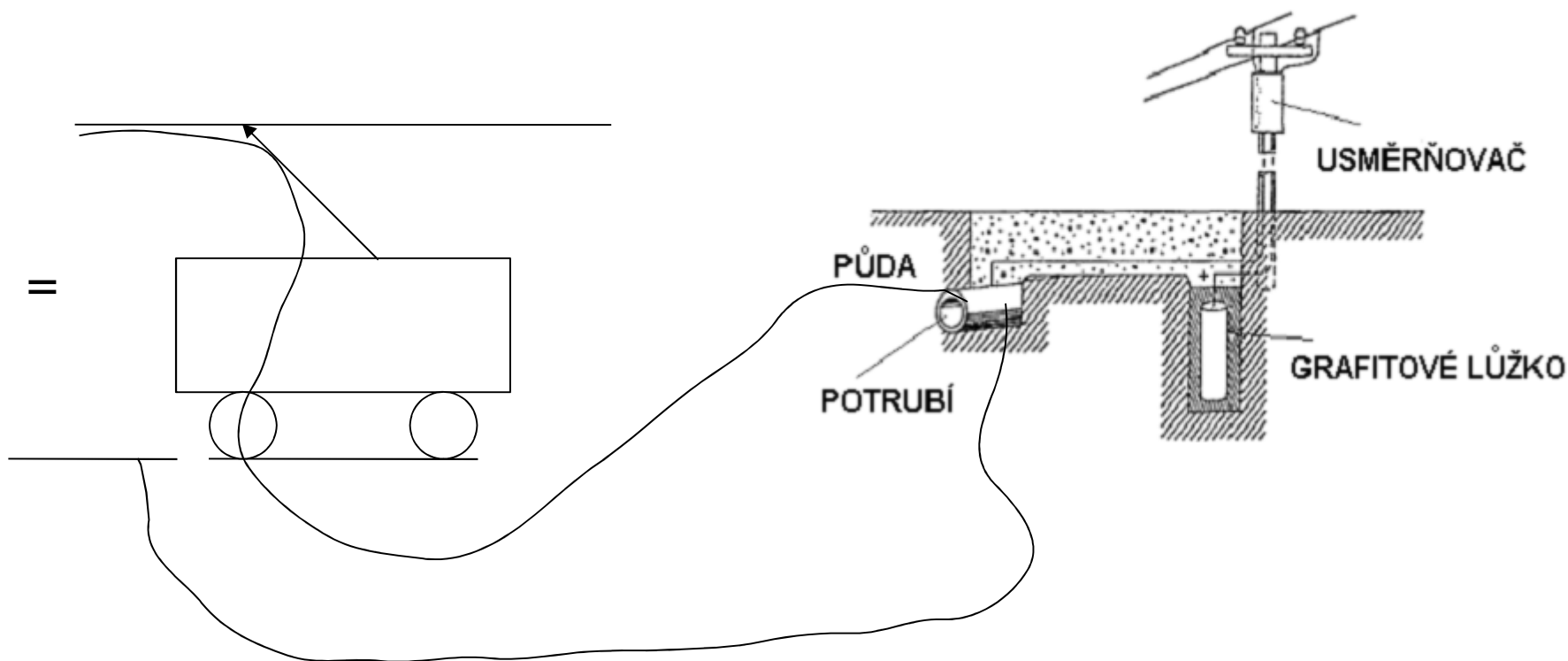
Neprovzdušněná půda



Provzdušněná půda

Korozní prostředí- půda

Korozi v půdě zesilují *bludné proudy*
1 A za rok rozpustí 10 kg Fe



Korozní prostředí- atmosféra



Atmosférická koroze – elektrochemický děj v tenké vrstvě elektrolytu

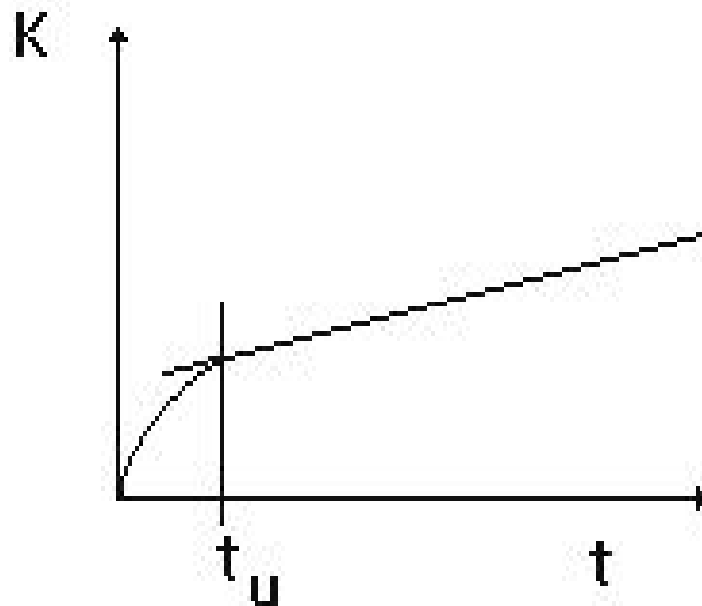
Podmínky pro rozvoj koroze

- Stimulátory koroze (polutanty) – SO_2 , Cl^- (H_2S , HN_3 , Cl_2 , saze ..)
 - Vrstvička vody
 - adsorbovaná vrstva do $10\text{ }\mu\text{m}$
 - zkondezdrovaná vrstva vodní páry do $100\text{ }\mu\text{m}$
 - kritická vlhkost* > 80 % RV
 - Teplota 0 (?) až $50\text{ }^\circ\text{C}$
- Vlhkostně_teplovní komplex

Korozní prostředí- atmosféra

Ze znalosti chování základních kovů (Cu, Zn, Fe, Al) v agresivní atmosféře lze stanovit střední roční ustálenou korozní rychlost

$$v_K = k \tau^n z^m$$



Korozní prostředí- atmosféra

Rozdělení kovů z hlediska kinetiky koroze

- Kovy schopné plně a opakovaně reagovat na stimulatory koroze (železné kovy, ocel, litina).
- Kovy schopné se stimulatory koroze vytvářet stabilní soli (zinek, měď, olovo, kadmium).
- Kovy vykazující v atmosférických podmínkách pasivitu (korózivzdorné oceli, hliník).
- Kovy imunní v atmosférických podmínkách (zlato, platina, rhodium, paladium).

