

ATMOSFÉRICKÁ KOROZE

KOROZNÍ AGRESIVITA ATMOSFÉR



Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze





Koroze alternativních
zdrojů energie

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



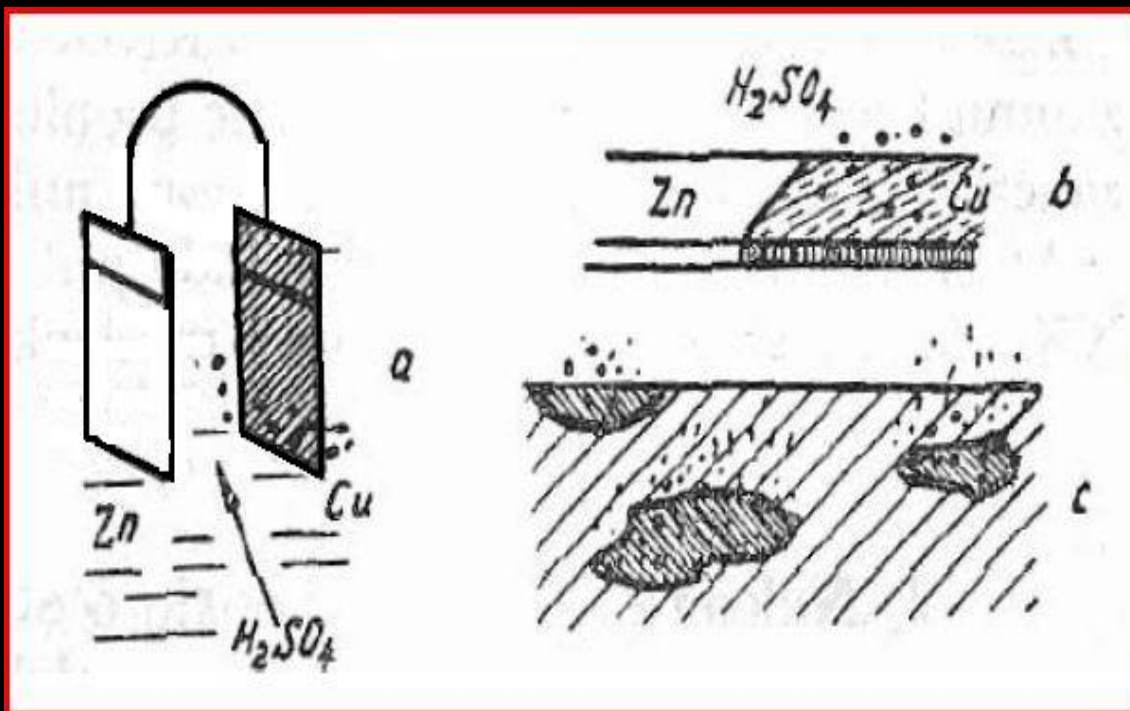
Korozní systém v atmosféře

soustava

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

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze





de la Rive
1801 - 1873

makročlánek (vlevo) – mikročlánek (vpravo)

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze

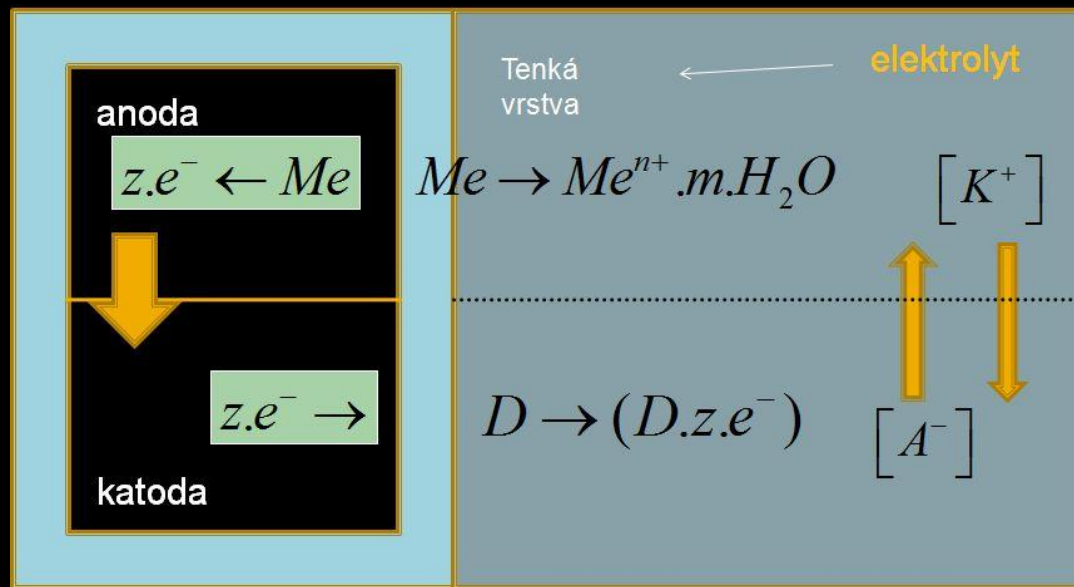


Charakteristické znaky atmosférické koroze:

- 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

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze





Vodné prostředí:
Kontinuální proces

Atmosférické prostředí:

Není trvalá existence elektrolytu - Diskontinuální proces
 (charakteristická zvláštnost)

Koroze a protikorozní ochrana
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

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



A kdy bude atmosférická koroze probíhat ?

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



Vernon graf

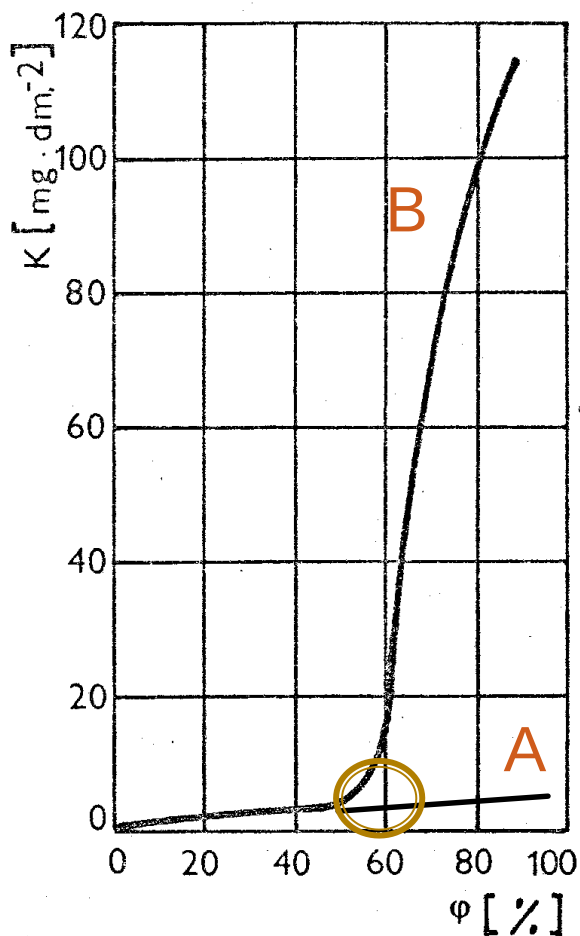
Závislost koroze na φ a Z vzduchu

φ ... relativní vlhkost vzduchu (%)

