

ATMOSFÉRICKÁ KOROZE

KOROZNÍ AGRESIVITA ATMOSFÉR



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze





Koroze alternativních zdrojů energie

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



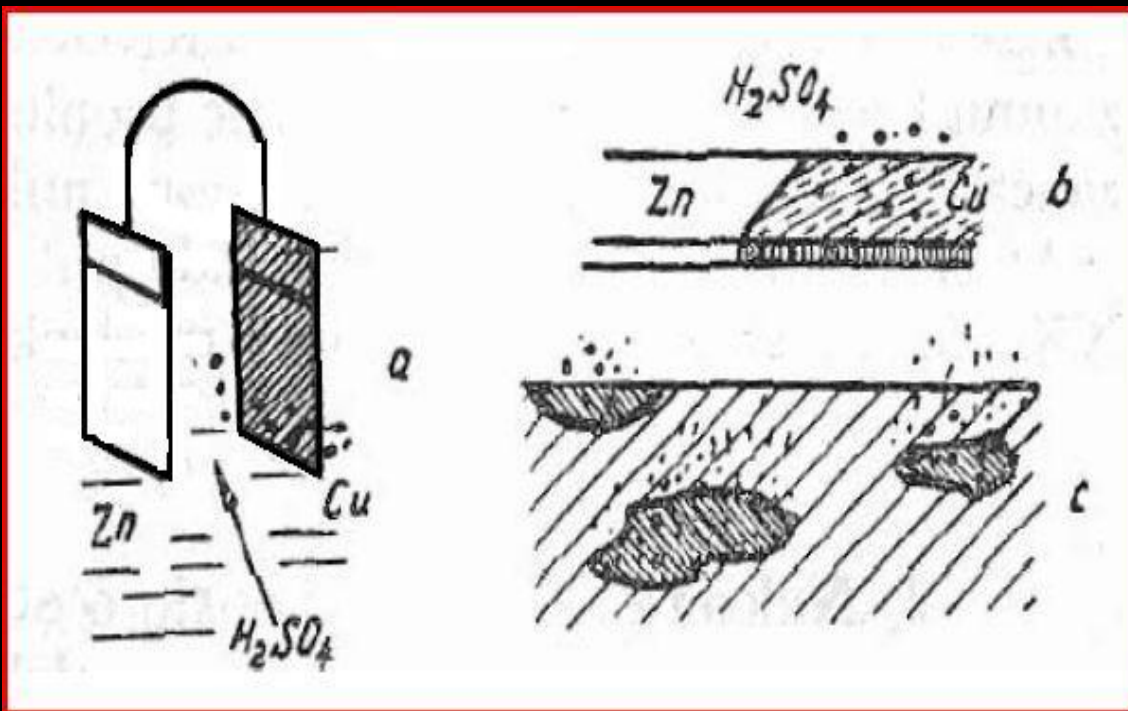
Korozní systém v atmosféře

soustava

kov - atmosféra, ve které za daných podmínek dochází ke koroznímu procesu v určitém časovém intervalu a na určité hladině pravděpodobnosti.

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze





de la Rive
1801 - 1873

makročlánek (vlevo) – mikročlánek (vpravo)

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze

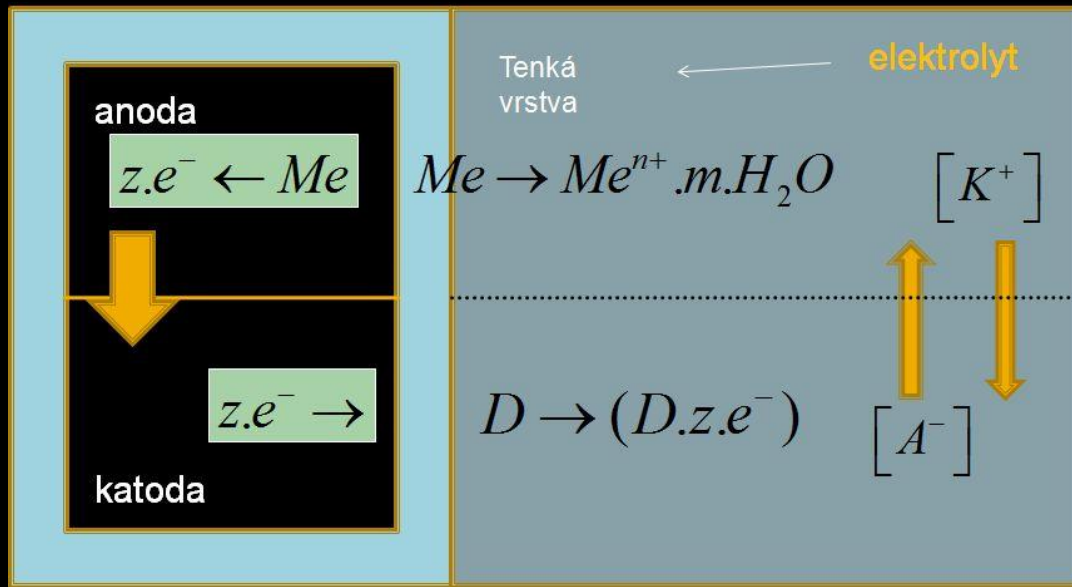


Charakteristické znaky atmosférické koroze:

- zvláštní případ koroze ve vodném prostředí
- tenká vrstva elektrolytu na povrchu kovu
- proces probíhá pouze s kyslíkovou depolarizací
- v mírném pásmu diskontinuální proces
- vznik výhradně tuhých produktů

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze





Vodné prostředí:
Kontinuální proces

Atmosférické prostředí:

Není trvalá existence elektrolytu - Diskontinuální proces
 (charakteristická zvláštnost)

Povrchové úpravy materiálů
téma 03 – Atmosférická koroze



Anodický děj – přechod kovu na kovové ionty (oxidace)



Katodický děj – redukce depolarizátoru - kyslíková depolarizace



Korozní prostředí - atmosféra:

vznik nerozpustné korozní zplodiny

vznik dalších korozních zplodin vlivem přítomných chloridů, oxidu siřičitého aj. složek atmosféry

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



A kdy bude atmosférická koroze probíhat ?

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



Vernon graf

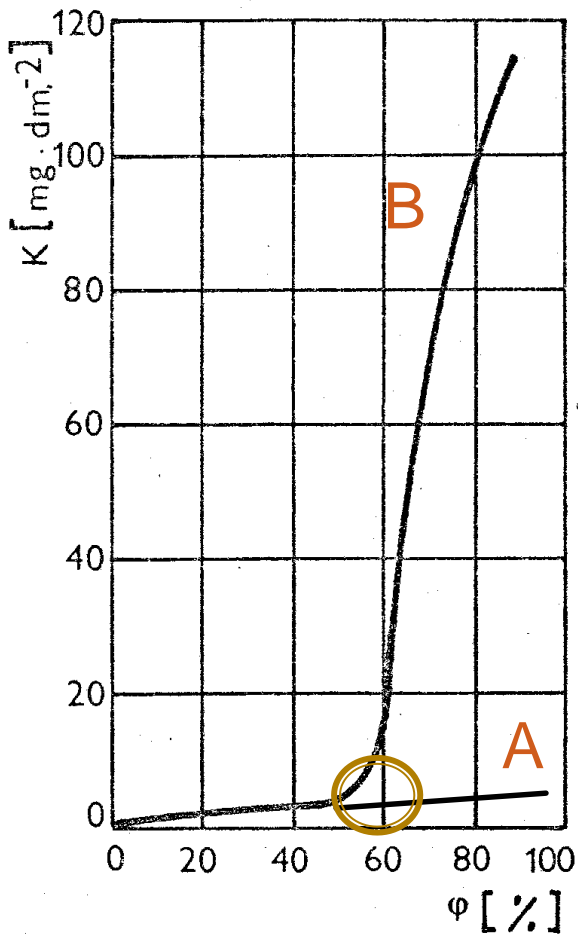
Závislost koroze na φ a Z vzduchu

φ ... relativní vlhkost vzduchu (%)