Klasifikace korozní agresivity

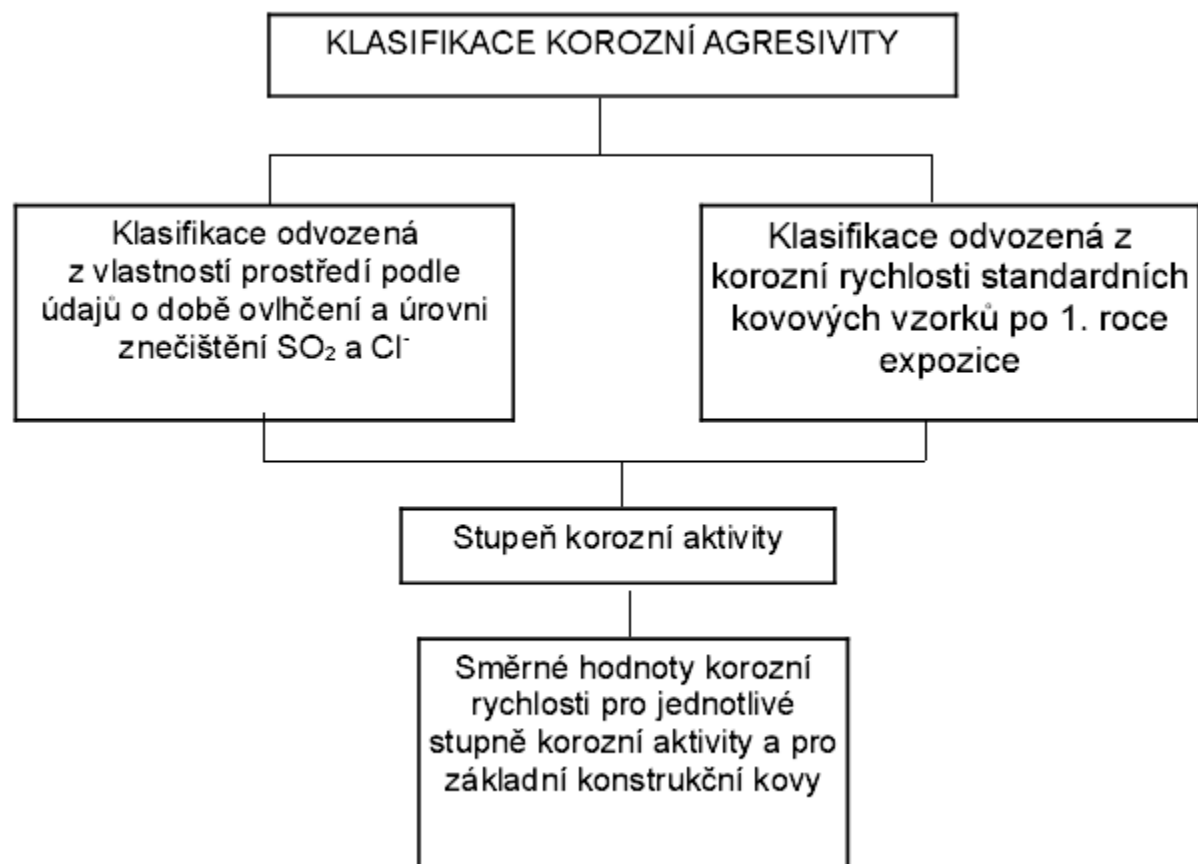


Korozní agresivita prostředí:

- Vnější atmosféra
 - Hlavní korozní stimulanty SO_2 , Cl^-
 - Vlhkostně teplotní komplex
 - Faktory prostředí (vítr, prach, sluneční záření, dešť)
- Vnitřní atmosféra
 - Hlavní stimulanty koroze + H_2S , Cl_2 , NO_x , NH_3 , O_3 ...
 - Malý rozsah změn relativní vlhkosti

Vnější prostředí

Klasifikace korozní agresivity vnějších prostředí podle ČSN ISO 9223



Vnější prostředí

Klasifikace odvozená z vlastnosti prostředí

Klasifikace doby ovlhčení

Klasifikovaný interval	Doba ovlhčení		Příklad výskytu
	(h.rok ⁻¹)	(% v roce)	
τ_1	$\tau \leq 10$	$\tau \leq 0,1$	Vnitřní mikroklimata s řízenými klimatickými podmínkami
τ_2	$10 < \tau \leq 20$	$0,1 < \tau \leq 3$	Vnitřní mikroklimata bez řízených klimatických podmínek
τ_3	$250 < \tau \leq 2500$	$3 < \tau \leq 30$	Venkovní atmosféry v suchých a chladných klimatech; účinně provětrávané přístřešky
τ_4	$2500 < \tau \leq 5500$	$30 < \tau \leq 60$	Venkovní atmosféra ve všech klimatických oblastech; provětrávané přístřešky ve vlhkých podmínkách; nevětrané přístřešky v mírném klimatu
τ_5	$5500 < \tau$	$60 < \tau$	Vlhké klima; nevětrané přístřešky ve vlhkých podmínkách

Vnější prostředí

Klasifikace úrovně znečištění pro SO₂

Depoziční rychlost SO ₂ (mg.m ⁻² .d ⁻¹)	Koncentrace SO ₂ (µg.m ³)	Klasifikovaný interval úrovně znečištění
$P_d \leq 10$	$P_c \leq 12$	P_0
$10 < P_d \leq 35$	$12 < P_c \leq 40$	P_1
$35 < P_d \leq 80$	$40 < P_c \leq 90$	P_2
$80 < P_d \leq 200$	$90 < P_c \leq 250$	P_3