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

Hodnota kritické vlhkosti Φ ovlivňuje:

- tvorbu povrchového elektrolytu
- vznik a složení korozních zplodin



Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



Vernon graf

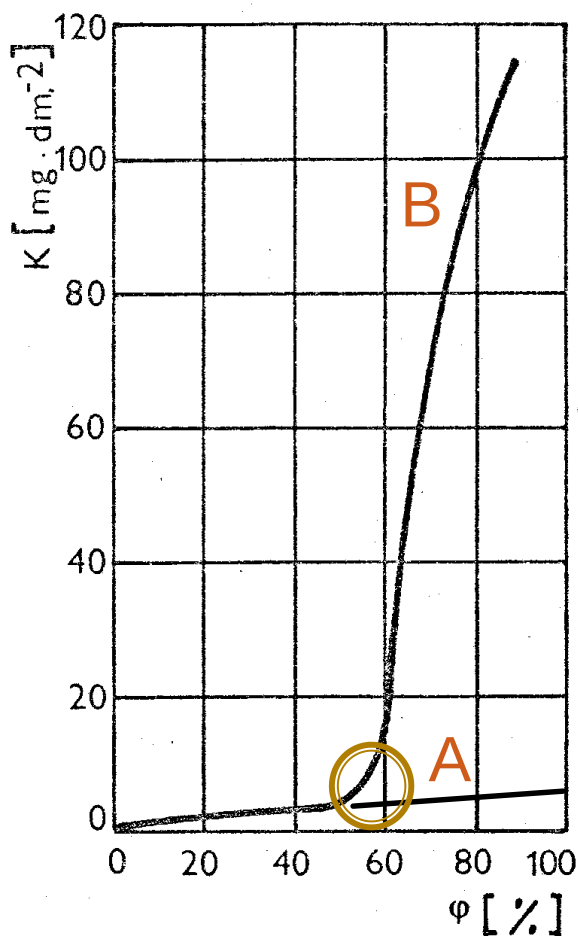
Závislost koroze na φ a Z vzduchu

φ ... relativní vlhkost vzduchu (%)

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

A ... elektrolyt bez znečištění

B ... elektrolyt + 0,01 % SO_2



Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



Závislost kritické vlhkosti na geometrii povrchu



A



B

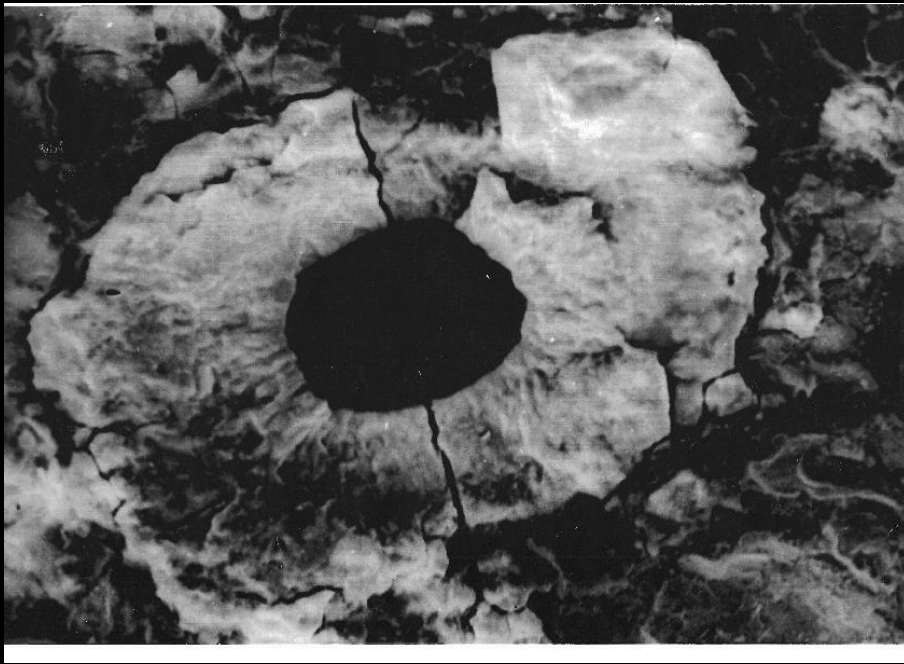
A ... zrcadlový povrch - $\Phi > 95 \%$ (první fáze)

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

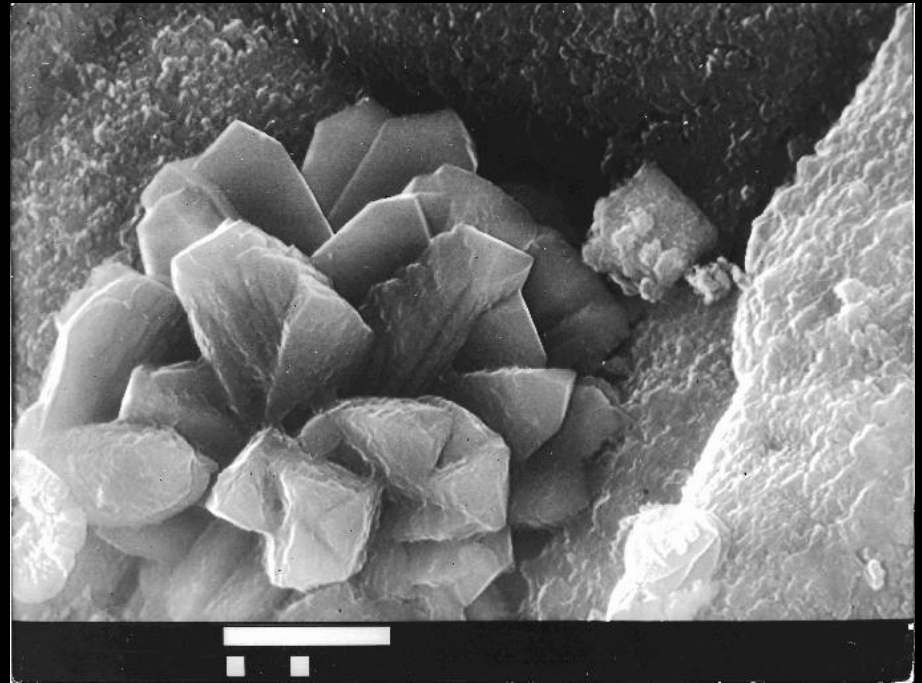
Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