$\varphi = 60 - 70\%$ KRITICKÁ VLHKOST 

Hodnota kritické vlhkosti Φ ovlivňuje:

- tvorbu povrchového elektrolytu
- vznik a složení korozních zplodin



Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



Vernon graf

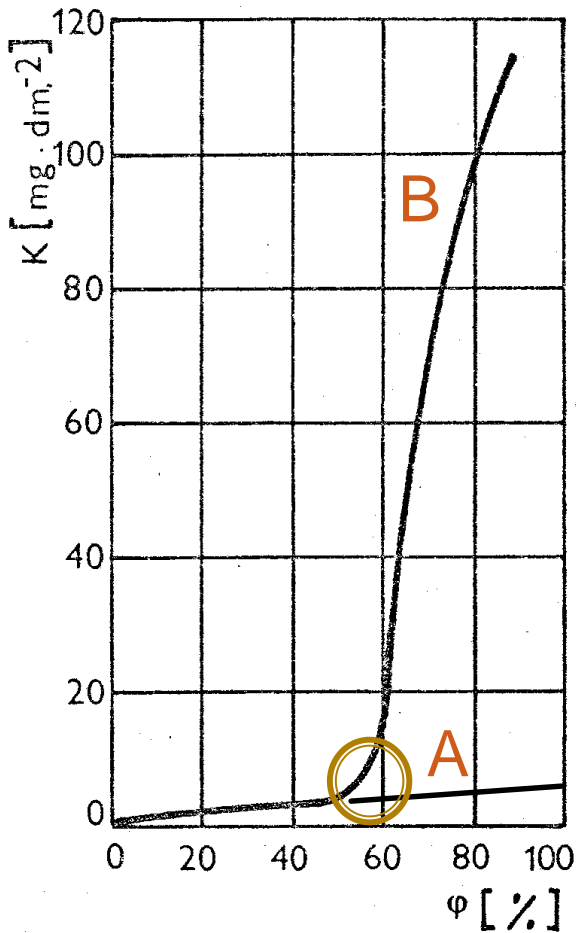
Závislost koroze na φ a Z vzduchu

φ ... relativní vlhkost vzduchu (%)

K ... koroze ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$)

A ... elektrolyt bez znečištění

B ... elektrolyt + 0,01 % SO_2



Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



Závislost kritické vlhkosti na geometrii povrchu



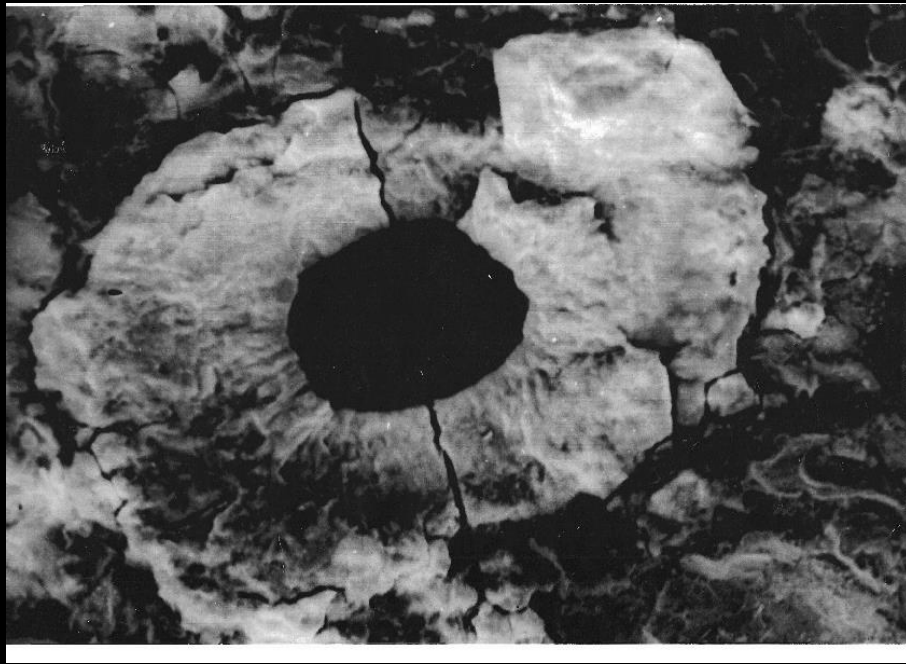
A ... zrcadlový povrch - $\phi > 95 \%$ (první fáze)

B ... tryskaný povrch - $\phi < 50 \%$ (ihned)

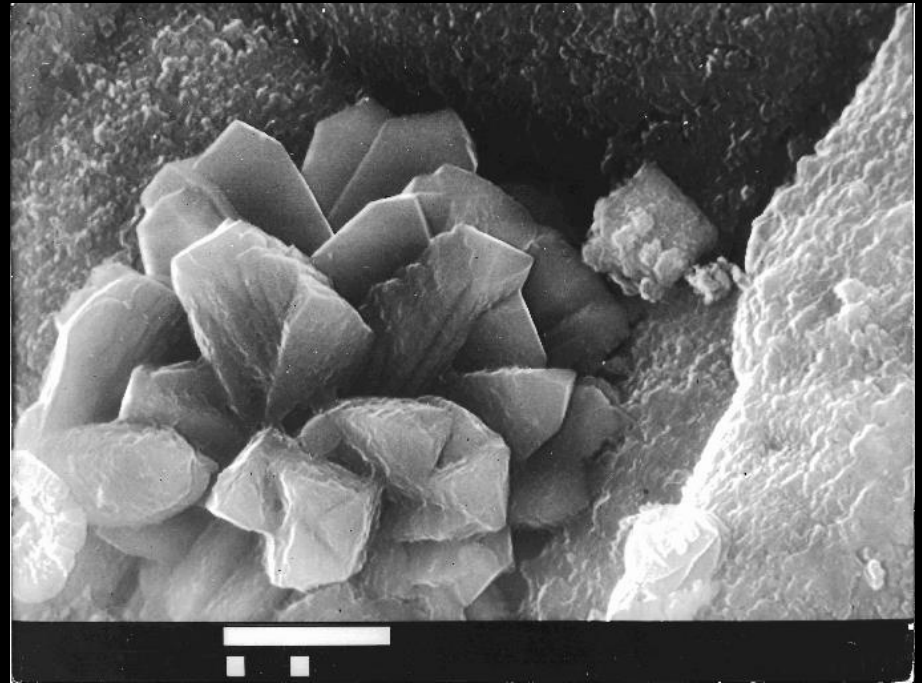
Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



