

Kémiai technológia

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Kun Róbert

A korrózió jelensége és szerepe



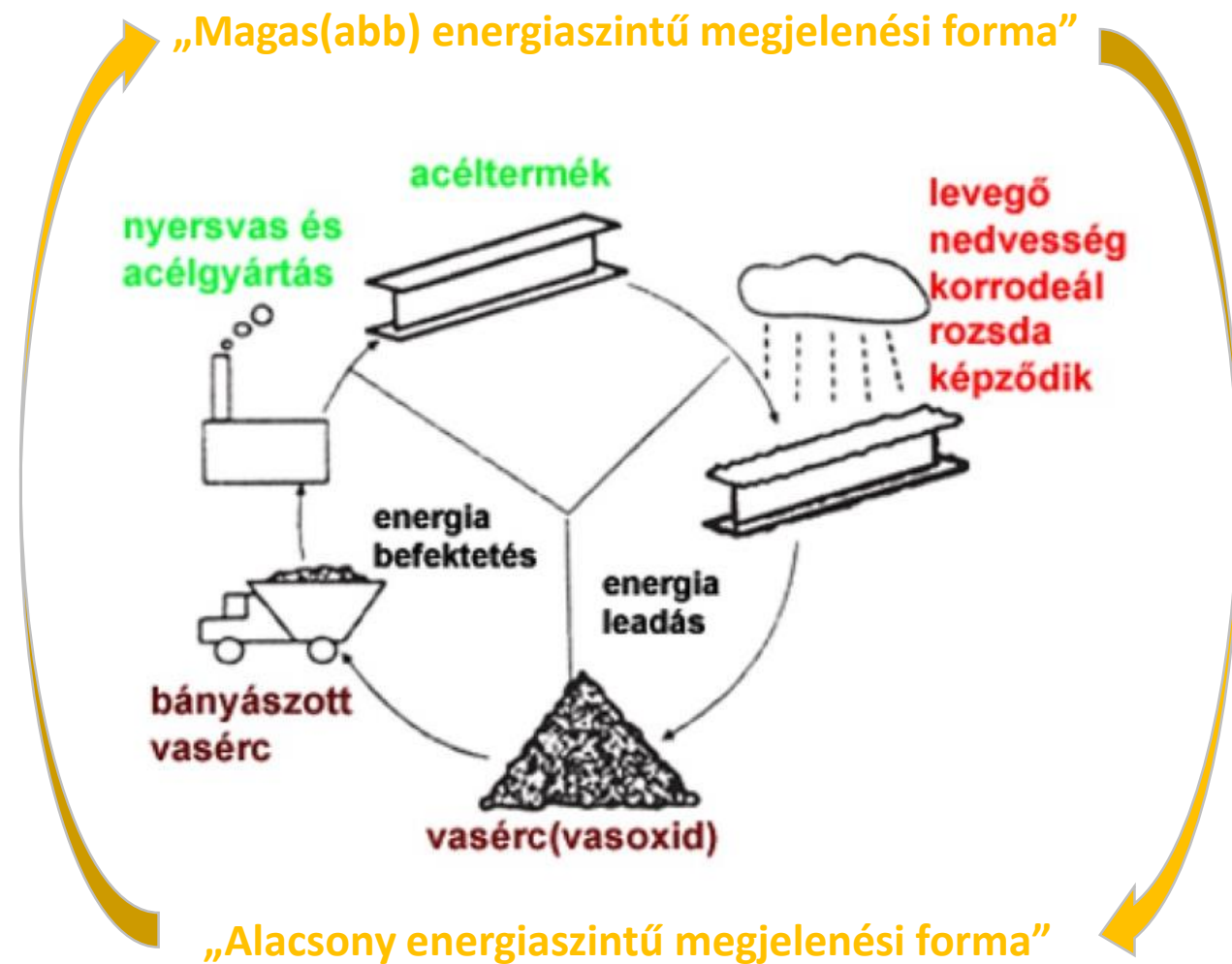


A korrózió megjelenési formái (otthon is!)



Mi a korrózió?

- Természetes folyamat (környezeti hatások)
- Spontán folyamat
- Az anyag alacsonyabb energiaállapotba történő visszajutása
- Felületről indul ki, tömbfázis felé halad
- A kiindulási anyag minősége változik (legtöbbször romlik)
- Kémiai, fizikai, és fizikai-kémiai reakciók eredménye
- Fémek, műanyagok, kerámiák esetében is előfordul



A korróziót megállítani nem lehet, csak a sebességét lehet a kívánt (elfogadható) szintre csökkenteni!

A korróziót okozó folyamat jellege szerint

- kémiai korrózió
- elektrokémiai korrózió
- átmeneti vagy vegyes korrózió
- fizikai korrózió

1) Kémiai korrózió

Az elektronátlépéssel járó oxidációs és redukációs folyamatok térben nem különülnek el, a molekuláris méreten belül játszódnak le.



pl. vasfelület korróziója levegőn



2) Elektrokémiai korrózió

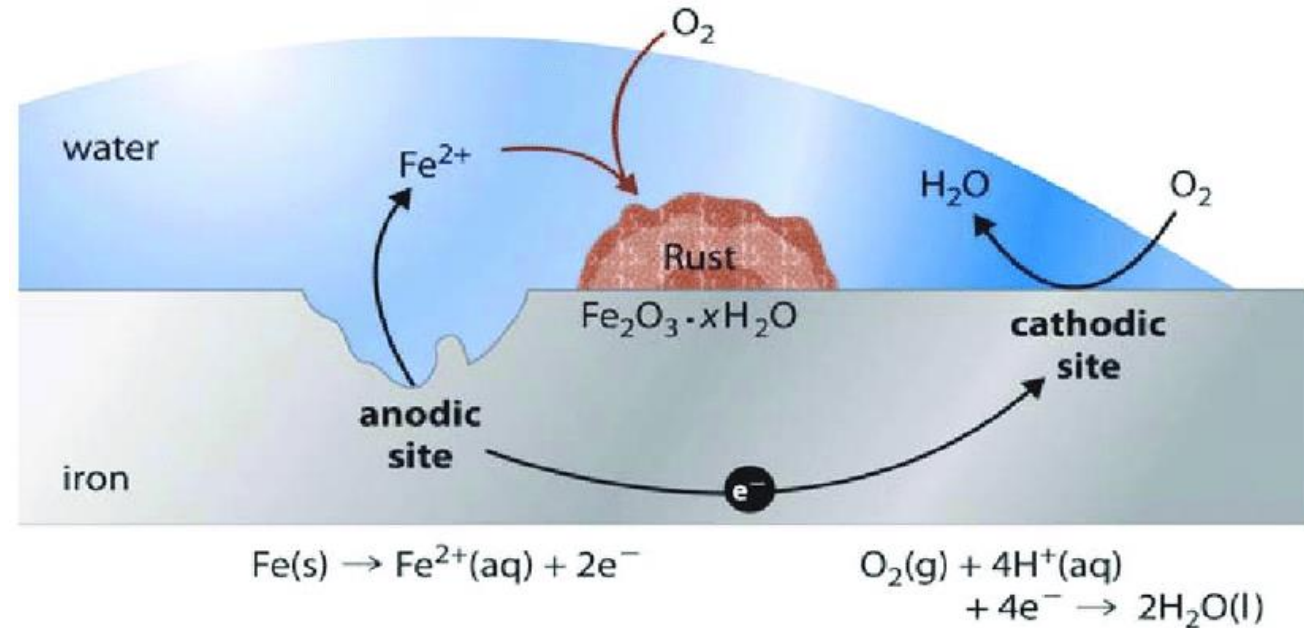
Az elektronátlépéssel járó oxidációs és redukációs folyamatok térben elkülönülnek, a molekuláris méreten kívül játszódnak le.

pl. vasfelület korróziója vízzel érintkezve

Feltétele: a lokális galvánncella kialakulása!

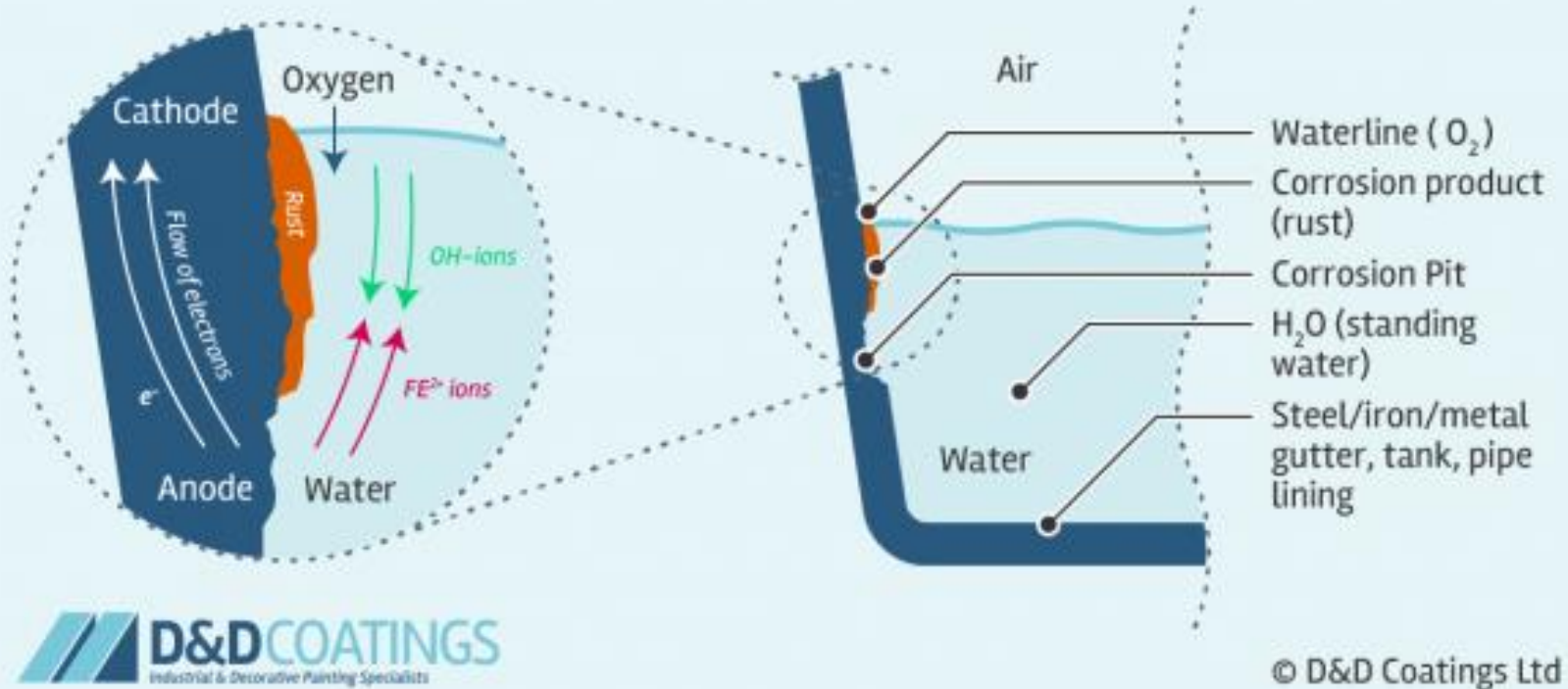
Lokális galvánncella részei (5):

- Lokális anód
- Lokális katód
- Elektrolit
- Fémes vezető
- Redukálható komponens jelenléte (katódnál)



***Ha valamely komponens hiányzik → → →
korróziós cella nem működik, a korrózió leáll!***

Differential Aeration Corrosion



„Vízvonal-korrózió”