iniciace procesu produkty znečištění



Solné hnízdo na povrchu



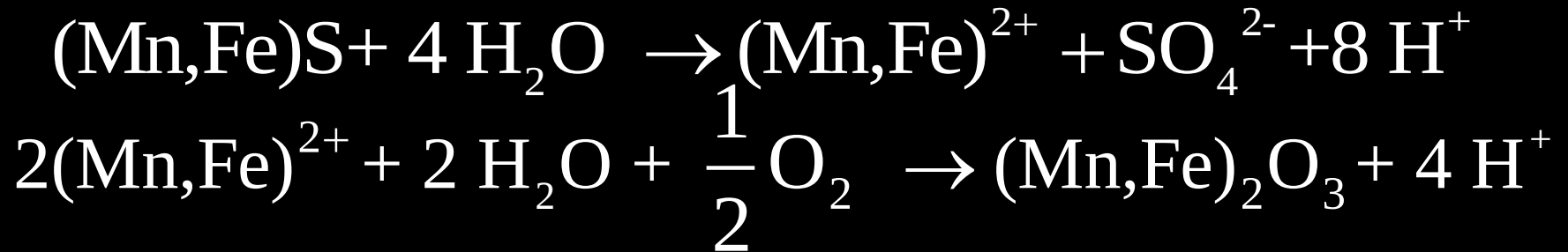
Solný depozit na povrchu

Koroze a protikorozní ochrana
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

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



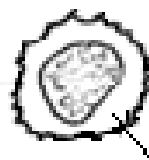
Hydrolýza MnS



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

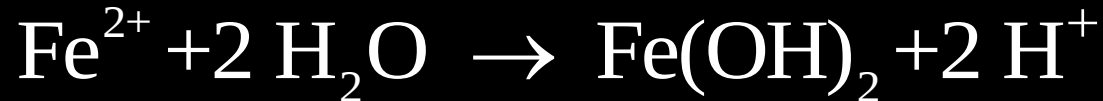
C – postupný vznik oxohydroxidu železa a oxidu železa

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



1. Koloidní charakter rzi iniciuje anodické reakce:



$\text{FeO}(\text{OH})$ oxohydroxid železa

základní složka rzi

různé krystalové modifikace - α , β , γ formy

Koroze a protikorozní ochrana
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)

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



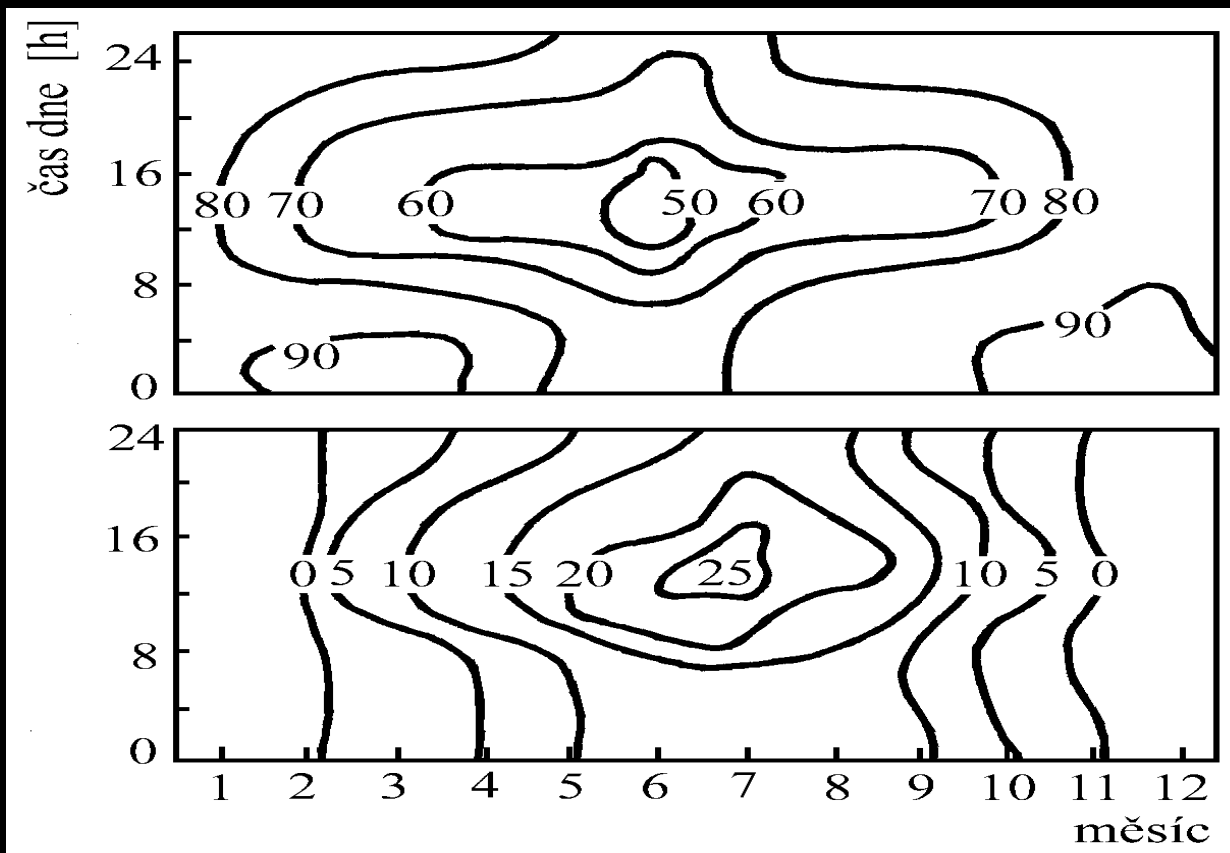
3. Síranové ionty ve rzi reagují se sloučeninou $\text{Fe(OH)}_{\text{ads}}$:



FeSO_4 síran železnatý - základní složka rzi
ovlivňuje kinetiku procesu

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze





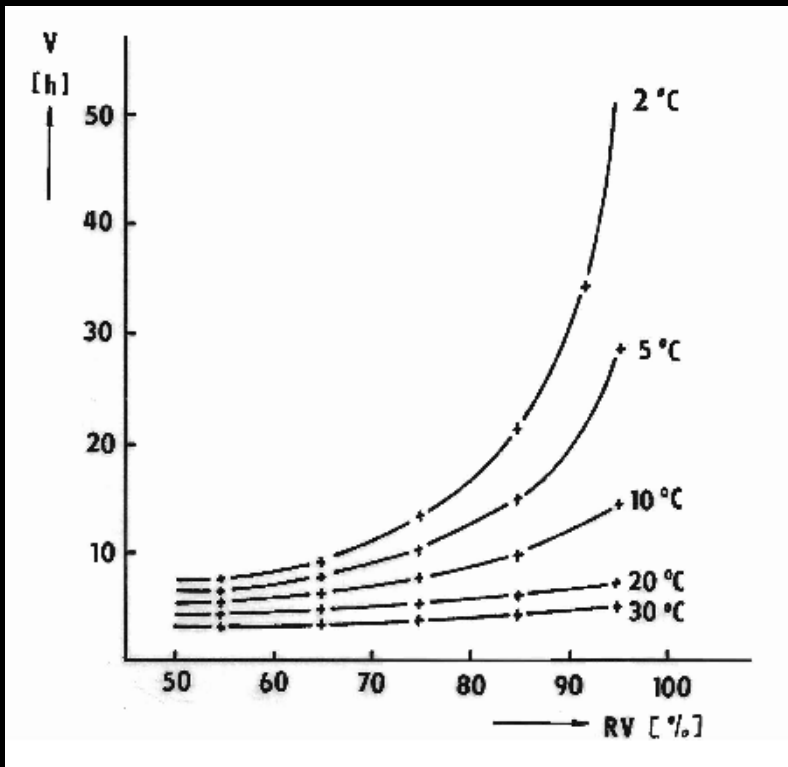
GRAF ČETNOSTI VLHKOSTI ϕ (%) A TEPLOTY ($^{\circ}\text{C}$)

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



Doba ovlhčení τ



Doba ovlhčení τ (h/rok)

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

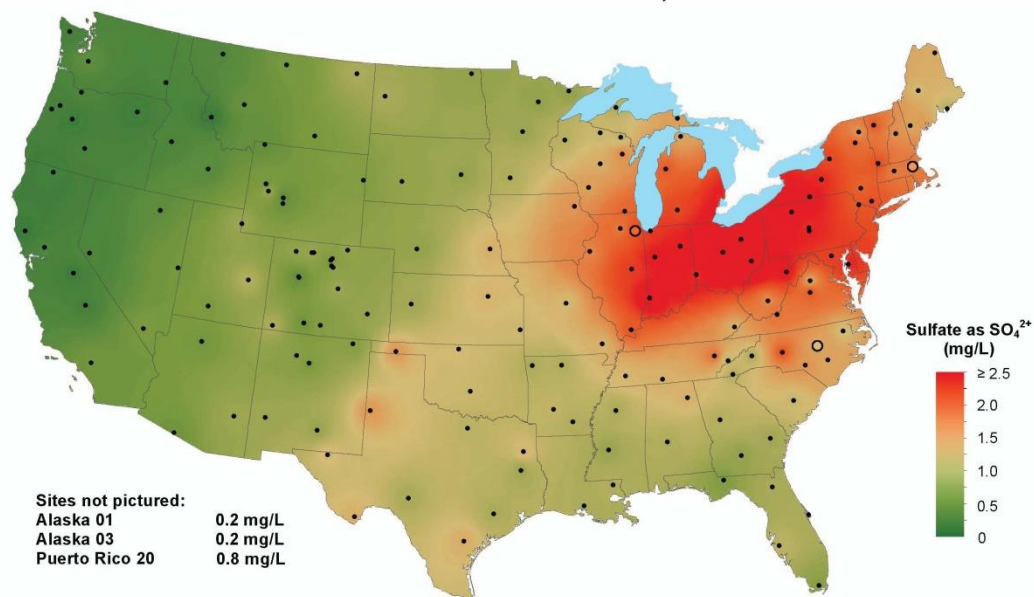
(v ČR od 3.500 h do 5.500 h/rok)

Závislost času ovlhčení
na relativní vlhkosti a teplotě vzduchu.

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



Sulfate ion concentration, 1994



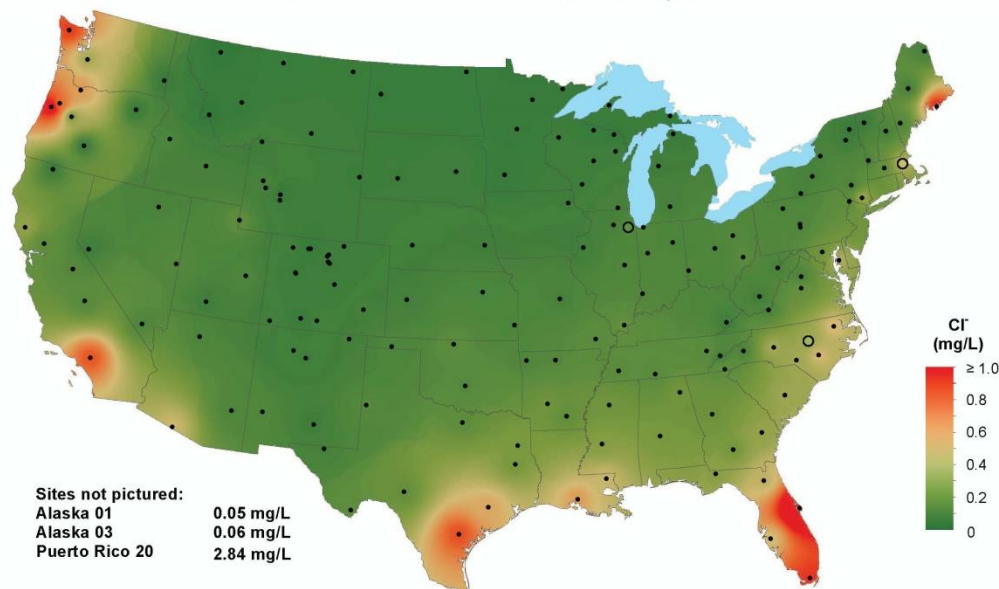
National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network
<http://nadp.isws.illinois.edu>