iniciace procesu produkty znečištění



Solné hnízdo na povrchu



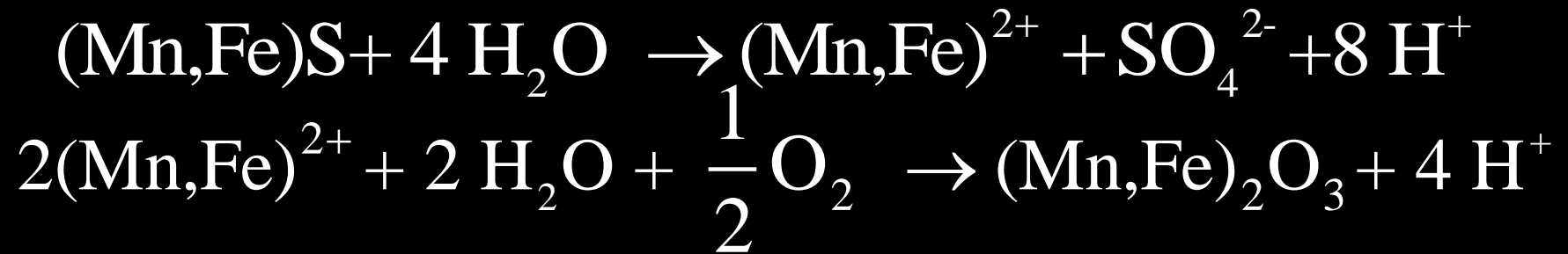
Solný depozit na povrchu

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



Mechanismus atmosférické koroze

- Hydrolýza nestabilních vměstků sulfidového typu (Mn, Fe)S



Tato primárně vzniklá rez má tři významné vlastnosti ovlivňující další mechanismus korozního procesu

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



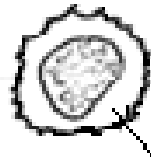
Hydrolýza MnS



sulfid manganu

A

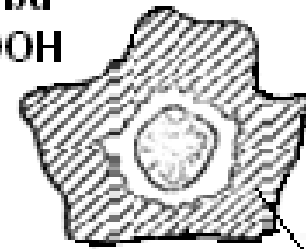
Rozšiřování MnS



oxid manganu

B

Tvorba
FeOOH



oxidy železa

C

Tři stadia tvorby sloučenin železa

A – hydrolýza MnS

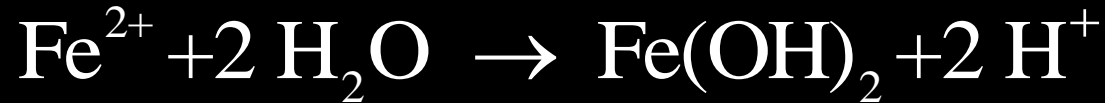
B – rozšiřování oblasti za vzniku oxidu manganu

C – postupný vznik oxohydroxidu železa a oxidu železa

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



1. Koloidní charakter rzi iniciuje anodické reakce:



FeO(OH) oxohydroxid železa

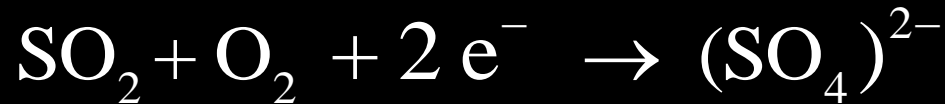
základní složka rzi

různé krystalové modifikace - α , β , γ formy

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



2. Rez je významný katalyzátor oxidace oxidu siřičitého,
(v znečištěné atmosféře průmyslových aglomerací):



$(\text{SO}_4)^{2-}$ síranové ionty - základní složka rzi

ovlivňuje kinetiku procesu

S^{2-} sulfidové ionty - významná složka rzi

ovlivňuje vznik sulfidů kovů (tmavnutí Ag, Cu)

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



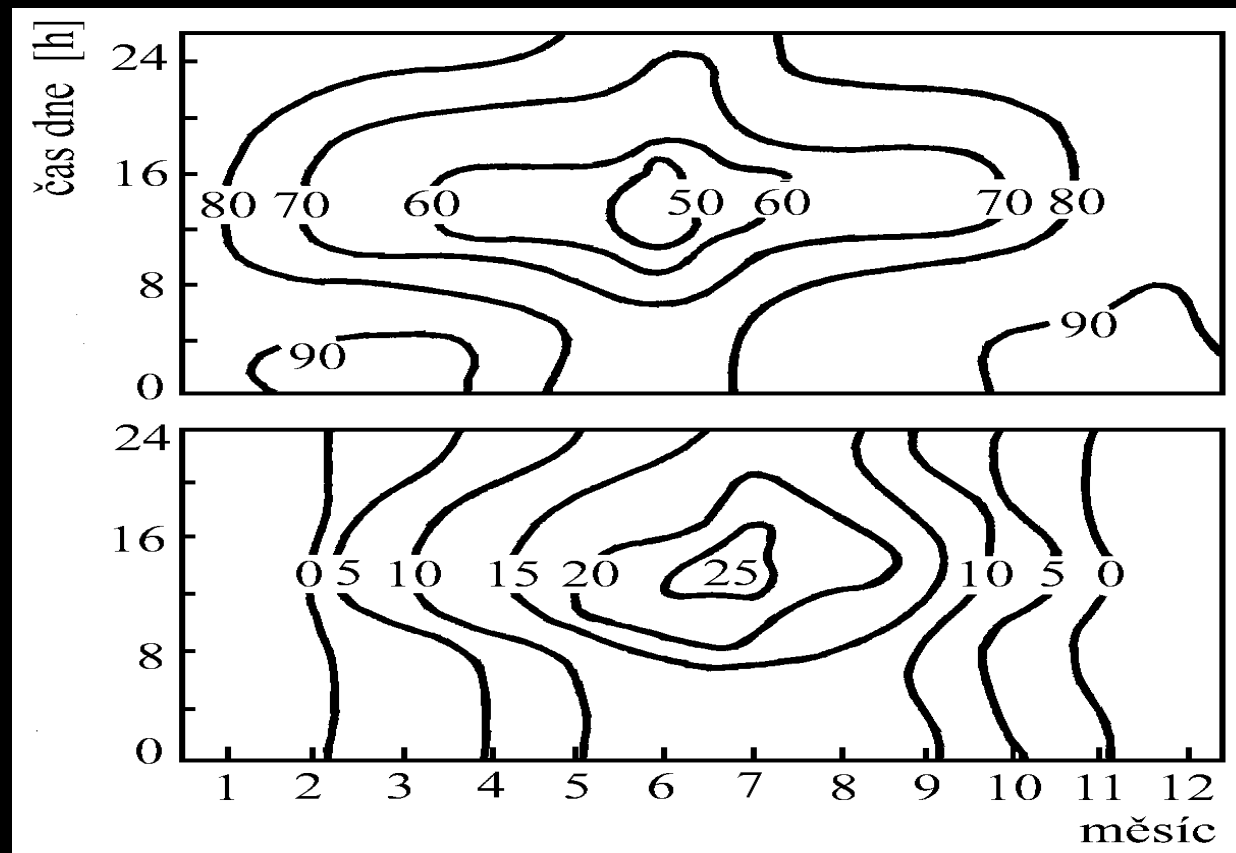
3. Síranové ionty ve rzi reagují se sloučeninou $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}}$:



FeSO_4 síran železnatý - základní složka rzi
ovlivňuje kinetiku procesu

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze





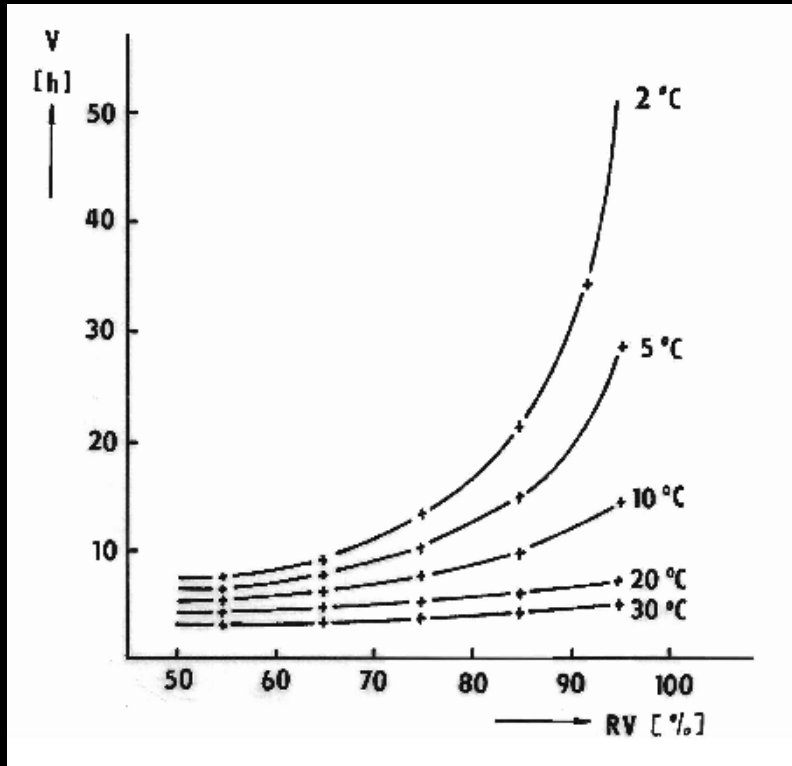
GRAF ČETNOSTI VLHKOSTI ϕ (%) A TEPLOTY ($^{\circ}\text{C}$)

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



Doba ovlhčení τ



Doba ovlhčení τ (h/rok)

čas kdy $\varphi \geq 80 \%$; $t > 0 \text{ }^\circ\text{C}$

(v ČR od 3.500 h do 5.500 h/rok)

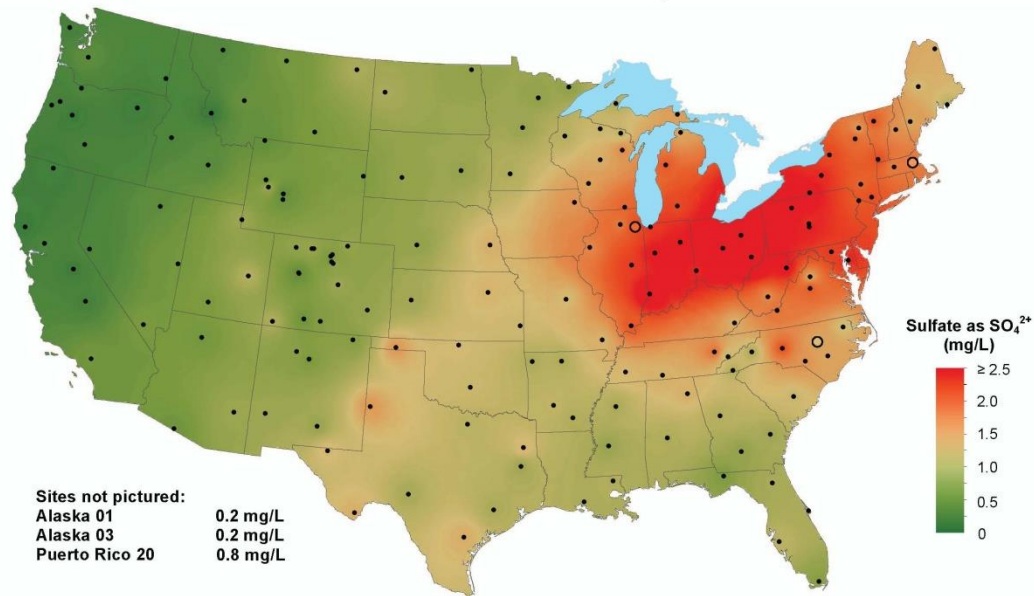
Závislost času ovlhčení
na relativní vlhkosti a teplotě vzduchu.

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



Sulfate ion concentration, 1994



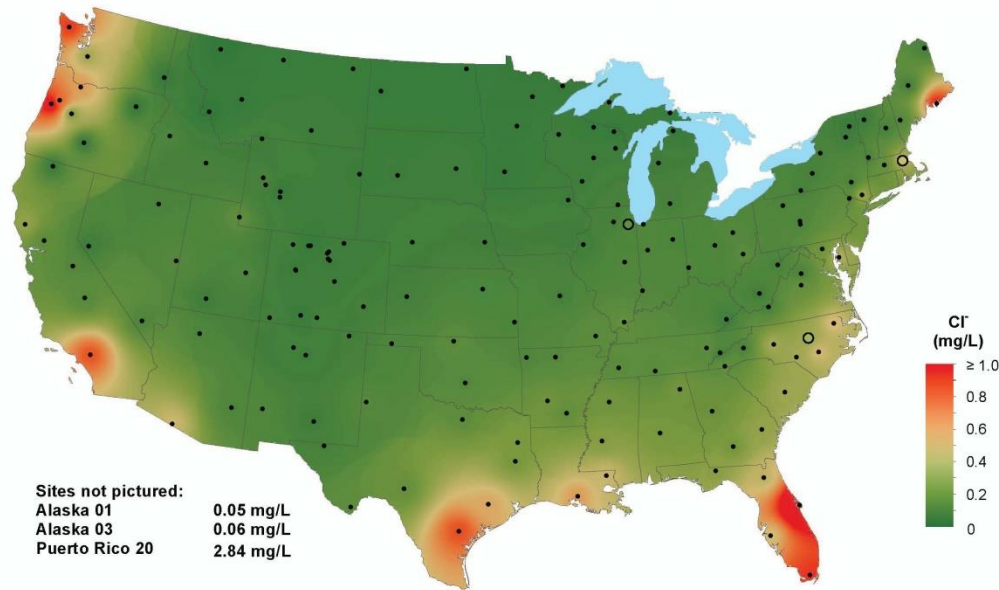
National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network
<http://nadp.isws.illinois.edu>