Vnější prostředí

Klasifikace úrovně znečištění pro Cl^-

Depoziční rychlost Cl^- ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	Klasifikovaný interval úrovně znečištění
$S \leq 3$	S_0
$3 < S \leq 60$	S_1
$60 < S \leq 300$	S_2
$300 < S \leq 1500$	S_3

Vnější prostředí

Stupně korozní agresivity

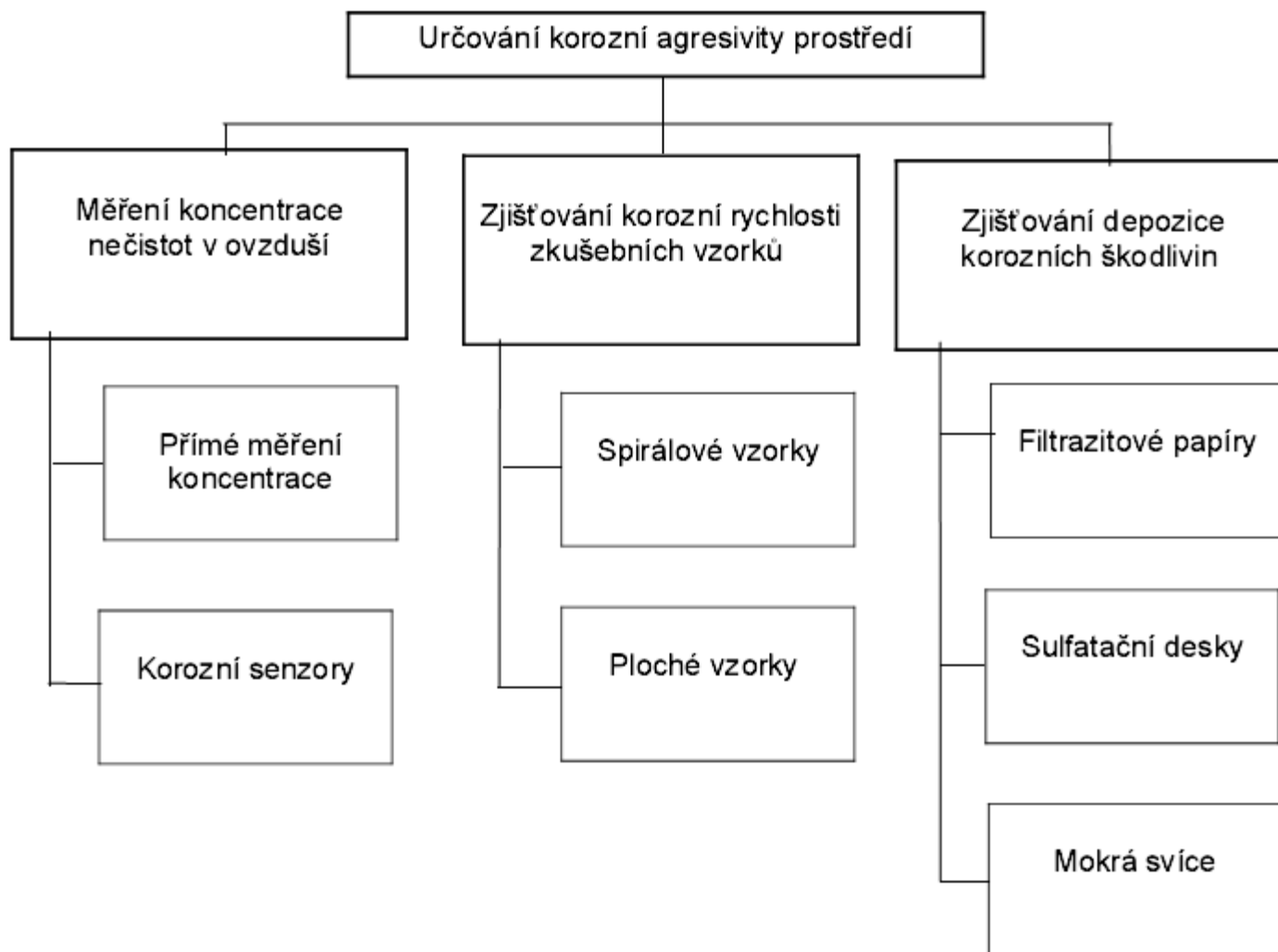
Stupeň korozní agresivity	Charakter korozní agresivity
C1	velmi nízká
C2	Nízká
C3	Střední
C4	Vysoká
C5	velmi vysoká