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



Chloride ion concentration, 1994

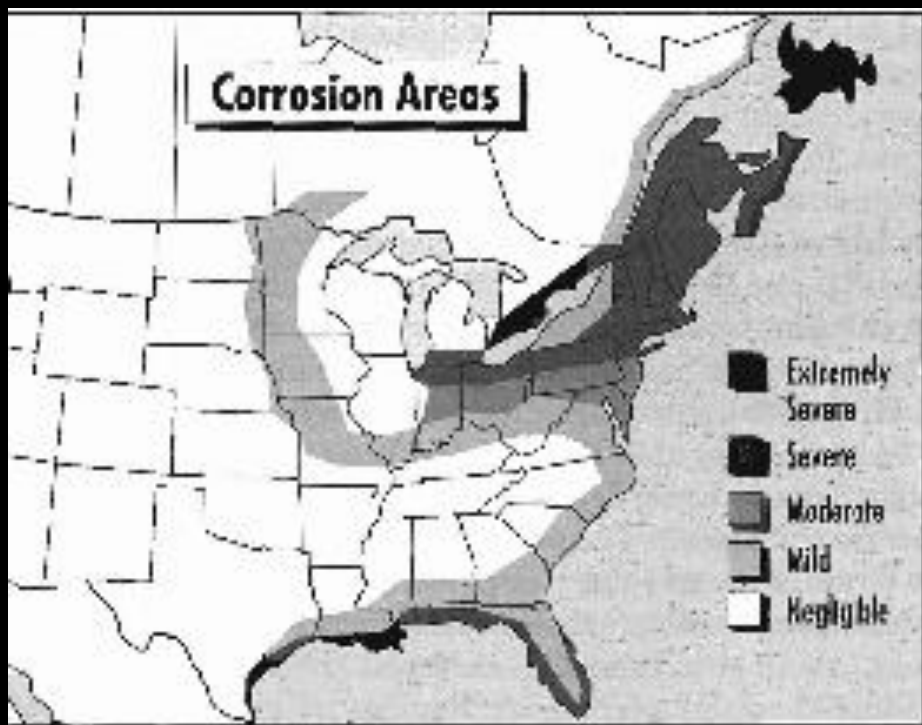


National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network
<http://nadp.isws.illinois.edu>

Koroze a protikorozní ochrana

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

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



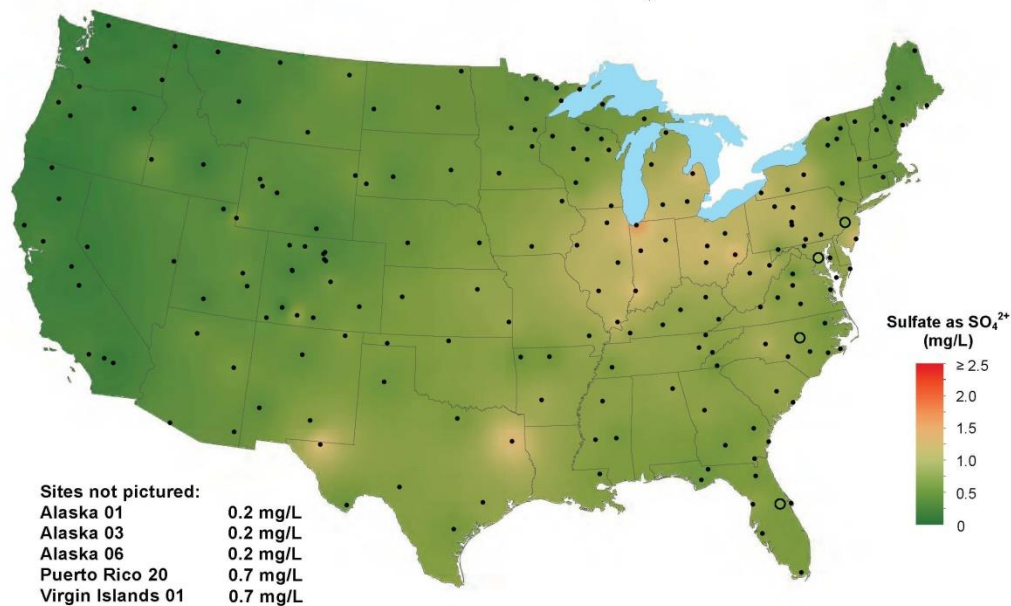


Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



Sulfate ion concentration, 2010



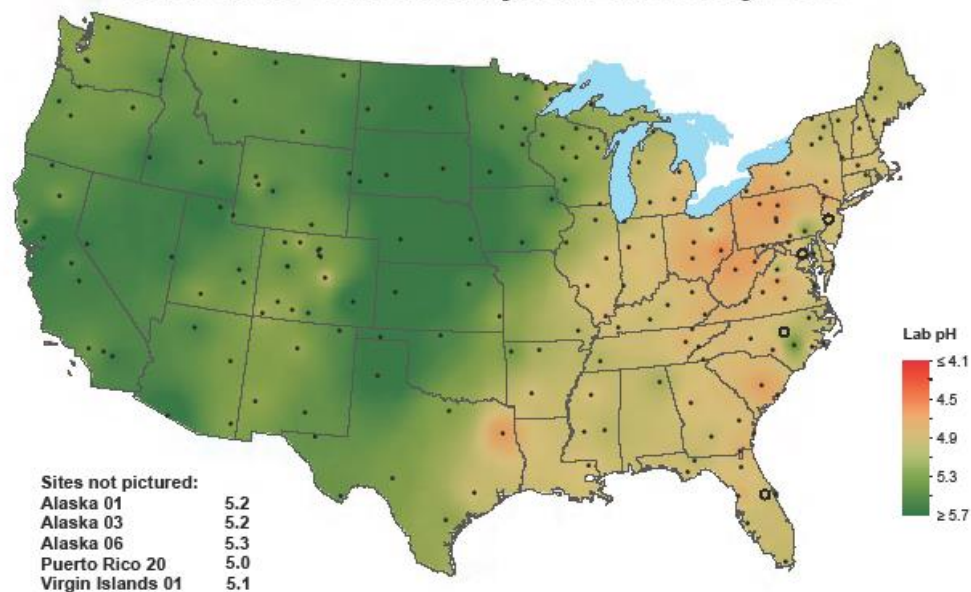
National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network
<http://nadp.isws.illinois.edu>

Koroze a protikorozní ochrana

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>

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



Dlouhodobý proces rezivění oceli

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

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

τ .. doba ovlhčení (h /rok)

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

$M, n1, n2$.. konstanty

Koroze a protikorozní ochrana
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