Oka: az eltérő oxigén koncentráció a levegőben és a vízben



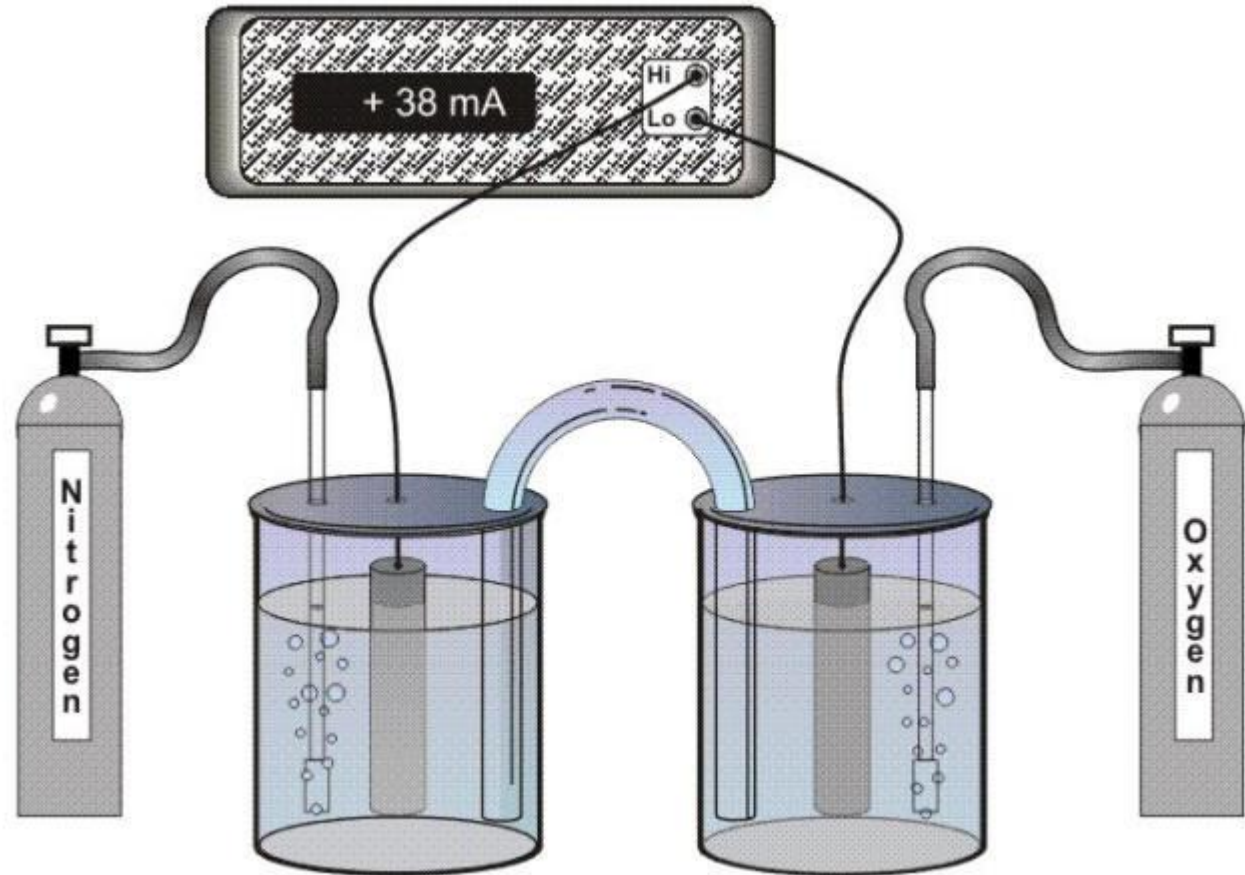
Az oxigénkorróziós cella (*differential aeration cell*)

Helyi oxigénkorróziós cella kialakulhat:

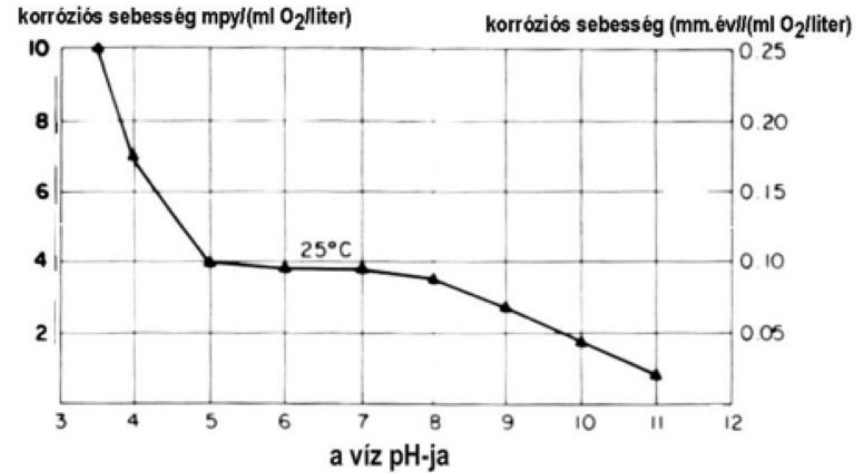
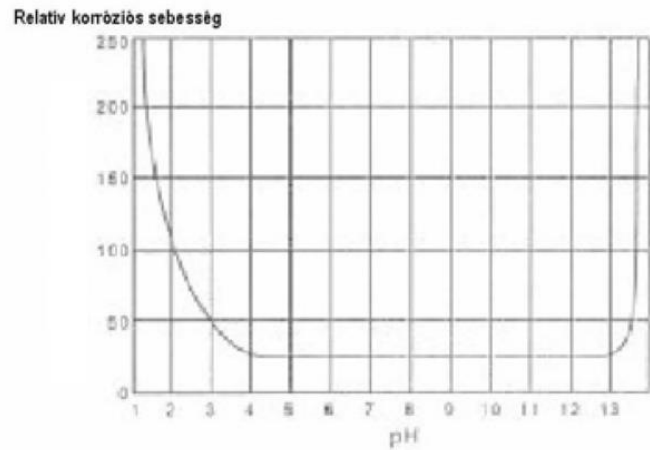
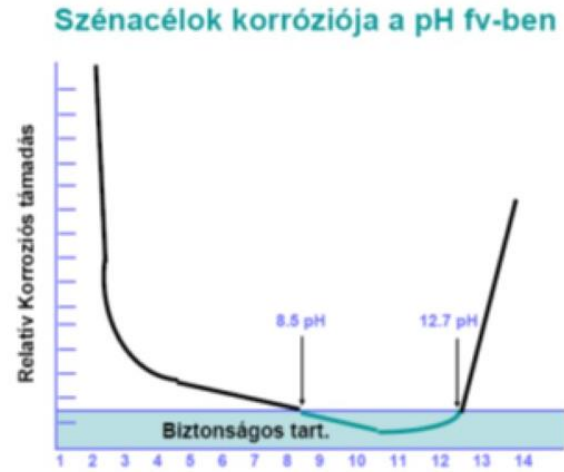
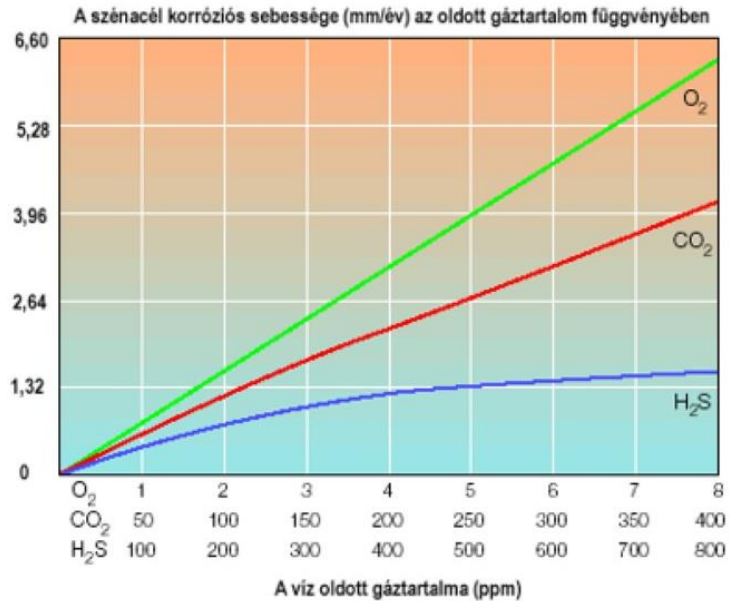
- réseknél
- átlapolásoknál
- piszkos/szennyezett részek környezetében

Oka:

Az oxigén szegény lokális helyek anódosan viselkednek (fém oldódik), míg a levegővel szabadon érintkező, így oxigénben dúsabb helyek katódosan viselkednek.



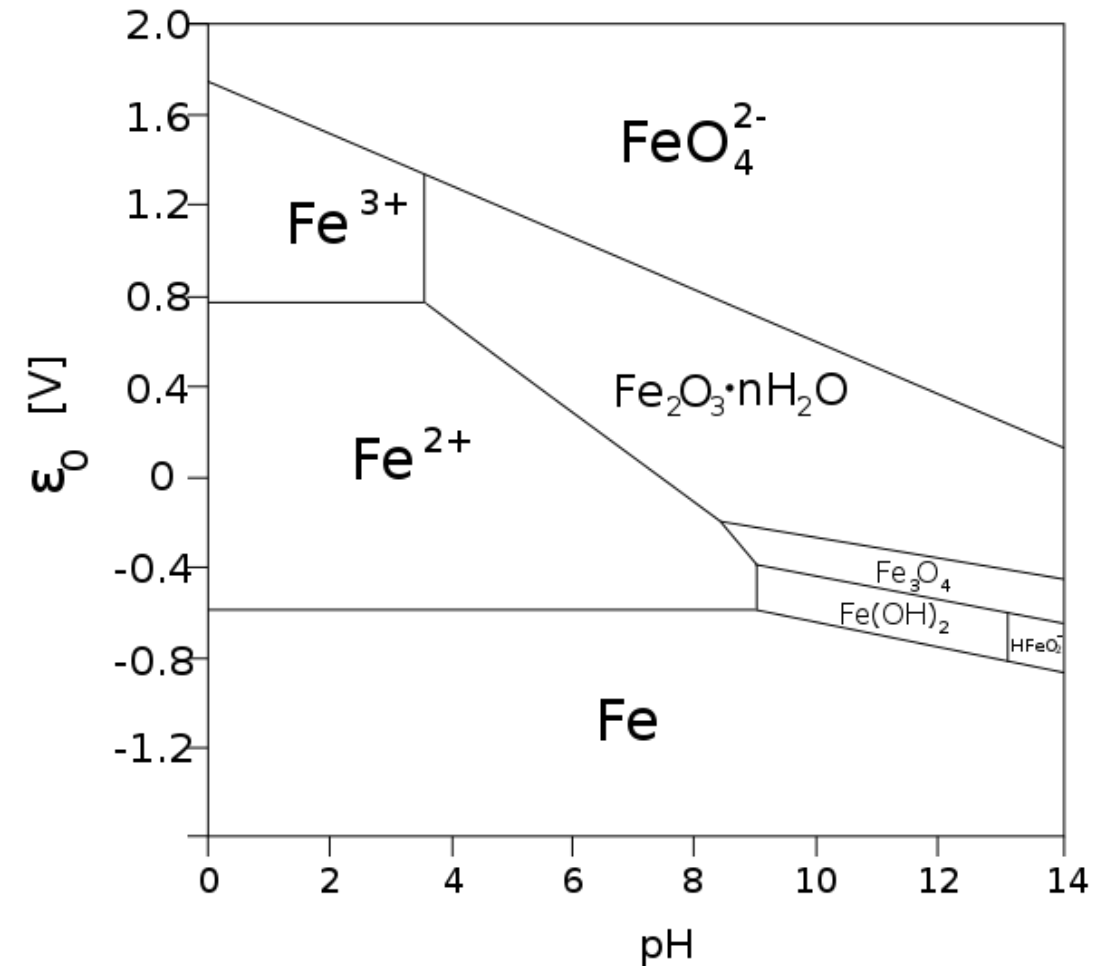
Egy oxigénkorróziós cella modellje



Az acél korróziós sebessége az oldott O₂ és pH függvényében, 25 °C-on

Pourbaix-diagrammok (potenciál-pH diagrammok)