Vnější prostředí

Klasifikace odvozená z korozní rychlosti stand. vzorku:

- Standardní vzorky Ocel, Al, Cu, Zn
- Velikost vzorků (100 x 150 mm)
- Doba expozice 1 rok

Monitorování korozní agresivity vnější prostředí



Monitorování korozní agresivity

Přímé měření

Jednotky

- Objemové ppm ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)
ppb ($\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)

- Hmotnostní ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

- Přepočet

1 grammolekula pynu při teplotě 0°C a 760 mmHg

SO_2 1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 0,38 $\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$

NO_2 1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 0,54 $\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$

Monitorování korozní agresivity

Monitorování pomocí zkušebních vzorků

Ploché vzorky

- Vzorky standardních kovů (100 x 150 mm)
- Expozice tří vzorků po dobu jednoho roku
- Rychlost koroze

$$r = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (\text{d.m}^{-2}.\text{a}^{-1})$$

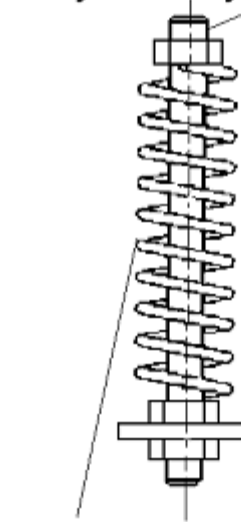
$$r = \frac{\Delta m}{S \cdot t \cdot \rho} \quad (\mu\text{m}.\text{a}^{-1})$$