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



obsah oxidu siřičitého v atmosféře
faktor zrychlení kinetiky procesu

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

P_0 < 10

P_1 11 až 35

P_2 35 až 80

P_3 80 až 200

P_4 > 200

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



Kinetika atmosférické koroze

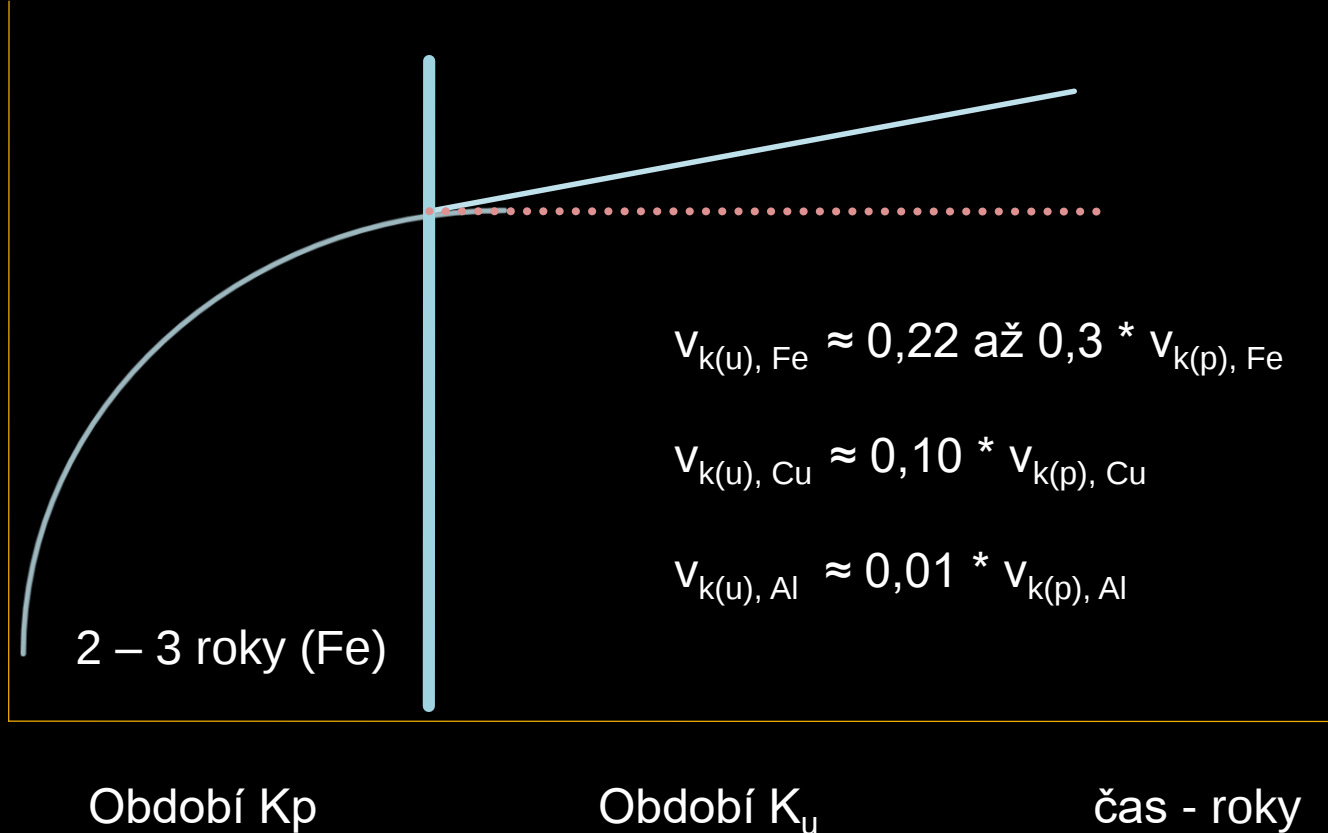
$$V_{kor(u),Fe} = M \cdot \tau^n \cdot Z^m$$

$V_{kor(u), Fe}$	koroze železa v ustáleném stavu
$T (\tau u)$	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

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



Koroze



Koroze a protikoroziční ochrana

Atmosférická koroze



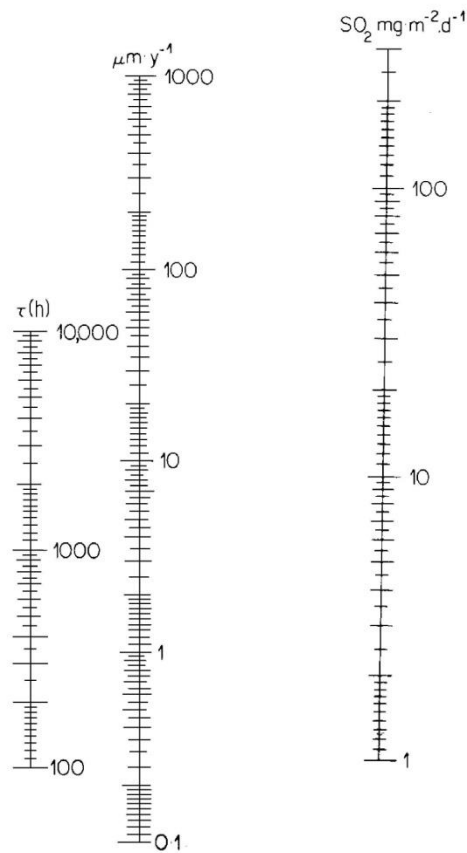


Figure 41. An example of a nomogram for the assessment of the 'stationary' corrosion rate of carbon steel in the atmosphere.

Korozní agresivita atmosféry

C1 velmi nízká	$< 0,1 \mu\text{m/rok}$
C2 nízká	$0,1 \text{ až } 1,5 \mu\text{m/rok}$
C3 střední	$1,5 \text{ až } 6,0 \mu\text{m/rok}$
C4 vysoká	$6,0 \text{ až } 20,0 \mu\text{m/rok}$
C5 velmi vysoká	$20,0 \text{ až } 90,0 \mu\text{m/rok}$

Údaje z tabulek korozní agresivity

Údaje z dlouhodobých měření

Údaje z hydrometeorologických dat

→ odvození korozní agresivity z nomogramu

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze





Charakteristický znak procesu - vznik tuhých produktů

Koroze a protikorozní ochrana

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

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



PŘEHLED ZÁKLADNÍCH SLOŽEK RZI

Al - hliník

γ - Al_2O_3 , γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, gel $\text{Al}(\text{OH})_3$

amorfnní bázeické sírany typu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{Zn}(\text{OH})_2$

amorfnní bázeické chloridy typu $\text{AlCl}_3 \cdot x \text{Zn}(\text{OH})_2$

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



PŘEHLED ZÁKLADNÍCH SLOŽEK RZI

Zn - zinek

ZnO , $\beta\text{-Zn(OH)}_2$, ZnCO_3 , $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2$,
 $\text{ZnSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 4 \text{Zn(OH)}_2$, ZnS
 $\text{ZnCl}_2 \cdot x \text{Zn(OH)}_2$

Koroze a protikorozní ochrana
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 , $\text{Cu(OH)}_3\text{Cl}$,

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



PŘEHLED ZÁKLADNÍCH SLOŽEK RZI

Fe - nelegovaná ocel

α -FeO(OH), γ -FeO(OH), β -FeO(OH)