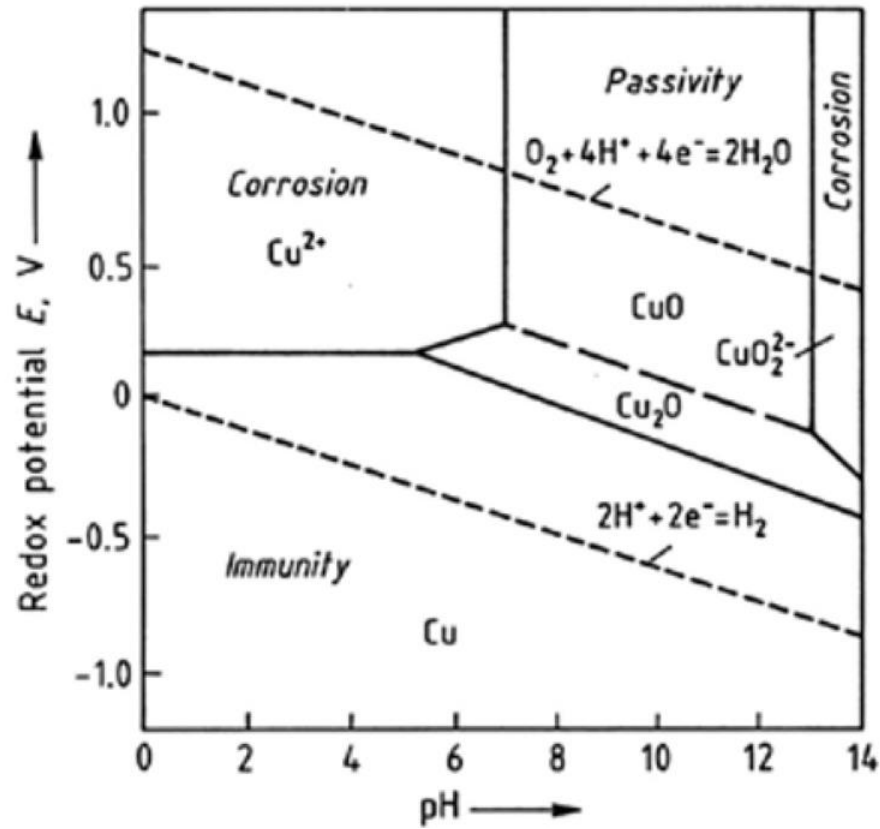
- Grafikusan szemlélteti a fém-elektrolit rendszerek termodinamikai stabilitási tartományait a pH és elektródpotenciál függvényében (25 °C, 1 mol/dm³).
- Megjósolható, hogy az adott fém az adott körülmények között korrodálódni fog, avagy nem.
- Nernst-egyenlet alapján számolható a normálpotenciál értéke.
- A normálpotenciál (redukciós potenciál) előjele mindig a redukciós folyamatra (*e⁻-felvétel*) vonatkozik az adott elektróda esetében. Minél nagyobb (pozitívabb) a félcella elektród(normál)potenciálja, annál erősebb az oxidált forma oxidációs hajlama.
- Diagram 3 fontos tartománya: a) korróziós , b) passzíválódási, c) immunitási tartományok



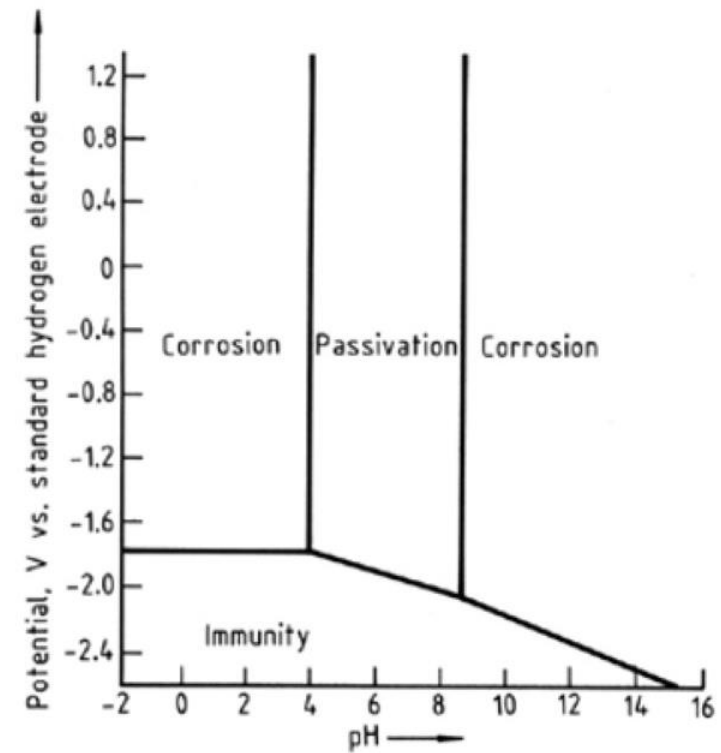
A vas Pourbaix-diagrammja vízben, 25 °C-on

További példák fémek Pourbaix-diagrammaira

Pourbaix diagram rézre híg vizes oldatban, szobahőmérsékleten



Pourbaix diagram alumíniumra, hidrargillite oxid film jelenlétében ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) at 25 °C



Fontosabb standard potenciálok

Elektród U_{H}^0, V

Mg/Mg ²⁺	- 2.350
Al/Al ³⁺	- 1.660
Zn/Zn ²⁺	- 0.762
Fe/Fe ²⁺	- 0.440
Ni/Ni ²⁺	- 0.236
Sn/Sn ²⁺	- 0.141
Pb/Pb ²⁺	- 0.126
H ₂ /H ⁺	0.000
Cu/Cu ²⁺	+ 0.345
O ₂ /OH ⁻	+ 0.402
Ag/Ag ⁺	+ 0.800
Hg/Hg ²⁺	+ 0.861
Cl ₂ /Cl ⁻	+ 1.359
Au/Au ³⁺	+ 1.500

Redox elektródra a Nernst egyenlet:

$$E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

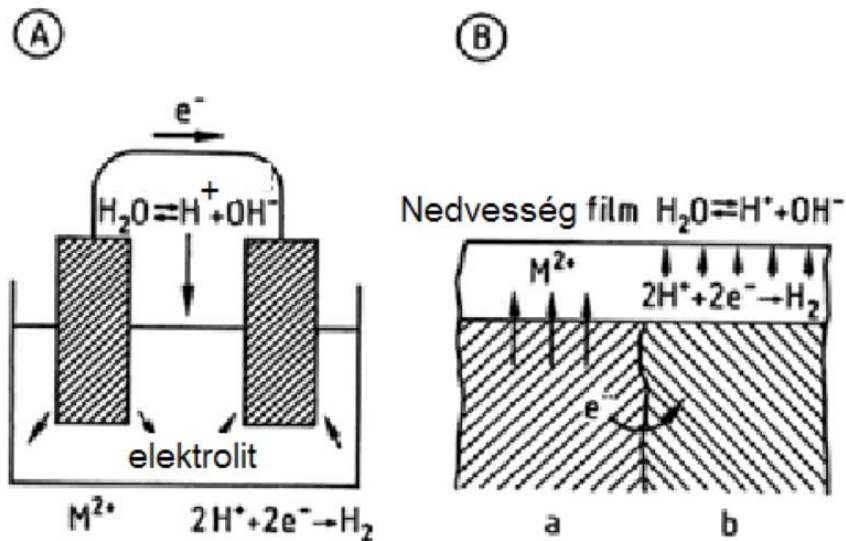
Galvánelem és korróziós elem összehasonlítása

A) Galvánelem; B) korróziós elem

a) Anód; b) Katód

Anódos folyamat: $M \rightarrow M^{2+} + 2 e^-$ (fémoldódás)

Katódos folyamat: $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ (hidrogénfejlődés)

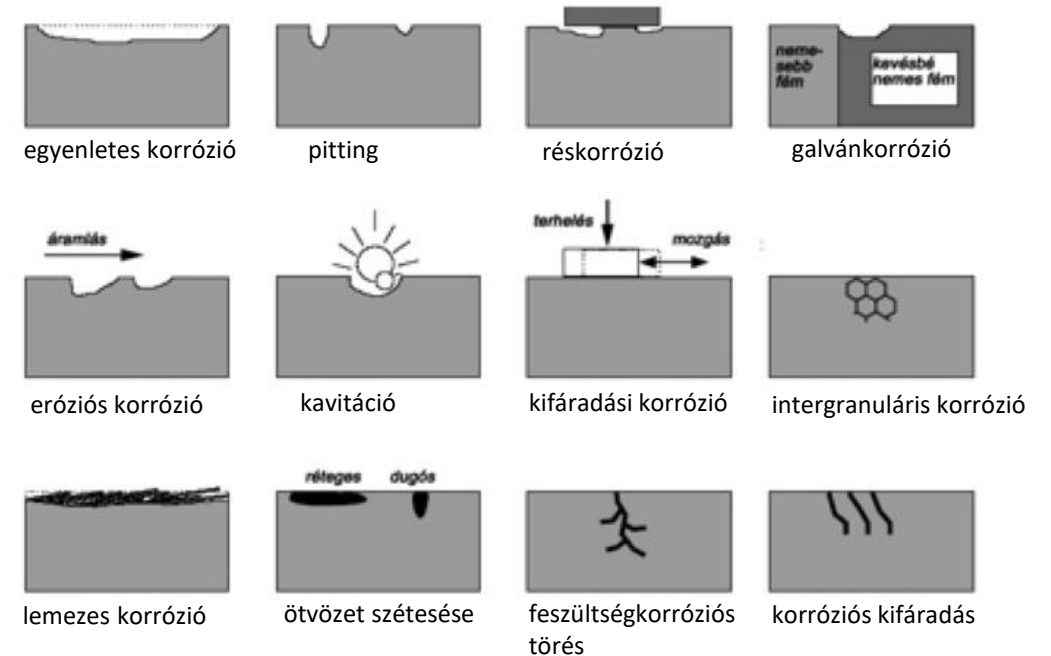


A korrózió megjelenési formája szerint

- egyenletes felületi korrózió
- lyukkorrózió
- réskorrózió
- interkrisztallin korrózió
- feszültségkorrózió
- szelektív korrózió
- eróziós korrózió
- korróziós kifáradás
- kavitációs korrózió
- hidrogén ridegedés

A korrózió megjelenési formája szerint

korrózió típusa		megjelenítés	húzófeszültség	lehetséges kombinációk példái
egyenletes			szükségtelen	a kombinációk a gyakorlatban a kémiai feltételek megváltozásától függenek
pont korrózió				
szemcseközi korrózió				
szelektív				
feszültség korrózós törés	szemcseközi		szükséges	
	szemcséken átnyúló			
	kevert			



Group I: Identifiable by visual inspection



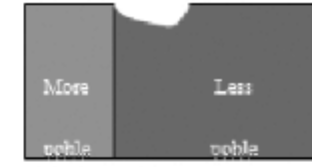
Uniform corrosion



Pitting

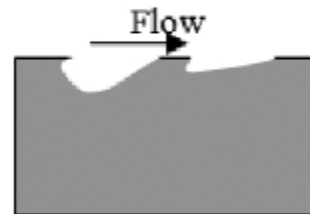


Crevice corrosion

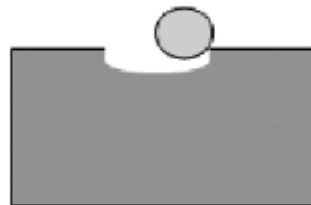


Galvanic corrosion

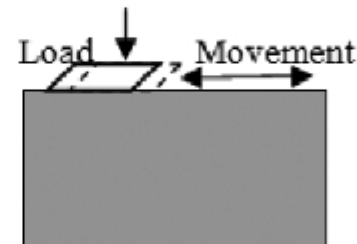
Group II: Identifiable with special inspection tools