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



Chloride ion concentration, 1994

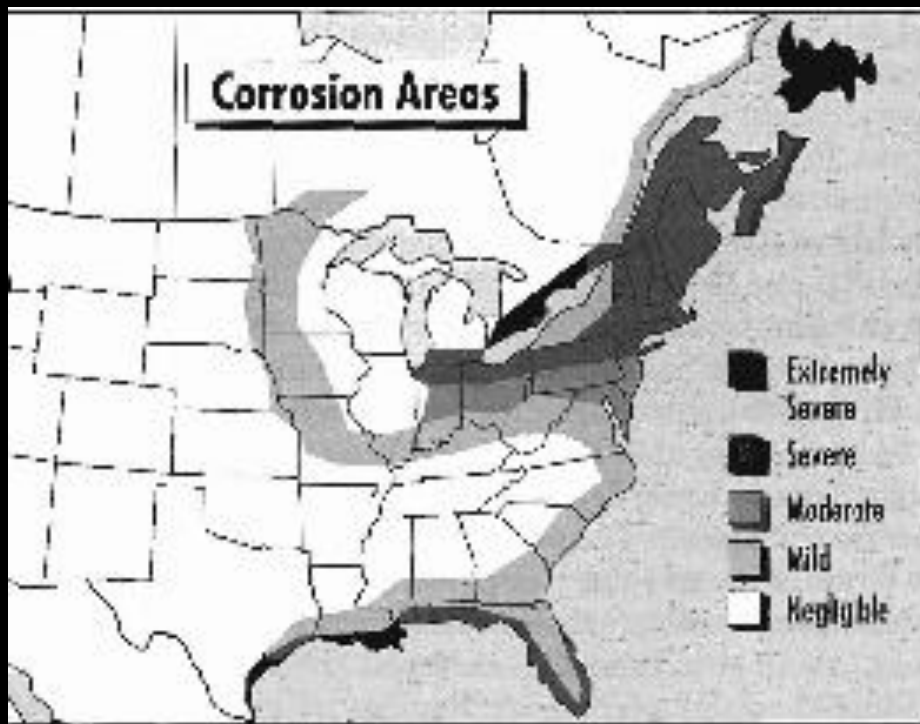


National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network
<http://nadp.isws.illinois.edu>

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze





Korozní agresivita
pro automobily – USA

Růst vlivu automobilního
průmyslu



nárůst znečištění atmosféry:

oxid siřičitý SO_2

oxidy dusíku NO_x

ozón

tuhé depozity

jiné

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



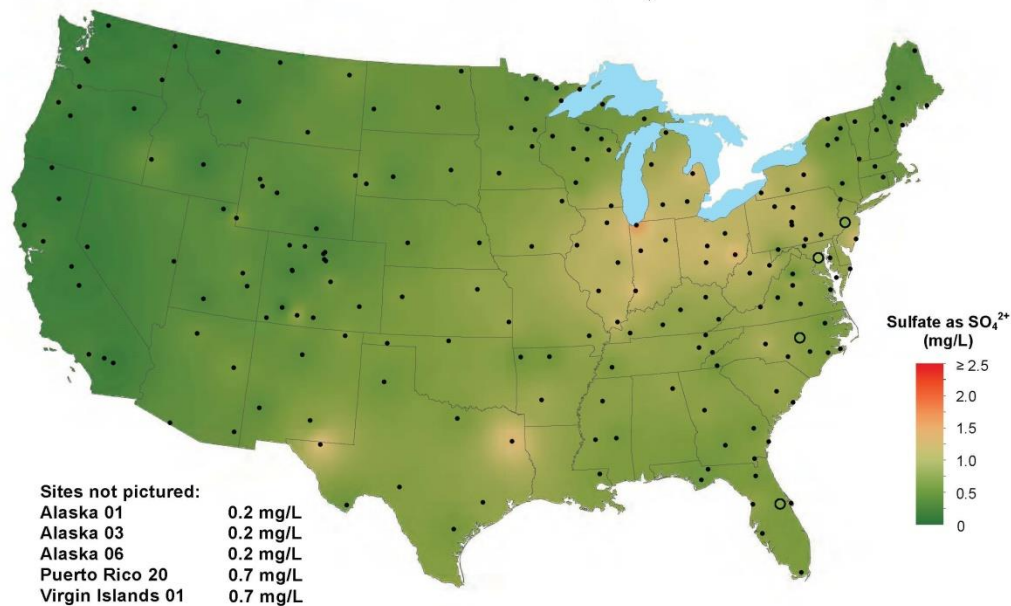


Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



Sulfate ion concentration, 2010



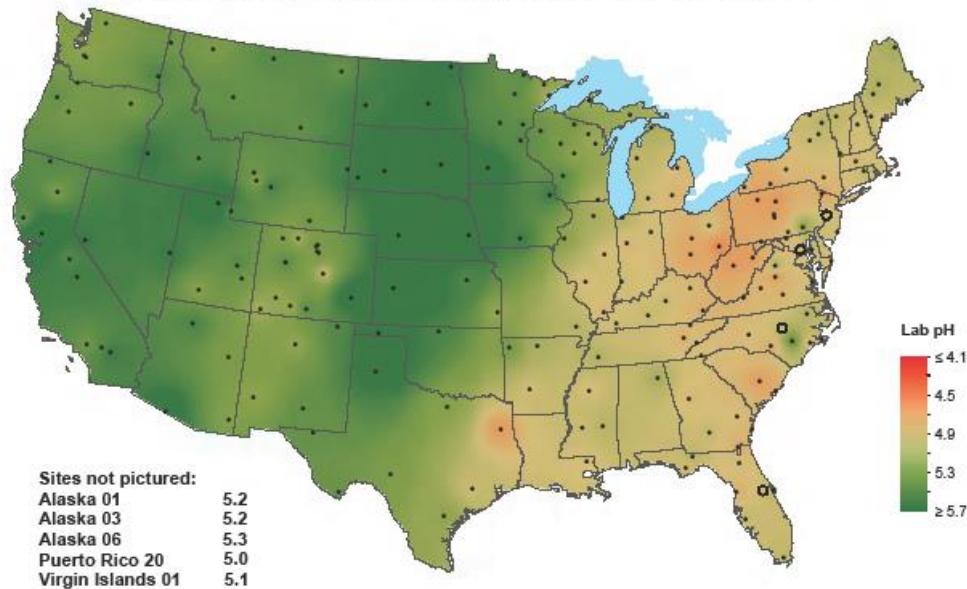
National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network
<http://nadp.isws.illinois.edu>

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



Hydrogen ion concentration as pH from measurements made at the Central Analytical Laboratory, 2010



National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network
<http://nadp.isws.illinois.edu>

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



Dlouhodobý proces rezivění oceli

$$v_{k(u)} = M \cdot \tau^{n1} \cdot Z^{n2}$$

$v_{k(u)}$.. korozní rychlost ($\mu\text{m}/\text{rok}$)

τ .. doba ovlhčení (h /rok)

Z .. Znečištění atmosféry (SO_2 mg/m².d)

$M, n1, n2$.. konstanty

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



tenká vrstva elektrolytu na povrchu kovu
nezbytná podmínka průběhu procesu

Kategorie doby ovlhčení (h/rok)

T1	< 10
T2	10 až 250
T3	250 až 2500
T4	2500 až 5500
T5	> 5500

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



obsah oxidu siřičitého v atmosféře
faktor zrychlení kinetiky procesu

Kategorie znečištění Z $\text{mg SO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$

P₀ < 10

P1 11 až 35

P2 35 až 80

P3 80 až 200

P4 > 200

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



doba ovlhčení a obsah oxidu siřičitého v atmosféře pro mírné pásmo – vnitrozemí

Kategorie doby ovlhčení:

T 4 2500 – 5500 h/rok

Kategorie znečištění:

P1 až P3 11 – 200 mg SO₂*m⁻² *d⁻¹

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



Kinetika atmosférické koroze

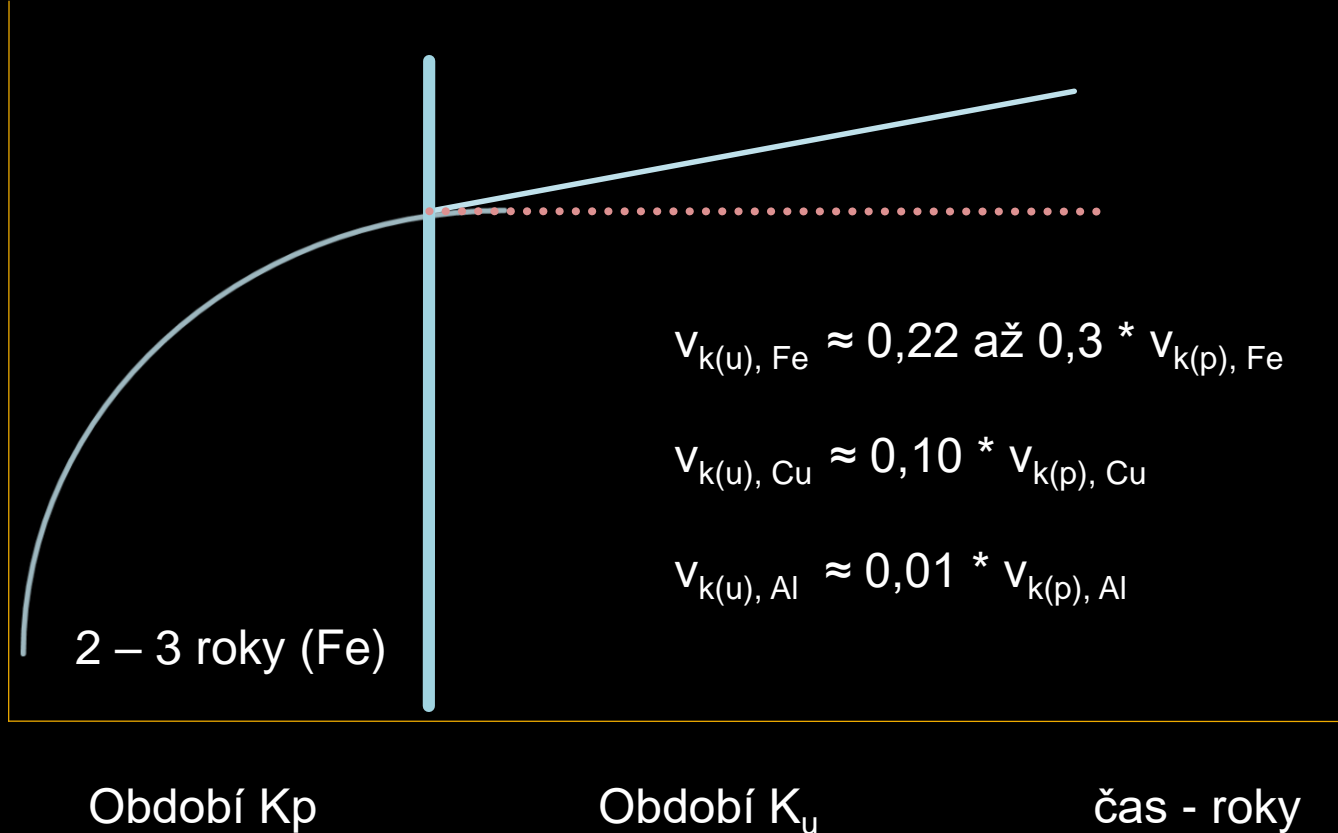
$$V_{kor(u),Fe} = M \cdot \tau^n \cdot Z^m$$

- $V_{kor(u),Fe}$ koroze železa v ustáleném stavu
 T (tau) doba ovlhčení – počet h/ rok - $\phi \geq 80 \%$, $T > 0 \text{ } ^\circ\text{C}$
v podmínkách ČR 3200 h až 5000 h
 Z stupeň znečištění atmosféry oxidem siřičitým

Povrchové úpravy materiálů
téma 03 – Atmosférická koroze



Koroze



Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



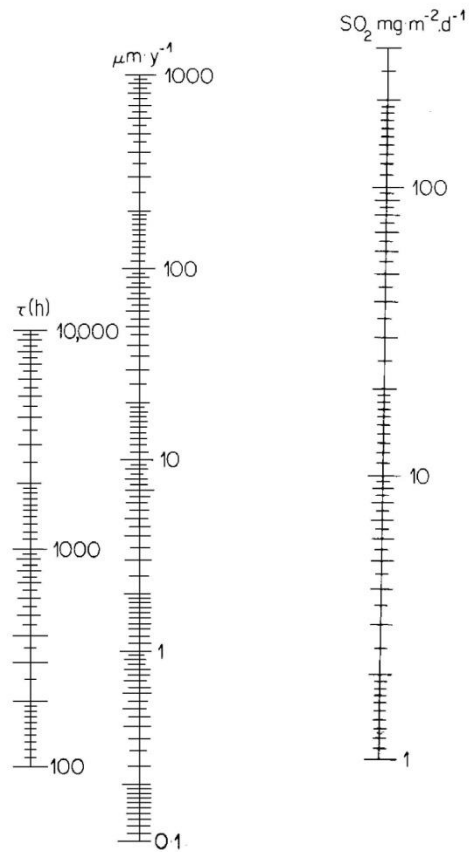


Figure 41. An example of a nomogram for the assessment of the 'stationary' corrosion rate of carbon steel in the atmosphere.

Korozní agresivita atmosféry

C1 velmi nízká	< 0,1 μm/rok
C2 nízká	0,1 až 1,5 μm/rok
C3 střední	1,5 až 6,0 μm/rok
C4 vysoká	6,0 až 20,0 μm/rok
C5 velmi vysoká	20,0 až 90,0 μm/rok

Údaje z tabulek korozní agresivity

Údaje z dlouhodobých měření

Údaje z hydrometeorologických dat

→ odvození korozní agresivity z nomogramu

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze





Charakteristický znak procesu - vznik tuhých produktů

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



Stupeň korozní agresivity	Ustálená rychlost koroze oceli (μm za rok)	Korozní úbytek oceli za 10 let (μm)	Charakteristika atmosféry
1	1	1	Velmi málo agresivní
2	1 - 5	1 - 10	Málo agresivní
3	5 - 10	100 - 150	Středně agresivní
4	10 - 30	150 - 350	Silně agresivní
5	30 - 50	350 - 600	Velmi silně agresivní

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



PŘEHLED ZÁKLADNÍCH SLOŽEK RZI

Al - hliník

γ -Al₂O₃, γ -AlO(OH), α -Al(OH)₃, gel Al(OH)₃

amorfnní bázické sírany typu Al₂(SO₄)₃ · x Zn(OH)₂

amorfnní bázické chloridy typu AlCl₃ · x Zn(OH)₂

Povrchové úpravy materiálů

téma 03 – Atmosférická koroze



PŘEHLED ZÁKLADNÍCH SLOŽEK RZI

Zn - zinek

ZnO , β - $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$, $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$,
 $ZnSO_4 \cdot x H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 4 Zn(OH)_2$, ZnS
 $ZnCl_2 \cdot x Zn(OH)_2$