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3

FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

FeCl_2 , FeCl_3 ,

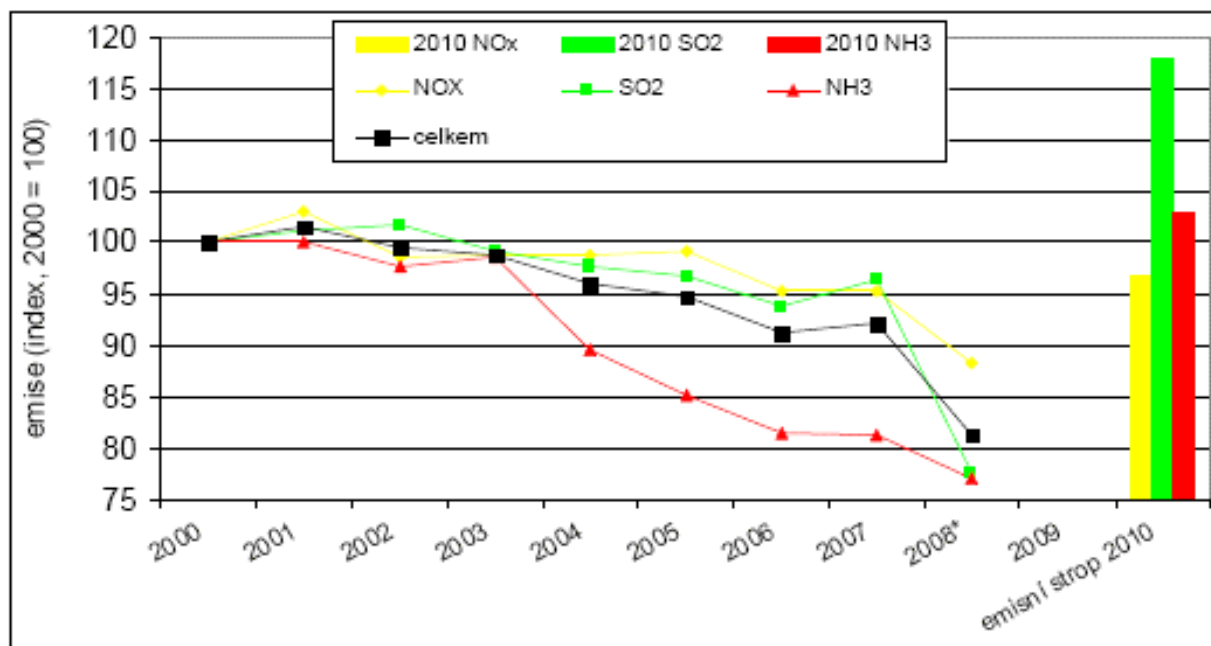
Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



VYHODNOCENÍ INDIKÁTORU

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

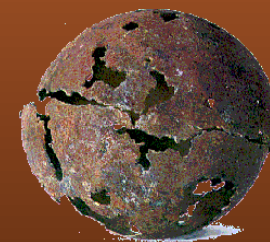


*předběžná data

Zdroj: ČHMÚ

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze



Matematický model ČSN EN ISO 9223

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

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^- [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]