Erosion



Cavitation



Fretting

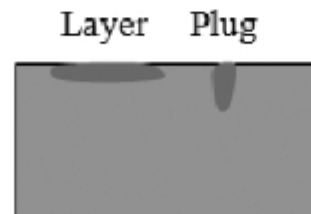


Intergranular

Group III: Identifiable by microscopic examination



Exfoliation



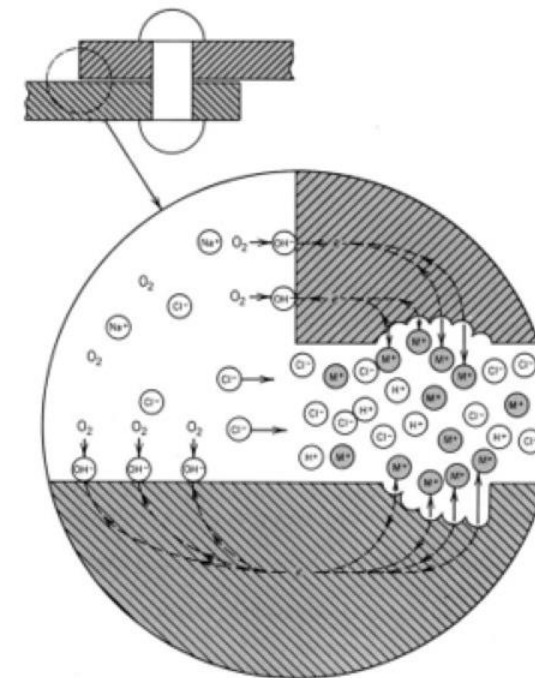
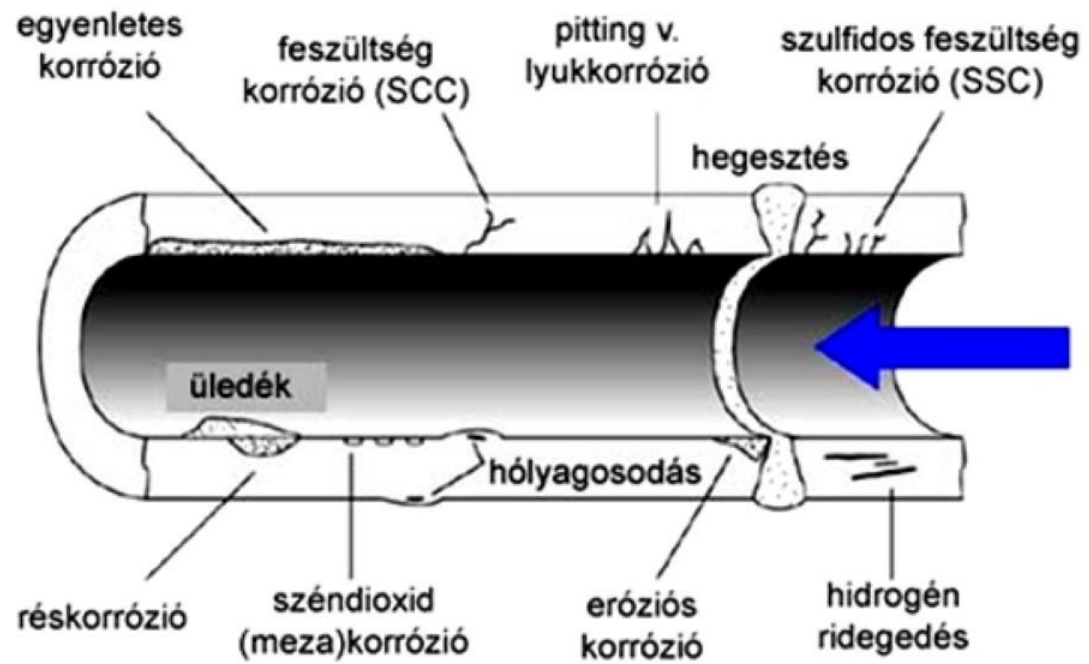
De-alloying



Stress corrosion cracking



Corrosion fatigue



Egyenletes korrózió

A felületen egyenletesen ható korrózió, az elvékonyodás egyenletes, jól kezelhető korróziós forma, a pusztulás mértékéből becsülhető a (hátralevő) szolgálati idő, olcsó eljárásokkal védhető a felület (pl. festés, műanyag vagy fémbevonat).

A korróziós folyamat következtében a keresztmetszet, a falvastagság egyenletes csökkenése a szerkezet teherbíró képességének fokozatos csökkenését eredményezi. A szerkezeti elem mechanikai tulajdonságai fokozatosan romlanak.

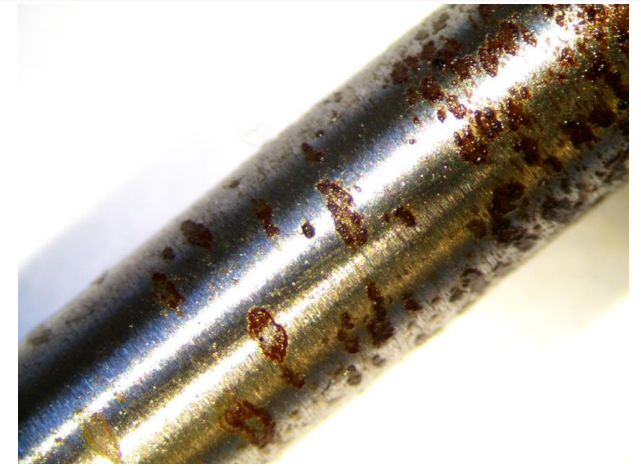
Jellemzésére alkalmas mérőszámok a fém felületegységéről időegység alatt oldatba ment fém tömege ($g/m^2 \cdot év$), vagy az időegység alatt elkorrodált réteg vastagsága (mm/év)



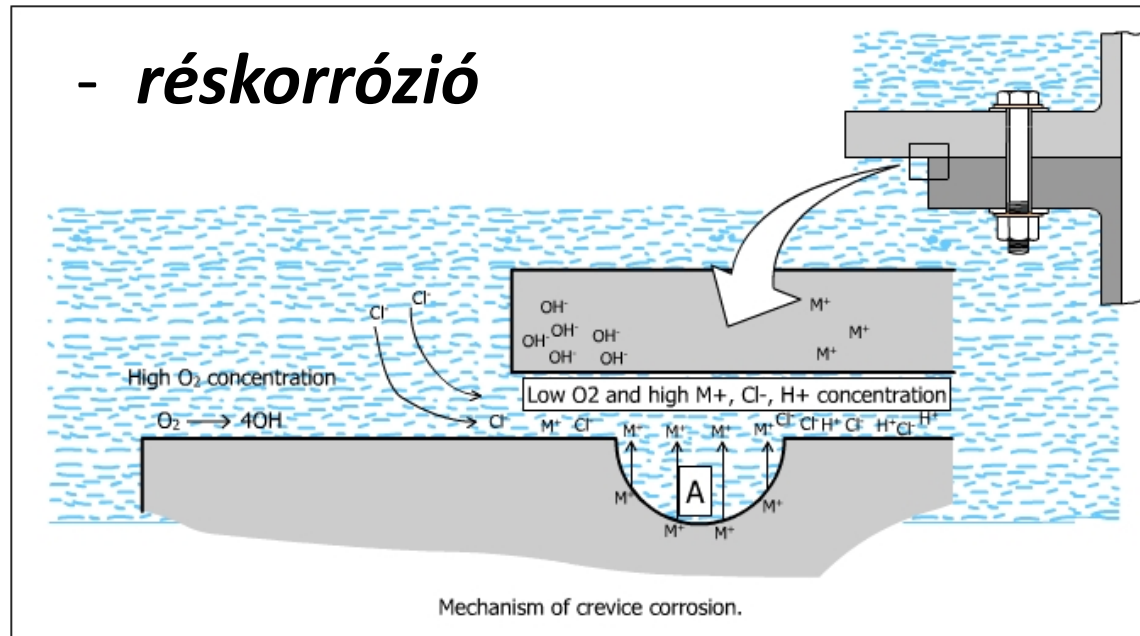
Lokális korróziós fajták

- *lyukkorrózió*

- *pont (pitting) korrózió*
- *bemaródásos korrózió*
- *szivacsos korrózió*



- *réskorrózió*



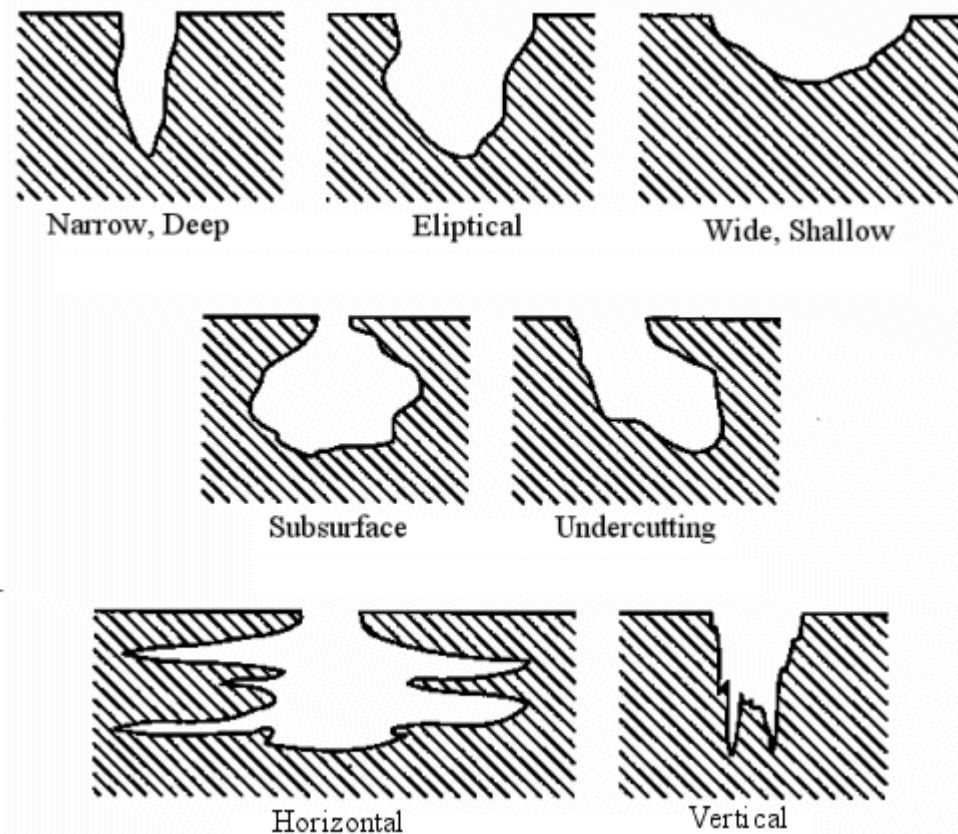
Lyukkorrózió

- az anyagfogyás elhanyagolható
- a szerkezet átlyukadása következtében törések, repedések keletkezhetnek
- leginkább pontkorrózió (= **pitting**)