Monitorování korozní agresivity

Monitorování pomocí zkušebních vzorků

Spirálové vzorky

Polyamidový šroub



Drátový vzorek

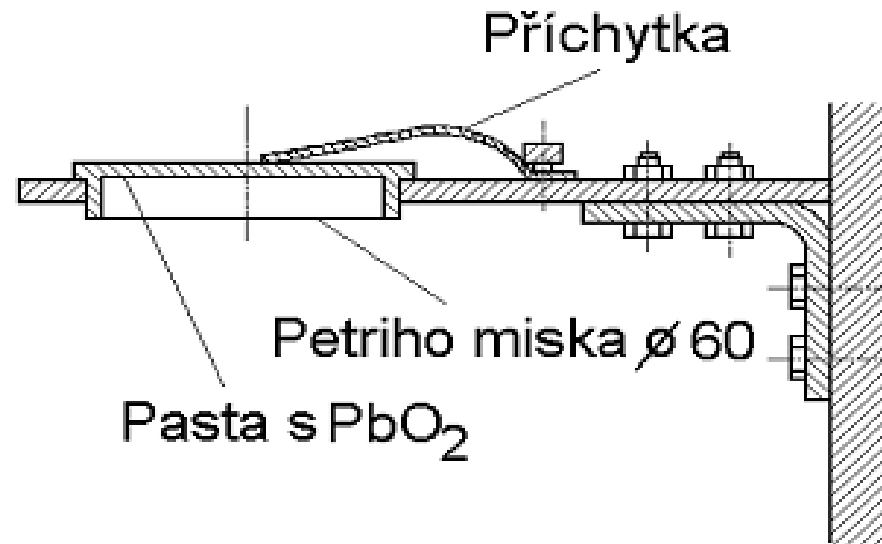
- Rychlost koroze

$$r = 0,25 \frac{\Delta m \cdot d}{m \cdot t}$$

Monitorování korozní agresivity

Monitorování depozice škodlivin

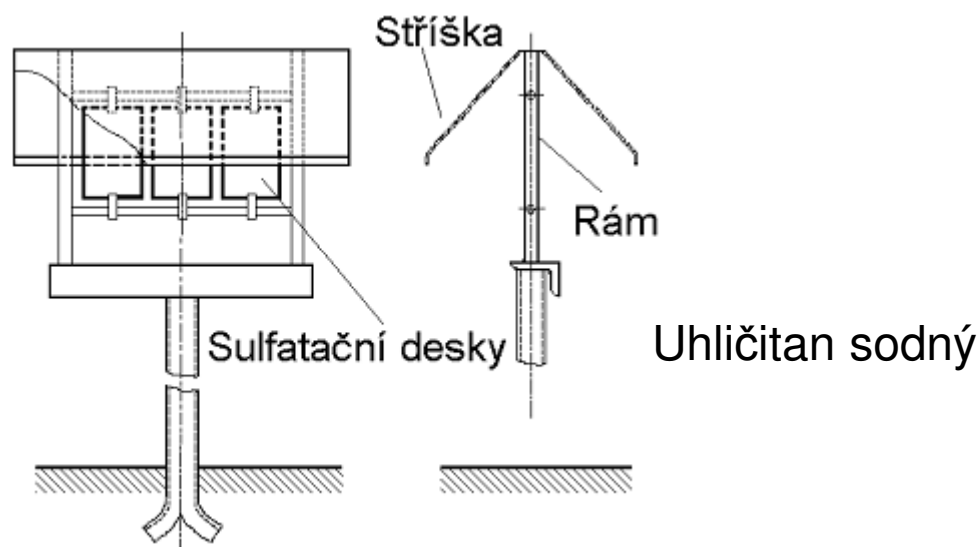
- Sulfatační desky (reakce SO_2 s PbO_2)