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



PŘEHLED ZÁKLADNÍCH SLOŽEK RZI

Cu - měď

CuO , Cu_2O , $\text{CuCO}_3 \cdot 2 \text{Cu(OH)}_2$,

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$, CuS

CuCl_2 , $\text{Cu(OH)}_3\text{Cl}$,

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



PŘEHLED ZÁKLADNÍCH SLOŽEK RZI

Fe - nelegovaná ocel

α -FeO(OH), γ -FeO(OH), β -FeO(OH)

Fe(OH)₃, Fe(OH)₂, Fe₂O₃

FeSO₄, FeSO₄ · 4 H₂O, FeSO₄ · 7 H₂O, Fe₂(SO₄)₃

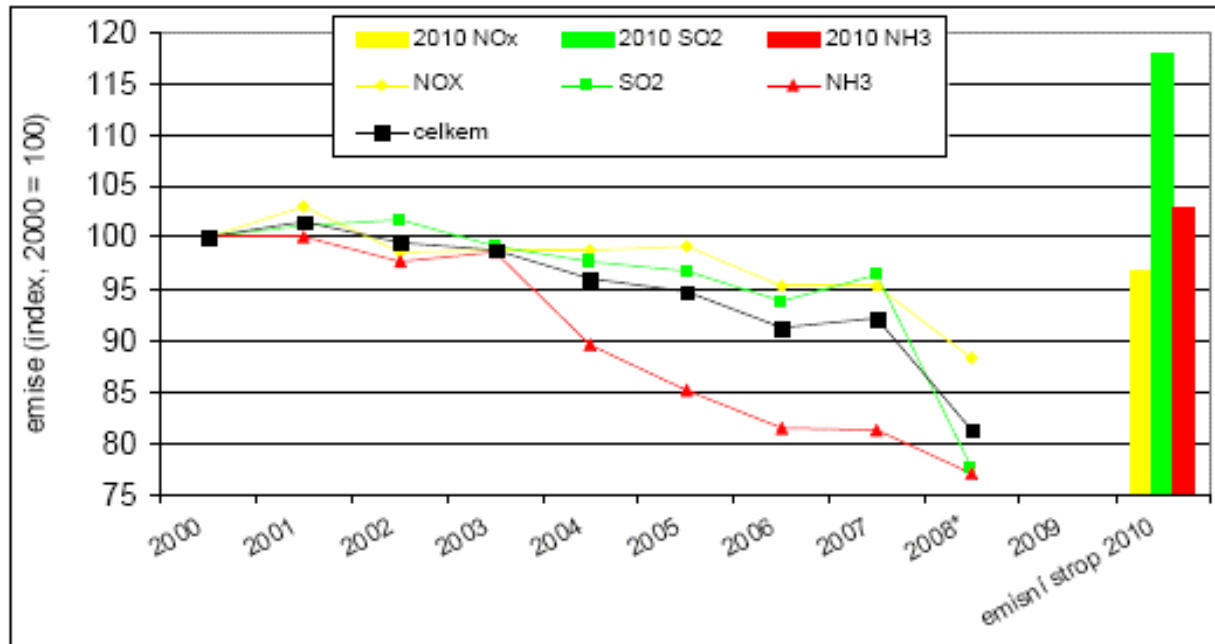
FeCl₂, FeCl₃,

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze



VYHODNOCENÍ INDIKÁTORU

Graf 1 Vývoj celkových emisí okyselujících látek v ČR, 2000–2008* a úrovně národních emisních stropů pro rok 2010 [index, 2000 = 100]



*předběžná data

Zdroj: ČHMÚ

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



Matematický model ČSN EN ISO 9223

$$r_{\text{corr}} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot \exp(0,02 \cdot \text{RH} + f_{\text{St}}) + 0,102 \cdot S_d^{0,52} \cdot \exp(0,033 \cdot \text{RH} + 0,040 \cdot T)$$

kde

r_{corr} rychlost koroze kovu po prvním roce expozice [$\mu\text{m}/\text{rok}$]

T roční průměrná teplota [$^{\circ}\text{C}$]

RH roční průměrná relativní vlhkost vzduchu [%]

P_d roční průměrná depoziční rychlost SO_2 [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]

S_d roční průměrná depoziční rychlost Cl^- [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]

$$f_{\text{St}} = 0,150 \cdot (T - 10) \text{ pro } T \leq 10 \text{ } ^{\circ}\text{C}, \text{ jinak } -0,054 \cdot (T - 10)$$

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



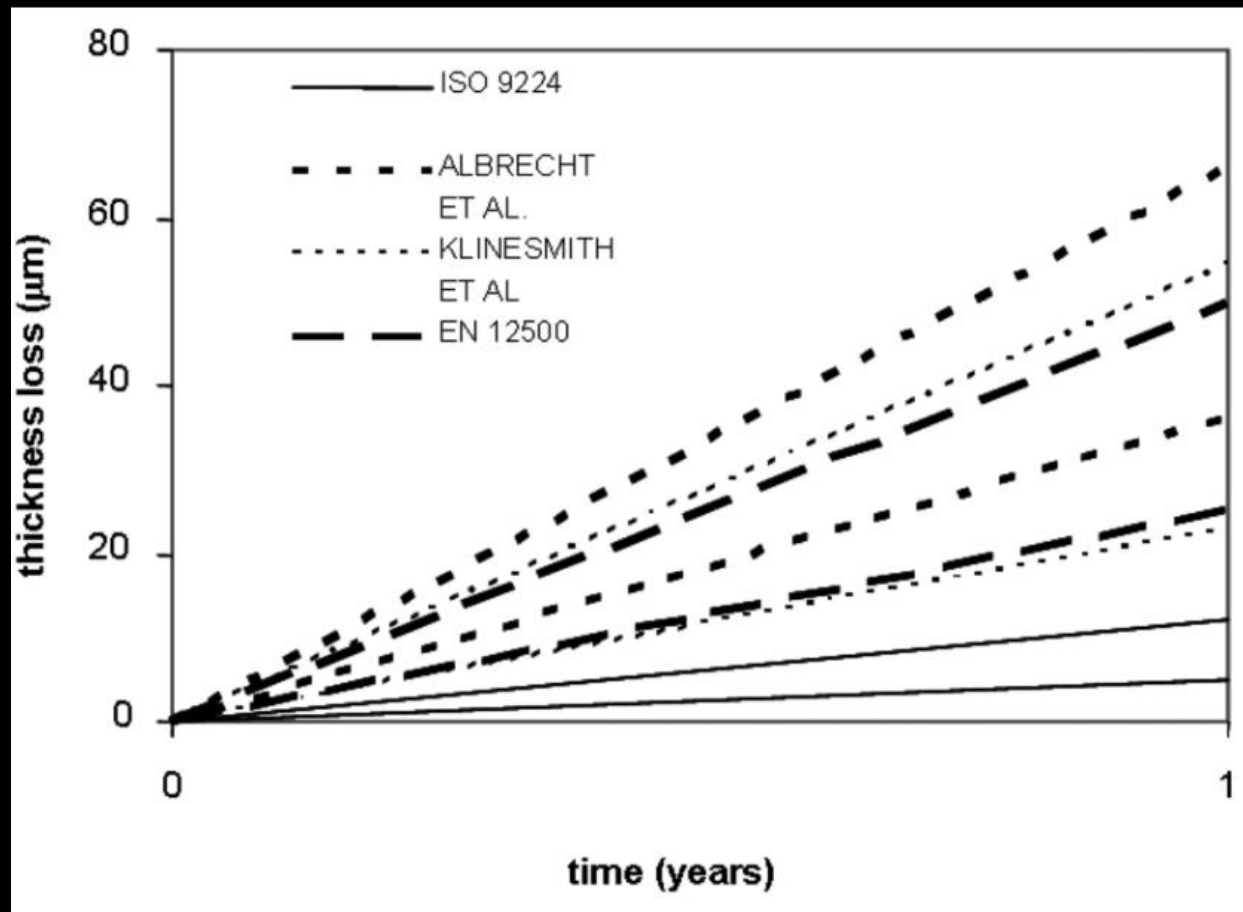
Stupně korozní agresivity atmosféry

(podle ustálené korozní rychlosti - ocel)