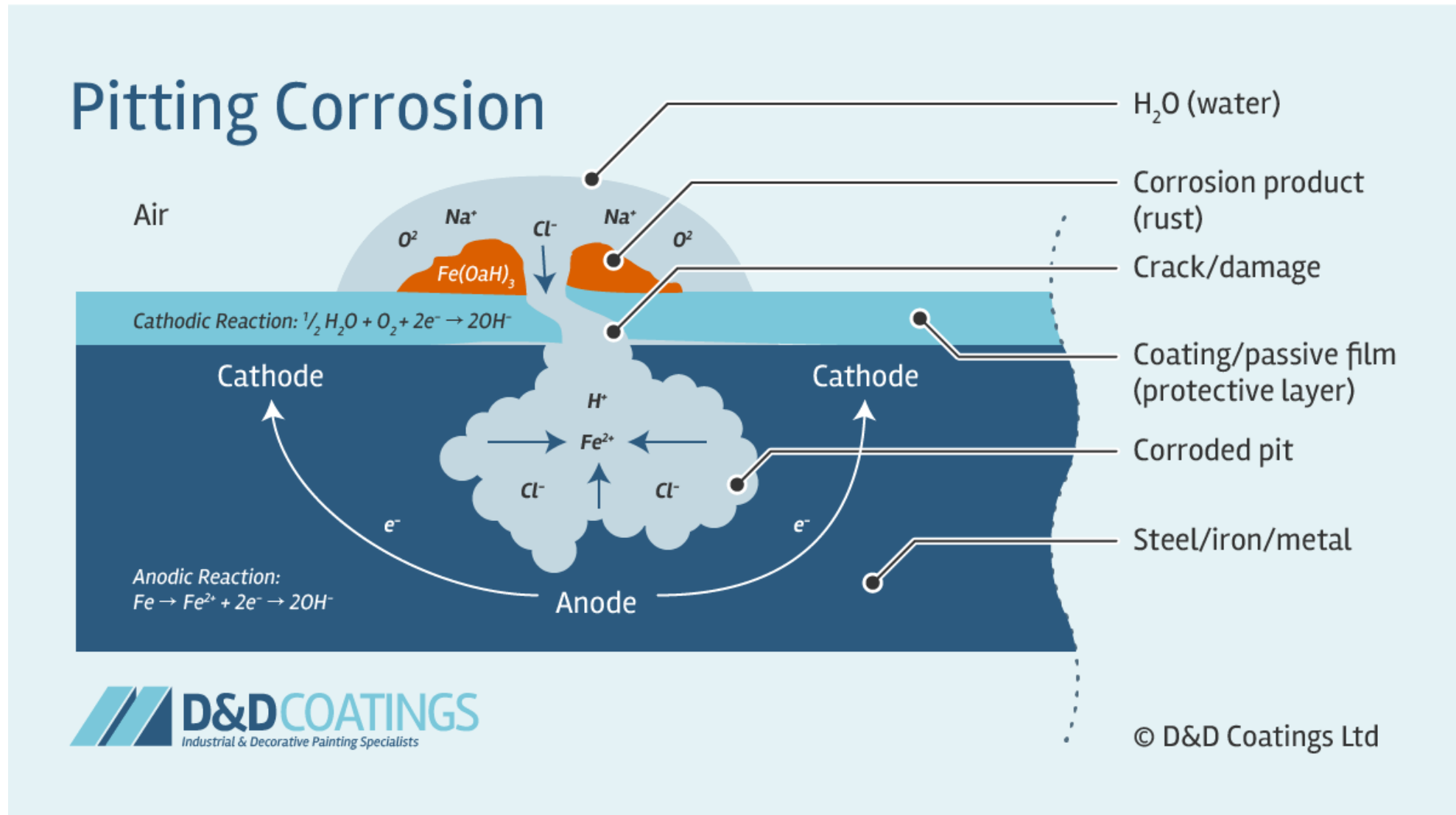
A pitting korrózió megjelenési formái

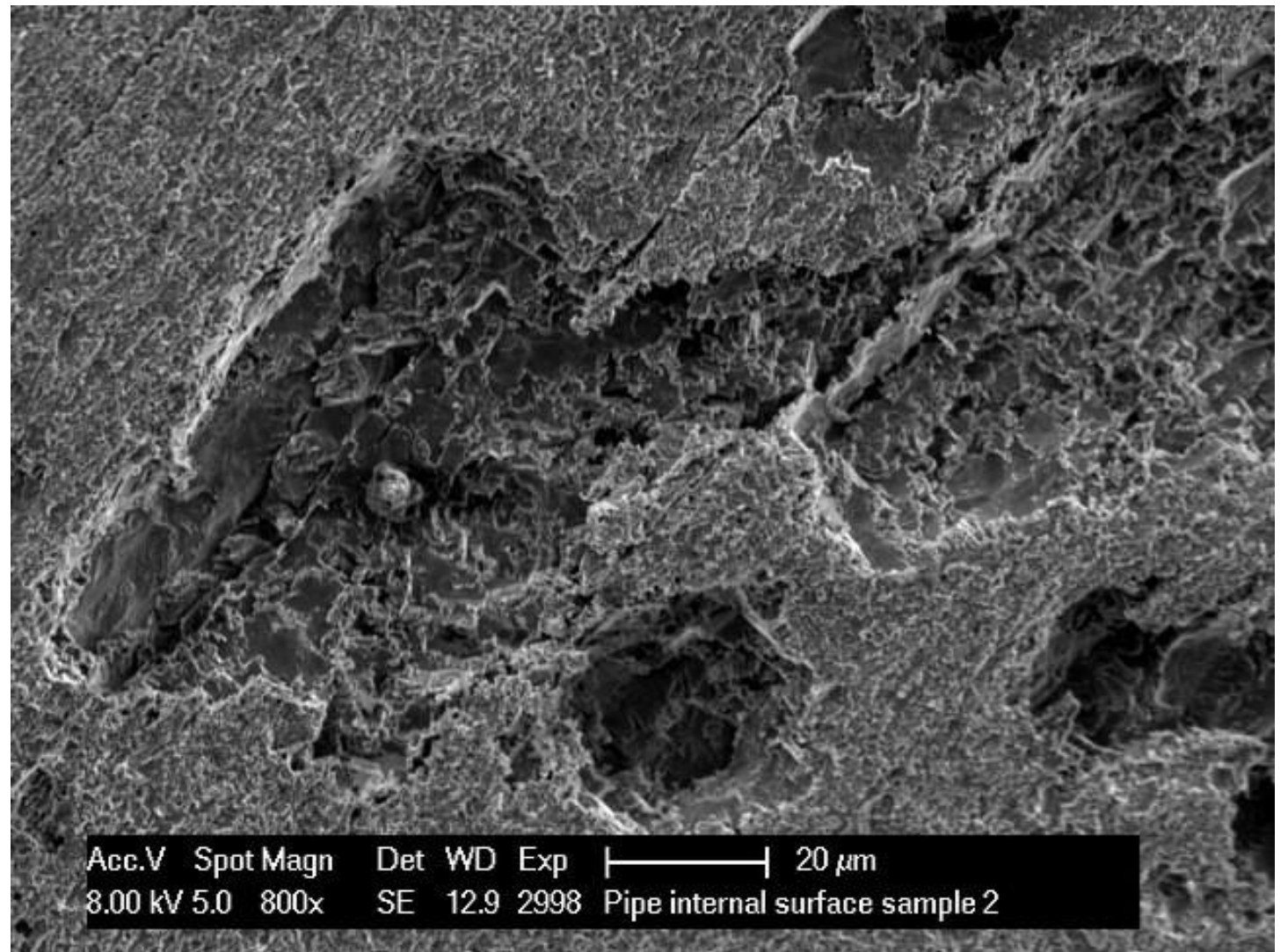
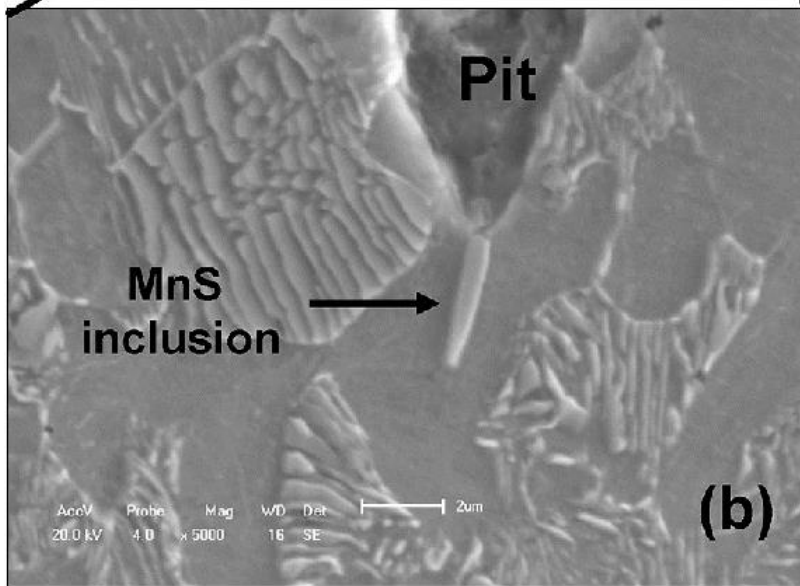
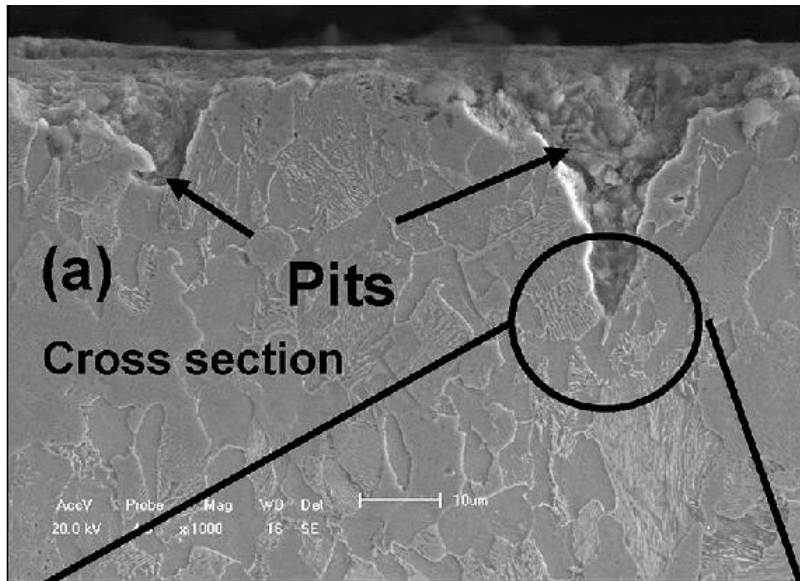
A pitting korrózió kiváltó okai:

- felületi sérülés (karcolás)
- védőbevonat sérülése
- felületi anyagösszetételi inhomogenitás