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

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze



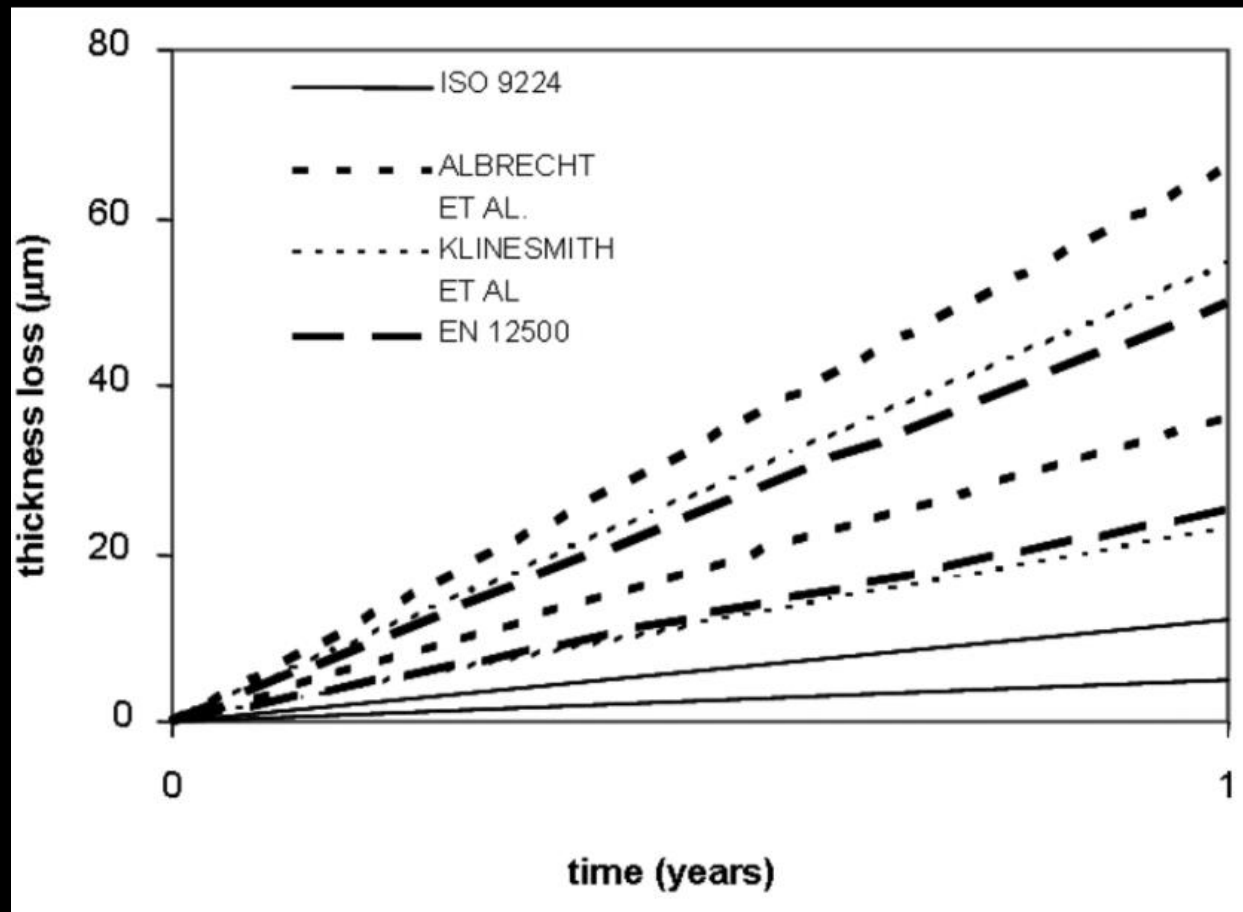
Stupně korozní agresivity atmosféry

(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

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze

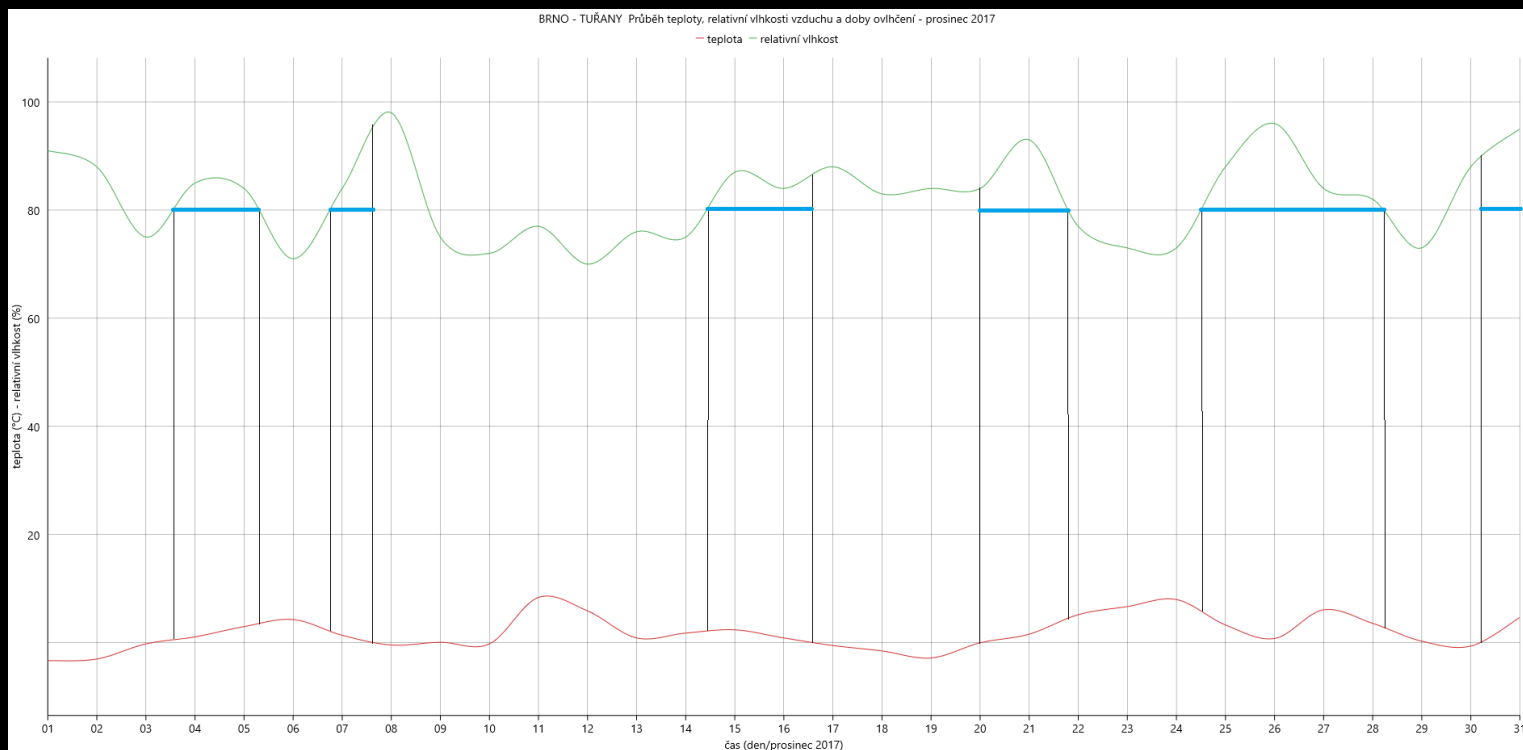




Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze





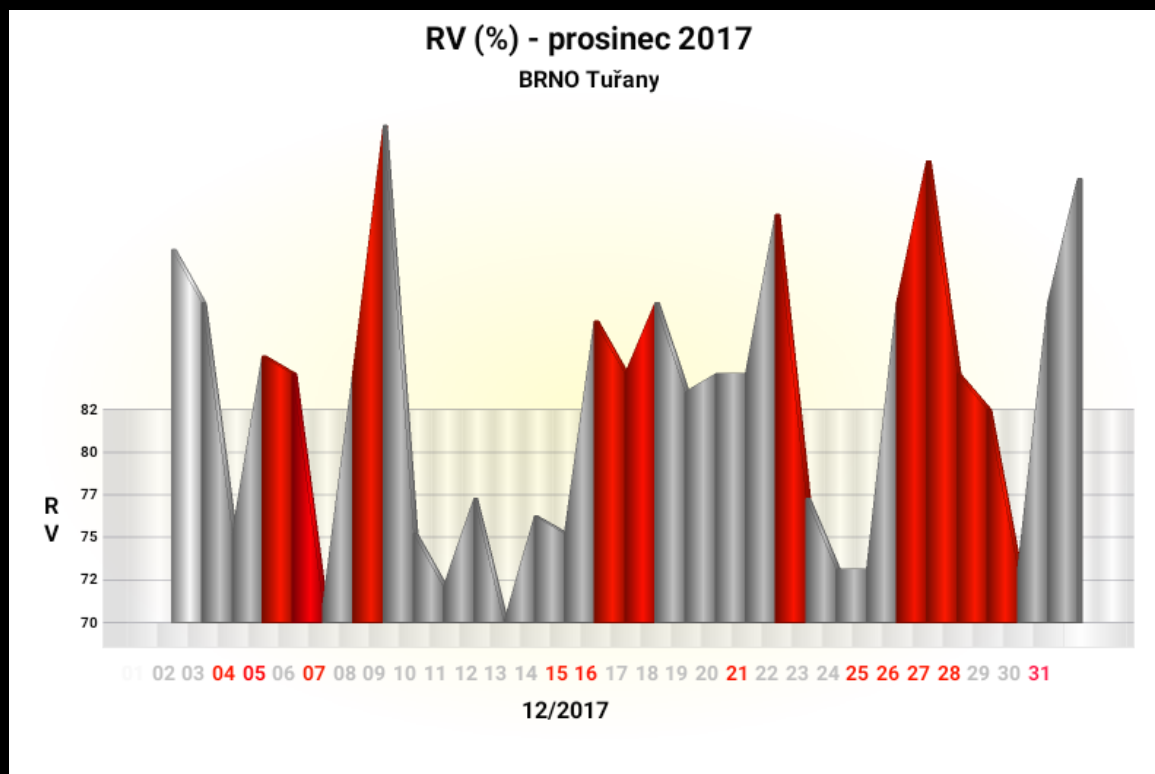
Počet hodin sum: 744 h

Počet hodin τ : 264 h (35 %)

Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze





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

Koroze a protikorozní ochrana
Atmosférická koroze





Koroze a protikorozní ochrana

Atmosférická koroze