C 1	< 0,1	μm/rok	Velmi nízká
C 2	0,1 až 1,5	μm/rok	Nízká
C 3	1,5 až 6,0	μm/rok	Střední
C 4	6,0 až 20	μm/rok	Vysoká
C 5	> 20	μm/rok	Velmi vysoká

Povrchové úpravy materiálů
Atmosférická koroze

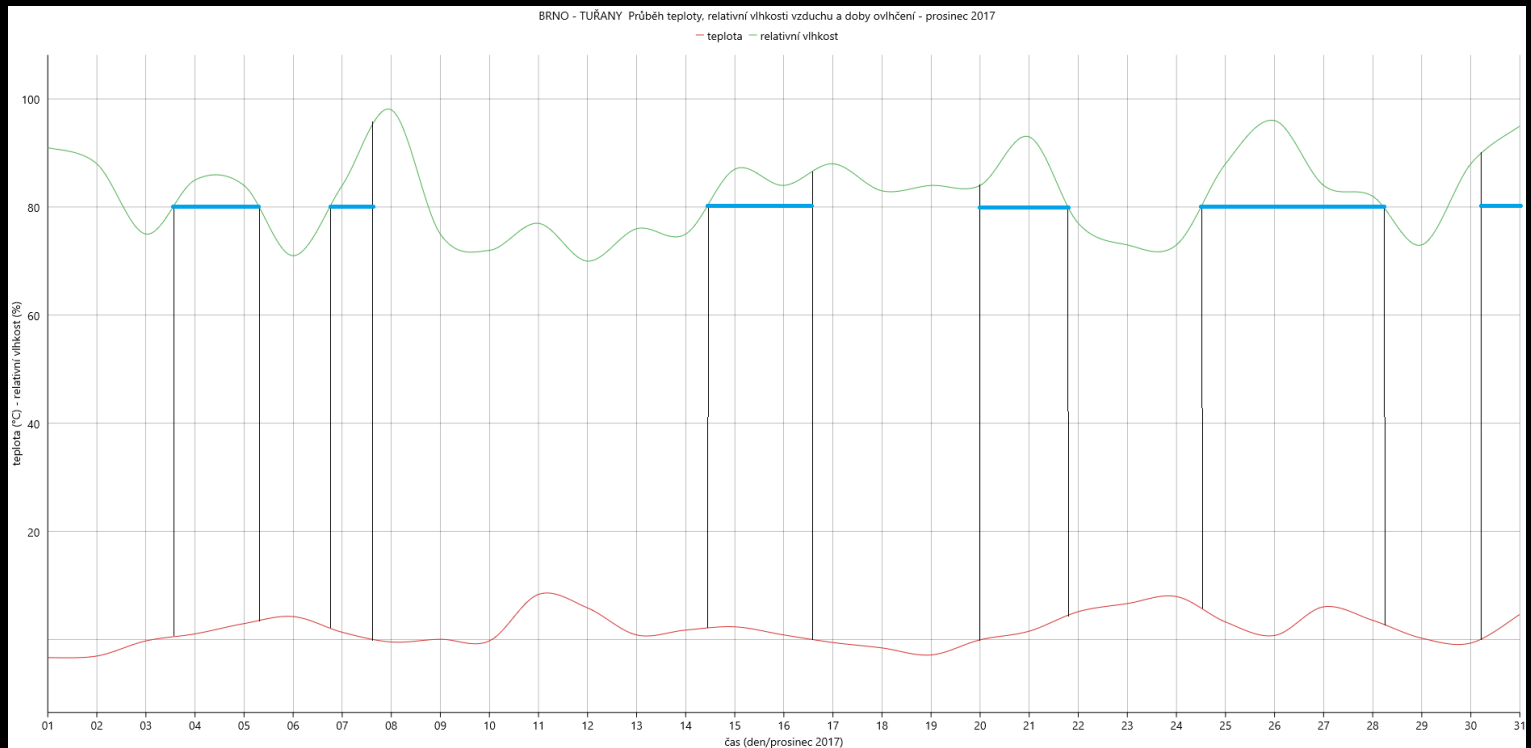




Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze





Počet hodin sum: 744 h
 Počet hodin τ : 264 h (35 %)

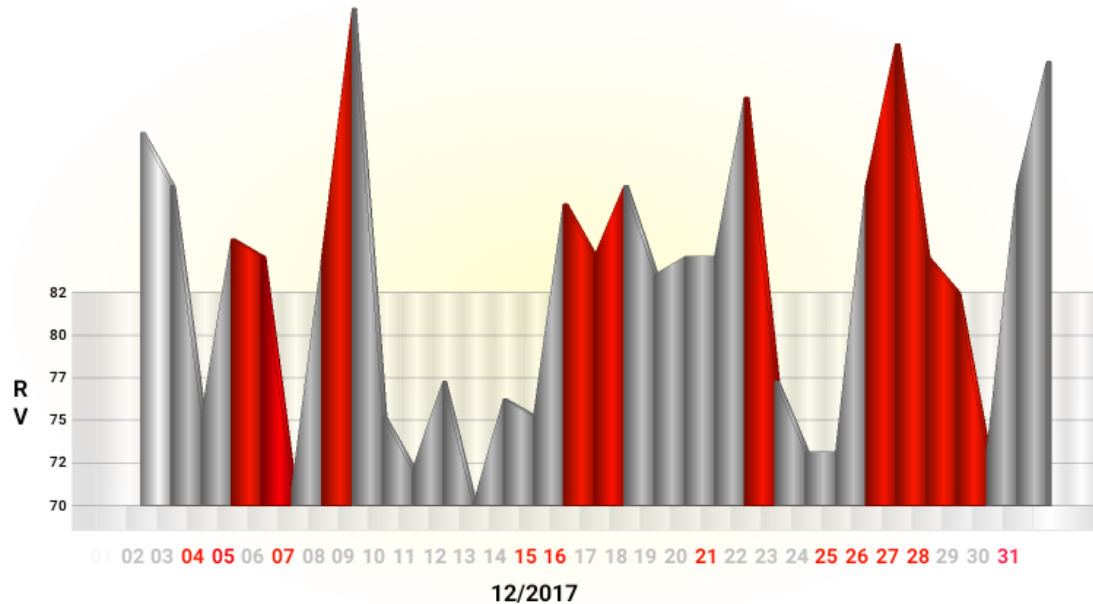
Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze



RV (%) - prosinec 2017

BRNO Tuřany



Počet hodin sum: 744 h

Počet hodin τ : 264 h (35 %)

Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze





Povrchové úpravy materiálů

Atmosférická koroze