A pitting korrózió mechanizmusa

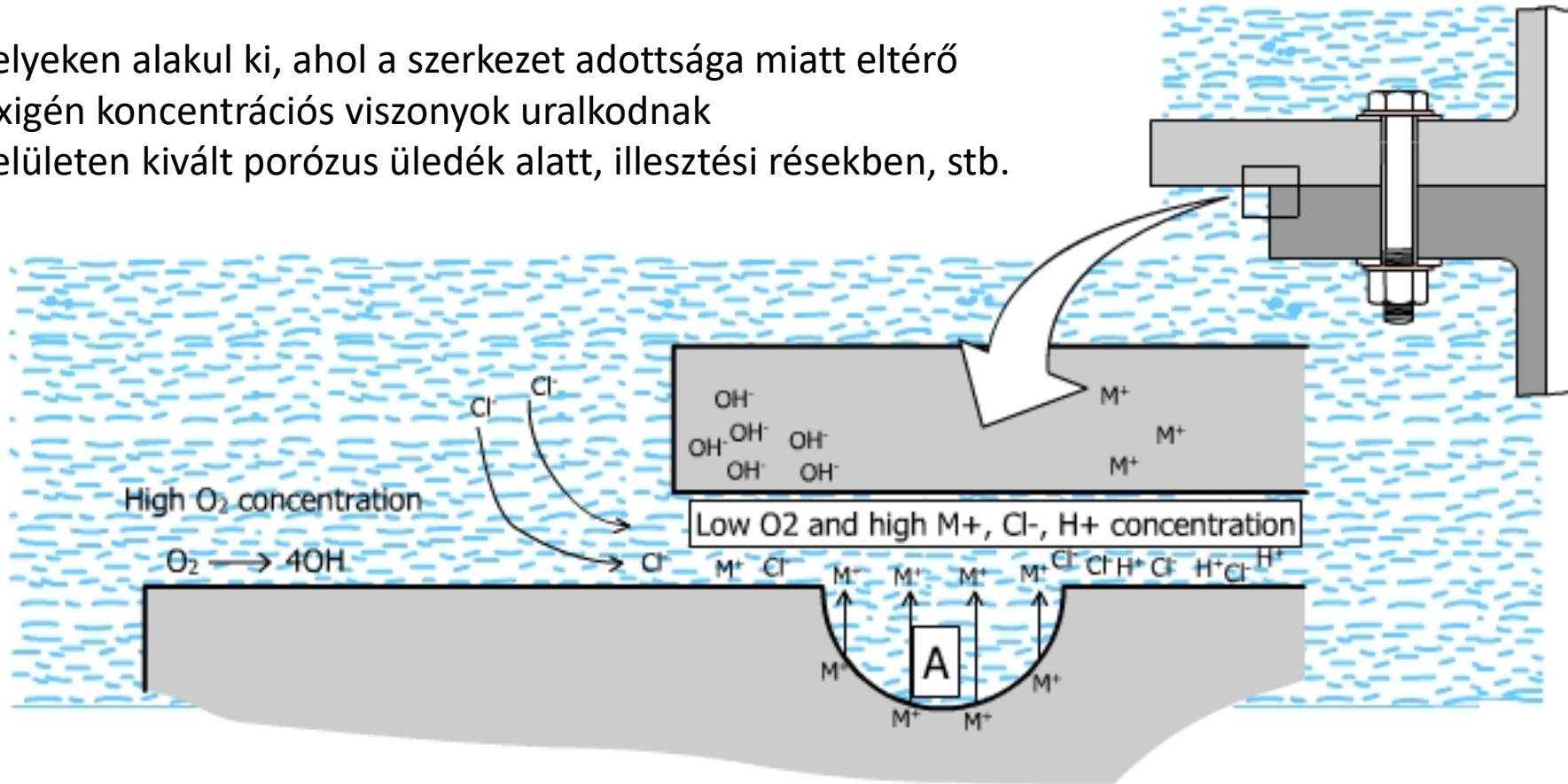




elektrokémiai pitting korrózió eredménye

A réskorrózió

- Olyan helyeken alakul ki, ahol a szerkezet adottsága miatt eltérő oldott oxigén koncentrációs viszonyok uralkodnak
- pl. fémfelületen kivált porózus üledék alatt, illesztési résekben, stb.



Mechanism of crevice corrosion.

A résekben levő víz O_2 hiányos (itt anódosan viselkedik a fém = oldódik/oxidálódik), a magasabb O_2 tartalmú vízben katódosan viselkedik a fém (O_2 redukció = OH^- keletkezés).

Korróziós kifáradás

- periodikus mechanikai igénybevétel által okozott károsodás
- ciklikus igénybevétel esetén az anyag felkeményedik, szerkezete változik

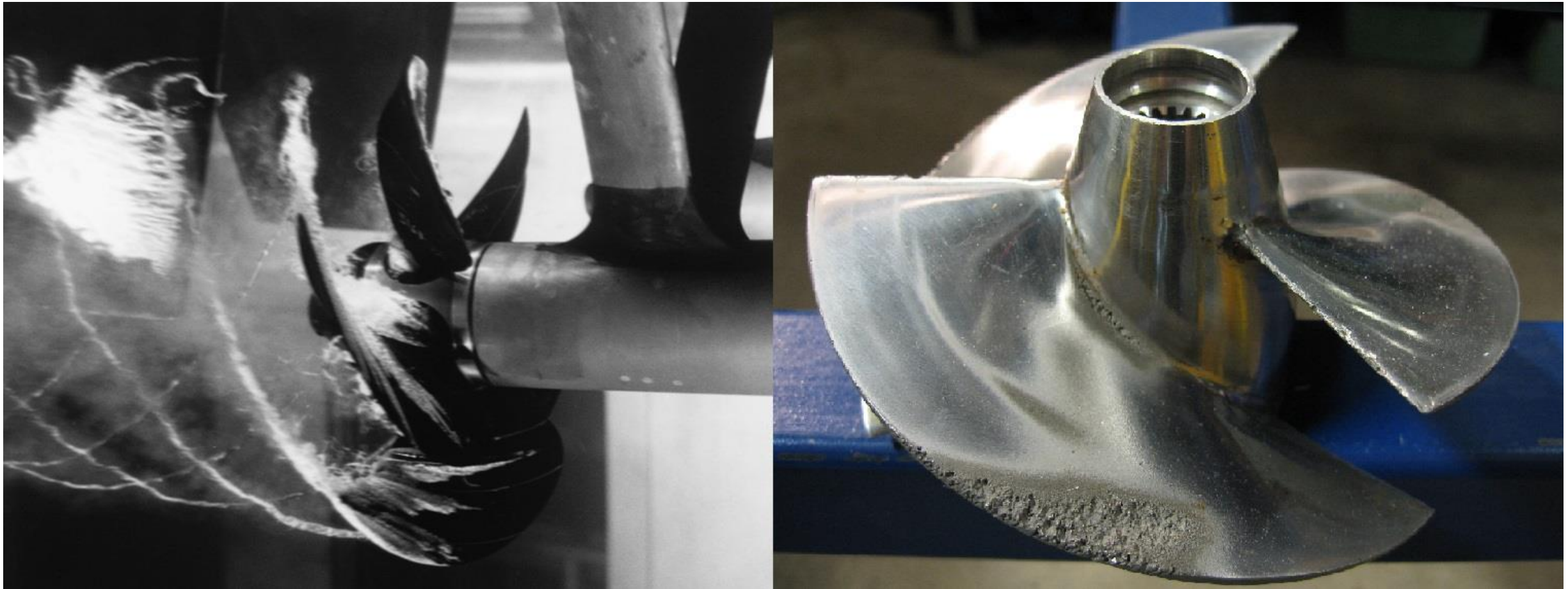


Kavitációs korrózió



Photo of a blade damaged by Cavitation Erosion

Nagy sebességgel áramló közegek esetén, az áramlási sebesség növekedés (\rightarrow nyomáscsökkenés) akkora lehet, hogy üregek/gázbuborékok keletkeznek (folyadék \rightarrow gáz átmenet). A keletkező gőzbuborék – *ha az áramlás mentén olyan helyre ér, ahol a nyomás nagyobb az ottani hőmérséklethez tartozó telítettgőz-nomásnál* – hirtelen összeroskad, az egymásnak csattanó folyadékfelületek erős akusztikus lökeshullámot keltenek, ami egyrészt erős zajjal, rezgéssel, másrészt a környező szilárd testek eróziójával jár.

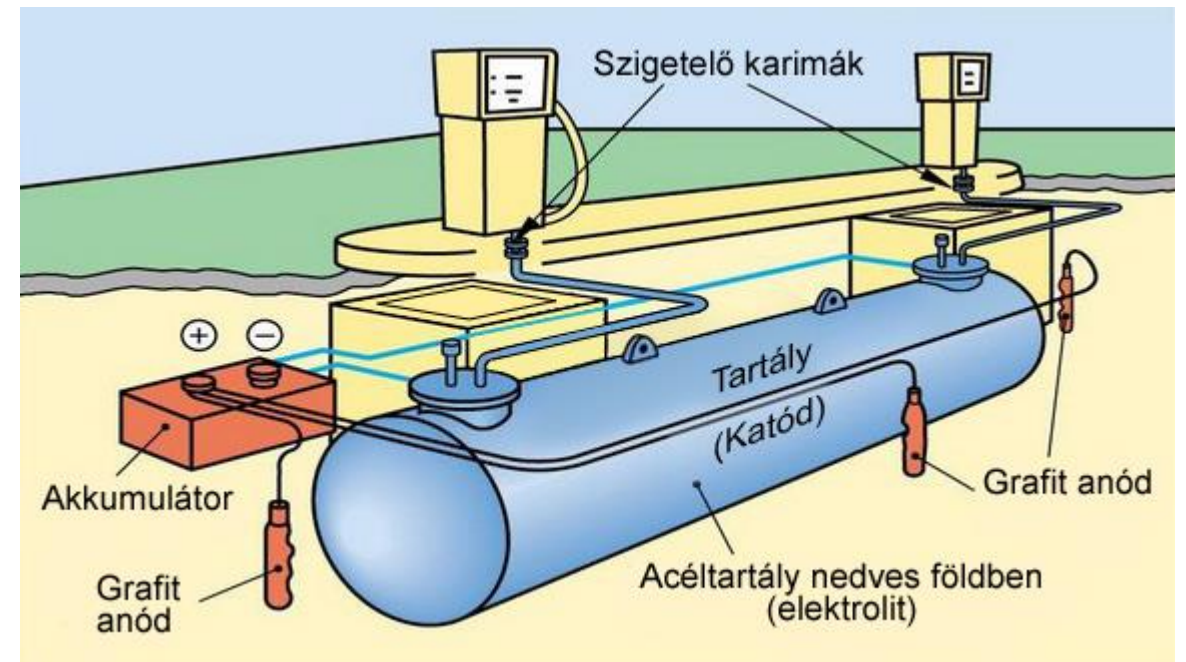
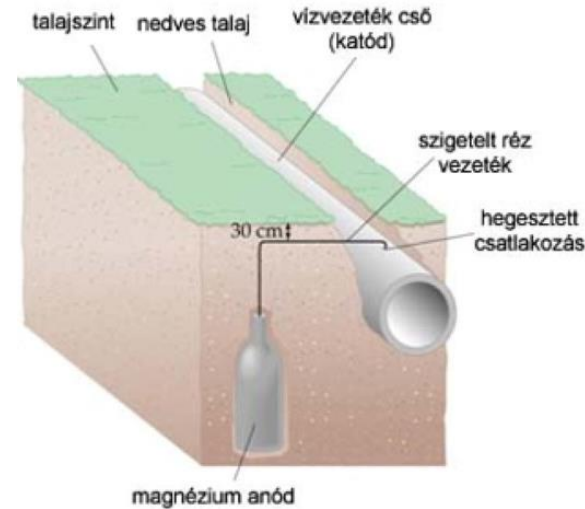
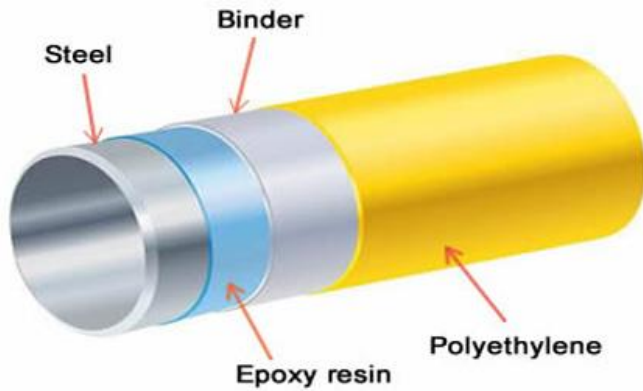


Kavitációs erózió kialakulása és hatása a hajócsavar szerkezetére

A korrodáló közeg fajtája szerint

- gázkorrózió (pl. légköri, füstgáz okozta korrózió)
- folyadékkorrózió (oldat, olvadék által okozott korrózió)

Korrózióvédelem



A korróziót nem lehet megszüntetni, csak a sebességét lehet elfogadható szintre lassítani!