Monitorování korozní agresivity

Monitorování depozice škodlivin

- Depozice SO_2 na alkalickém povrchu

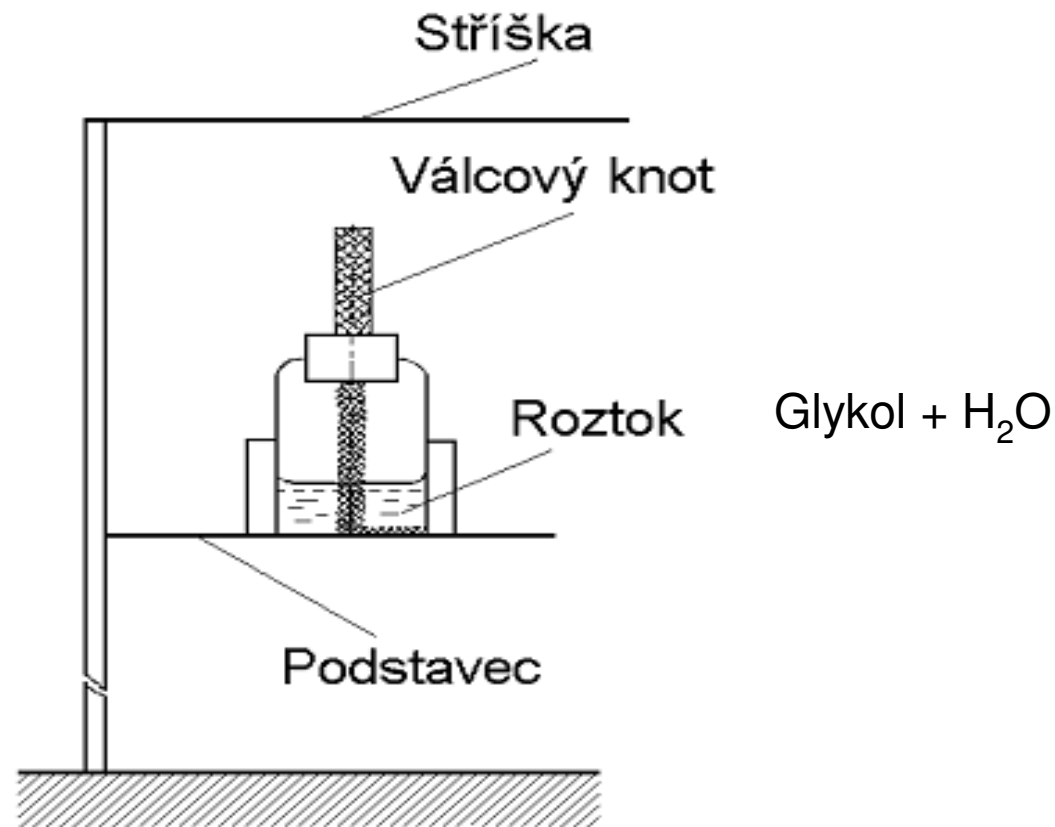


- Doba expozice 30 dnů

Monitorování korozní agresivity

Monitorování depozice škodlivin

- Metoda mokré svíce (depozice Cl^-)

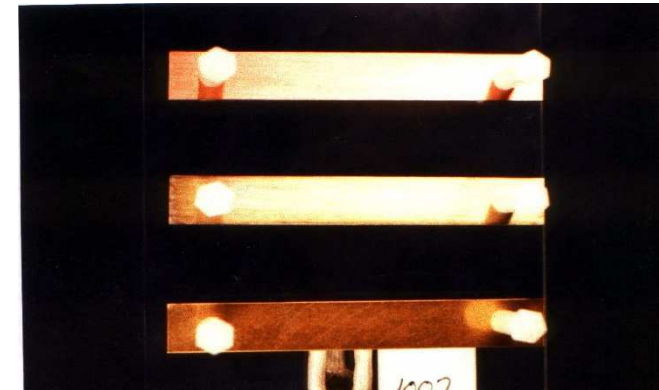


Korozní agresivita vnitřních prostředí

© ivkud

Klasifikační systém IEC 654-4 (ANSI/ISA)

Úroveň znečištění			
G1	G2	G3	GX
nízká	Střední	vysoká	velmi vysoká
< 30	< 100	< 200	≥ 200
Korozní přírůstek Cu za 30 dní (nm)			