Korrózió elleni védelem alapja:

- Megfelelő szerkezeti anyag kiválasztása
- Passzív (bevonatos) korrózióvédelem
- Aktív (elektrokémiai) korrózióvédelem
- Korrodáló közeg agresszivitásának csökkentése (korróziós inhibitorok alkalmazása)

1) Megfelelő szerkezeti anyag kiválasztása



- ✓ Rust resistance and food safe
- ✓ Corrosion resistance
- ✓ Durable and tougher quality

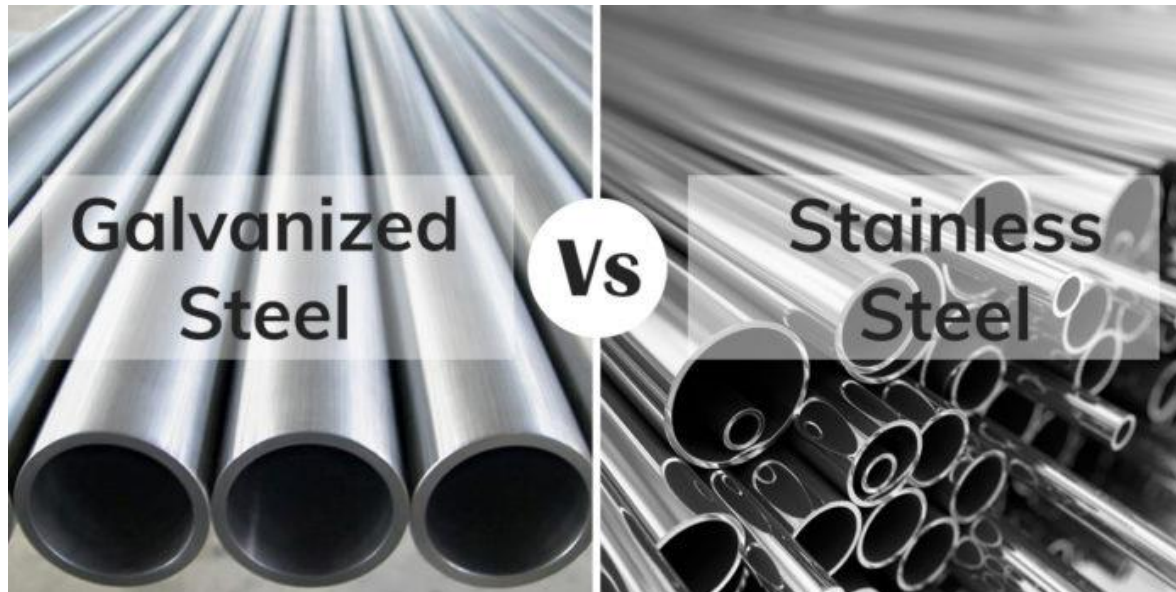
- ✗ Rust easily / Not safe
- ✗ Easily corrosive
- ✗ Easy to crack

1) Megfelelő szerkezeti anyag kiválasztása

Megfelelő fém, vagy ötvözet kiválasztása!



Agency Power Porsche 991 Turbo Titanium Exhaust



Kiválasztás szempontjai:

- az anyag mechanikai tulajdonságai
- megmunkálhatóság
- gazdaságossági szempontok (ár/érték)

2) Passzív (bevonatos) korrózióvédelem

Lényege

Elzárni a védendő felületet a korróziós támadó közegektől (víz, gázok, stb.).



Lehetséges bevonatok:

- fém bevonatok
- szerves nemfémes bevonatok (zománc, kerámia)
- szerves bevonatok (gumi, PVC, festék, porbevonat, stb.)
- olajos védőfilm



Korrózióvédelem bevonatokkal

Fémes bevonatokkal

- termikus fémbevonatok (gáz-, szilárd és folyékony közegben)
- termomechanikus fémbevonatokkal (fémszórás)
- fémbevonatok előállítása kémiai eljárással (ioncserével, kontakt eljárással, redukcióval)
- fémbevonatok előállítása elektrokémiai eljárással (galvanizálás)

Nem-fémes bevonatokkal

- műanyag bevonatok
- festékbevonatok

3) Aktív (elektrokémiai) korrózióvédelem

Áldozati fém (anyag) – védendő fém összekapcsolása

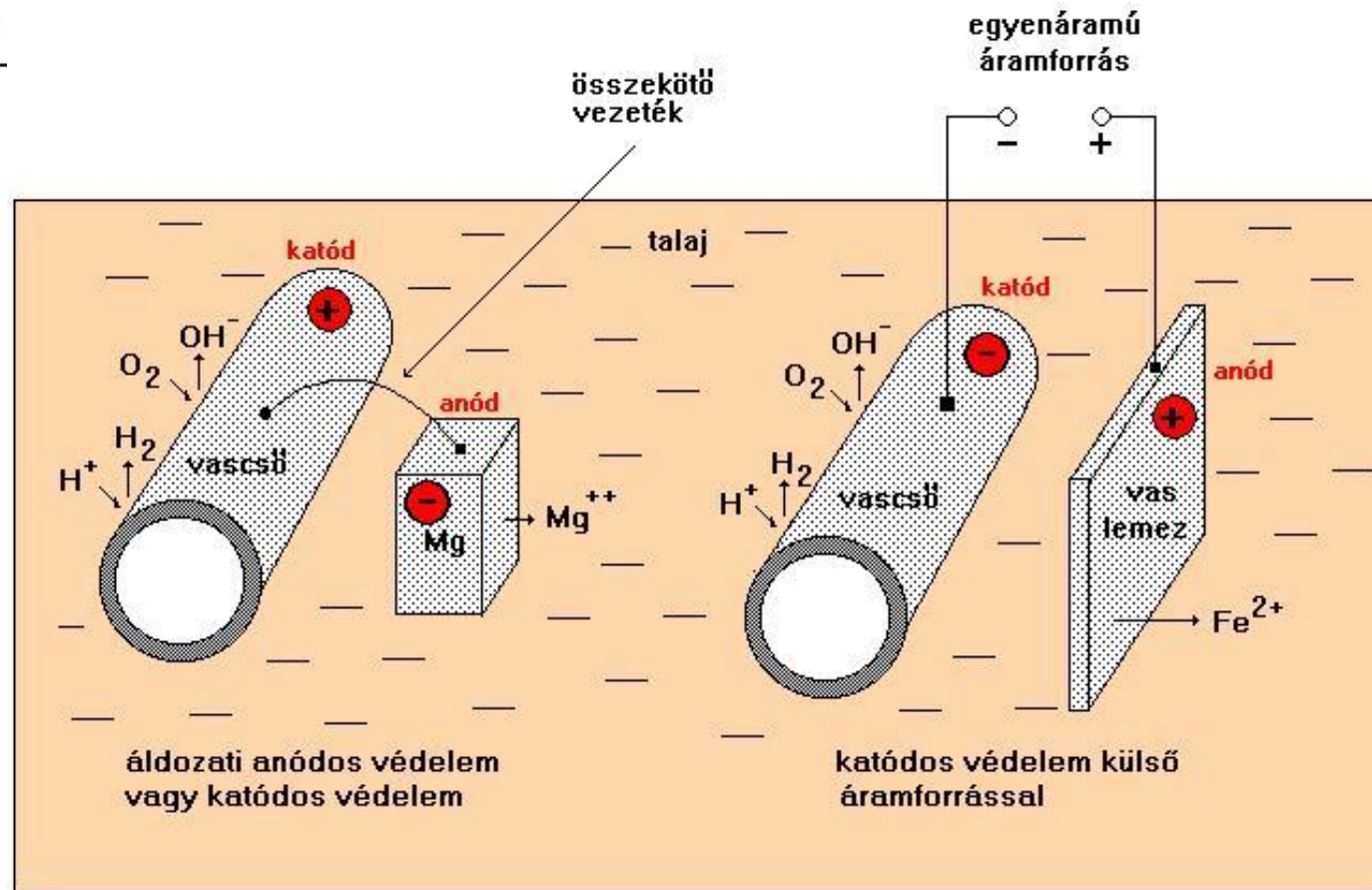
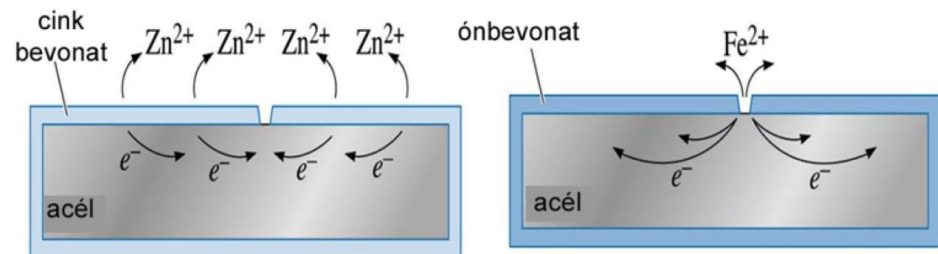
Védendő fém **katódosan** viselkedik! Áldozati anódos kapcsolás (**védőanód**)

a) Áldozati anódos védelem

Acéltárgyakat vasnál (Fe) negatívabb fémmel (**Mg, Al, Zn, ötvözetek, stb.**) kapcsoljuk össze fémes vezetővel. A kialakuló galvánelemben a vas alapú tárgy lesz a katód, a védőanód pedig idővel feloldódik (fogy). Pl. villanybojler korrózióvédelme.

Fontosabb standard potenciálok

Elektród	$U_{H^+}^0, V$
Mg/Mg ²⁺	- 2.350
Al/Al ³⁺	- 1.660
Zn/Zn ²⁺	- 0.762
Fe/Fe ²⁺	- 0.440
Ni/Ni ²⁺	- 0.236
Sn/Sn ²⁺	- 0.141
Pb/Pb ²⁺	- 0.126
H ₂ /H ⁺	0.000
Cu/Cu ²⁺	+ 0.345
O ₂ /OH ⁻	+ 0.402
Ag/Ag ⁺	+ 0.800
Hg/Hg ²⁺	+ 0.861
Cl ₂ /Cl ⁻	+ 1.359
Au/Au ³⁺	+ 1.500