Korozní agresivita vnitřních prostředí

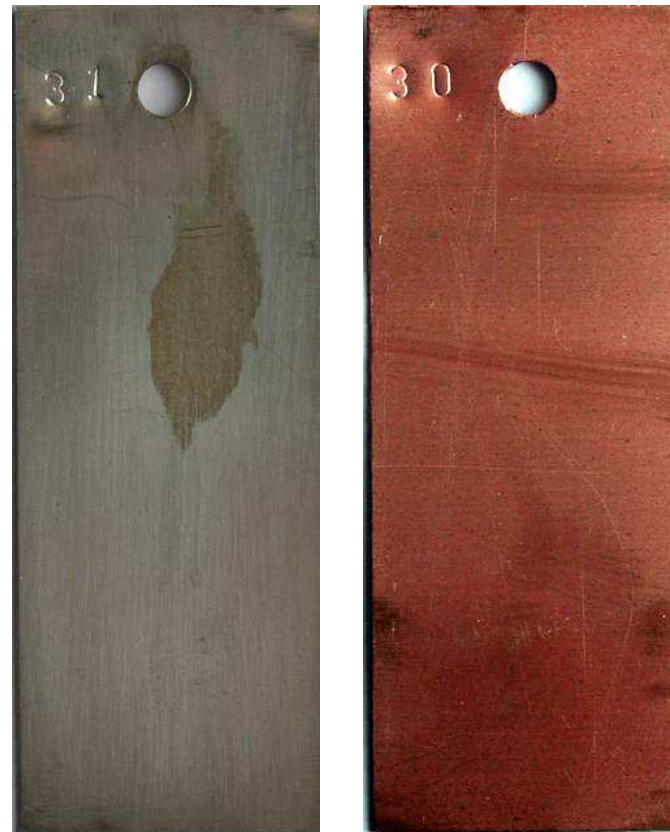
Klasifikační systém ISO

Stupeň korozní Agresivity	Typové prostředí	
	Vytápěné	Nevytápěné
IC 1	s kontrolovanou rel. vlhkostí (< 40 %), bez rizik vzniku kondenzace, nízká úroveň znečištění, žádná specifická znečištění . (např. výpočetní střediska, muzea s kontrolou podmínek)	s vysoušením, nízká úroveň znečištění, žádné specifické znečištění. (např. sklady vojenské techniky)
IC 2	s nízkou rel. vlhkostí (<50%), s jistou fluktuací rel. vlhkostí, bez rizika kondenzace , nízká úroveň znečištění bez specifických složek znečištění. (např. muzea, velíny)	s plynulými změnami teploty a rel. vlhkostí, bez rizika kondenzace, nízká úroveň znečištění. (např. sklady s malou frekvencí teplotních změn)
IC 3	s rizikem fluktuace teploty a rel. vlhkosti, střední úroveň znečištění s rizikem specifických znečištění. (např. rozvodny v energetice)	s zvýšenou rel. vlhkostí (50 – 70 %) s periodickou fluktuací rel. vlhkosti, bez rizika kondenzace, zvýšená úroveň znečištění, nízké riziko specifických znečištění . (např. kostely v čistých oblastech, telekomunikační boxy ve venkovských prostředích)

Korozní agresivita vnitřních prostředí

Klasifikační systém ISO:

- Zkušební vzorky Cu, Ag
- Velikost (50 x 30 mm)
- Doba expozice 30 dní
- Vyhodnocení
 - Změna hmotnosti
 - Vzhledový rating
 - Analýza obrazu
 - Barevné změny



Korozní agresivita vnitřních prostředí

© ivkud

Korozní senzory (meandr $2,5 \cdot 10^{-7}$ m)



Přístroj pro vyhodnocování
korozního znehodnocení senzoru
(Rohrback Cosasco Systém, Inc)

Korozní agresivita vnitřních prostředí

Výhody

- Reakce senzoru s prostředím
- Relativně snadné vyhodnocení

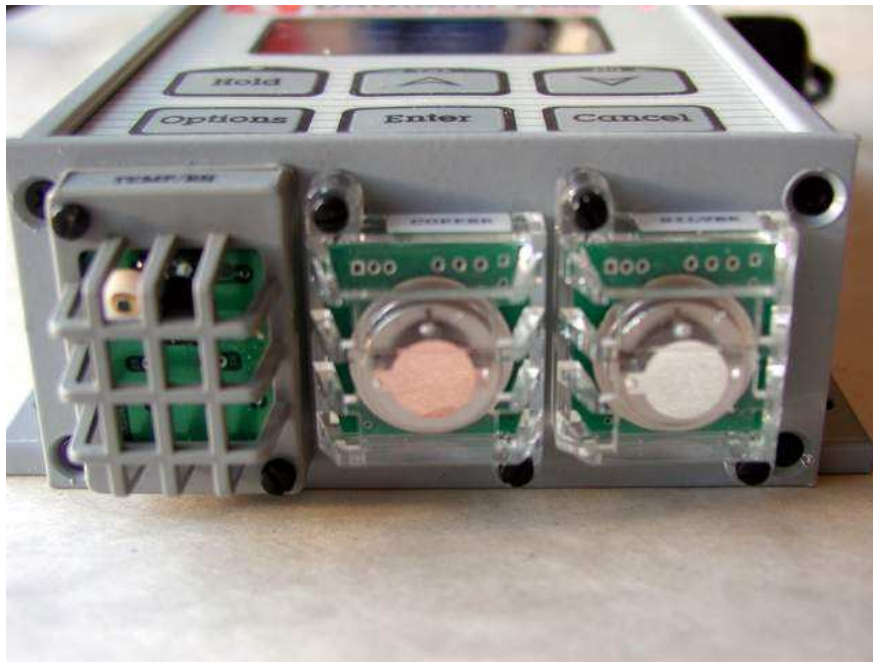
Nevýhody

- Drahé sondy pro jednorázové použití

Korozní agresivita vnitřních prostředí

© ivkud

Korozimetry



Korozní agresivita vnitřních prostředí

Výhody

- Téměř okamžité výsledky
- Možnost zpracování výsledků na PC

Nevýhody

- Drahé zařízení
- Náhradní sondy