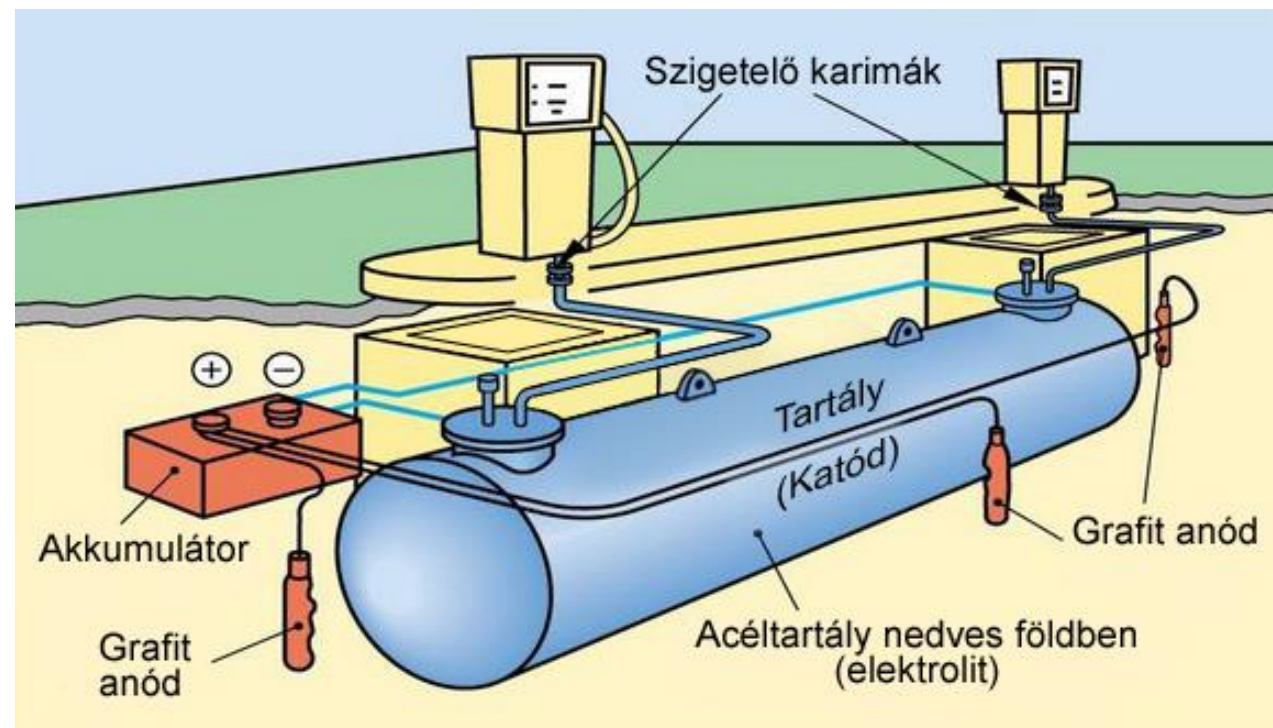
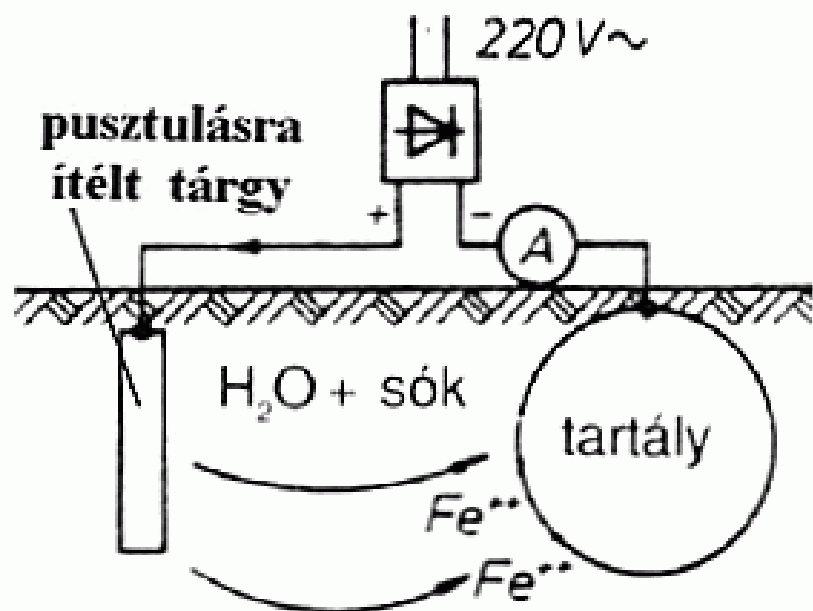


3) Aktív (elektrokémiai) korrózióvédelem

b) Katódos védelem külső áramforrással

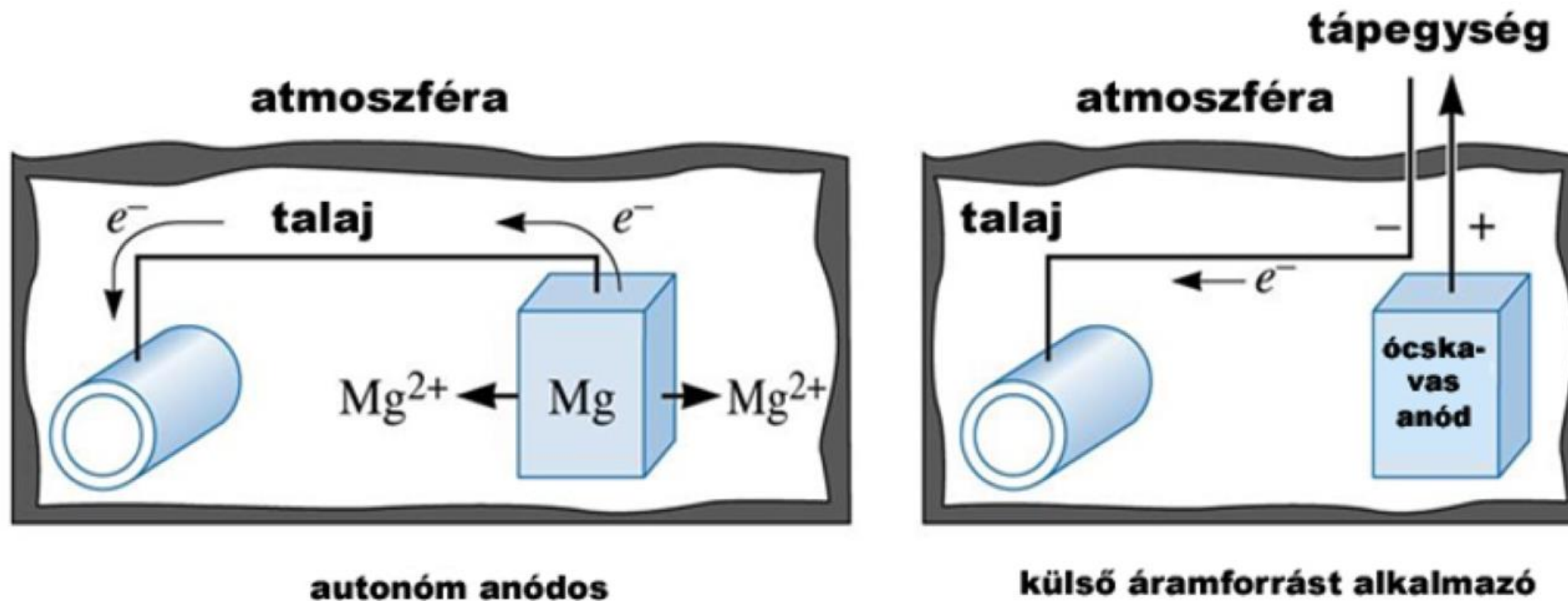
Lényege

Külső áramforrással negatív feszültség kapcsolás a védendő tárgyra (e^- -leadás (= oxidáció) visszaszorul)



Katódos védelem külső áramforrással

Áldozati anódos védelem



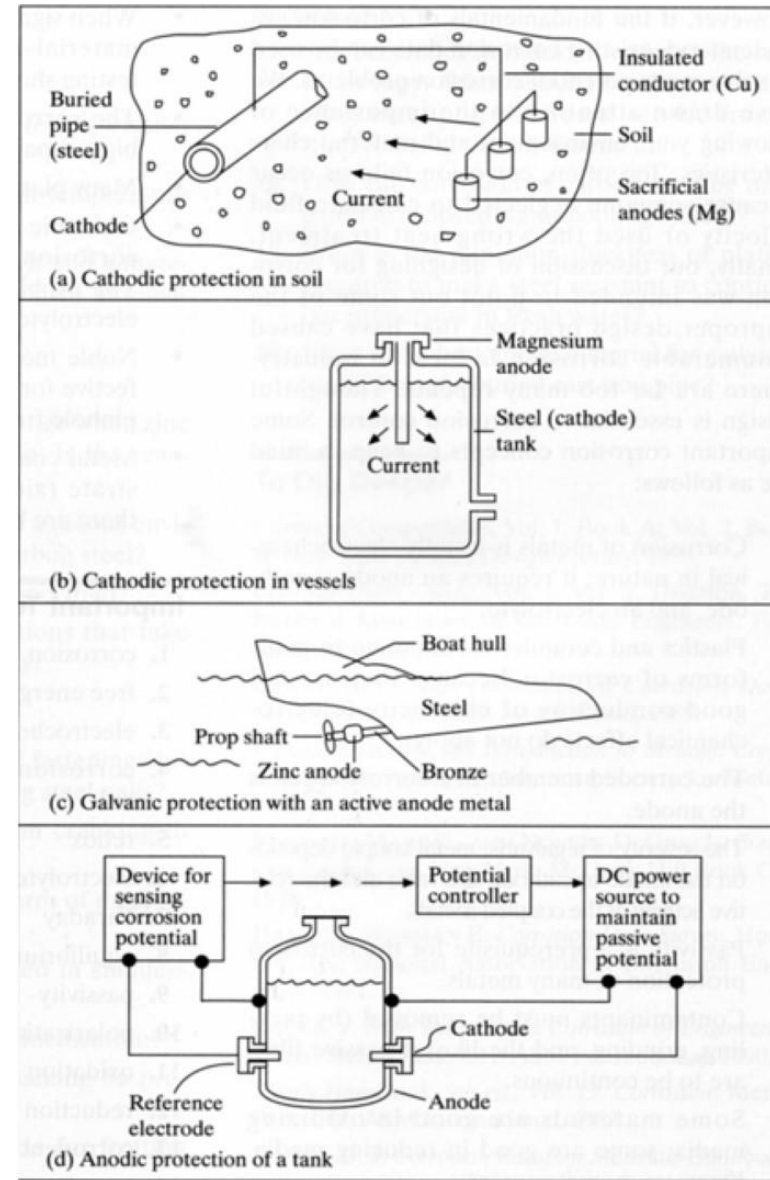
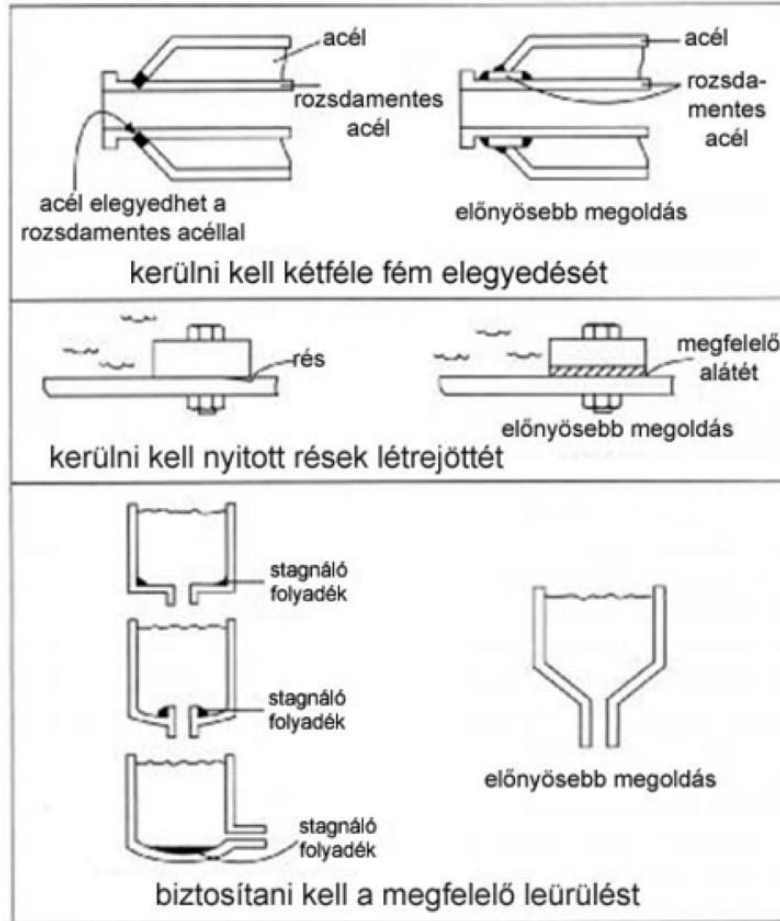
Korróziós sebességek, korróziós ellenállás

Korr. ellenállás	mpy	mm/y	μm/y	nm/h	pm/s
Extrém	<1	<0.02	<25	<2	<1
Kiváló	1-5	0.02-0.1	25-100	2-10	1-5
Jó	5-20	0.1-0.5	100-500	10-50	20-50
Megfelelő	20-50	0.5-1	500-1000	50-150	20-50
Gyenge	50-200	1-5	1000-5000	150-500	50-200
Elfogadhatatlan	>200	>5	>5000	>500	>200

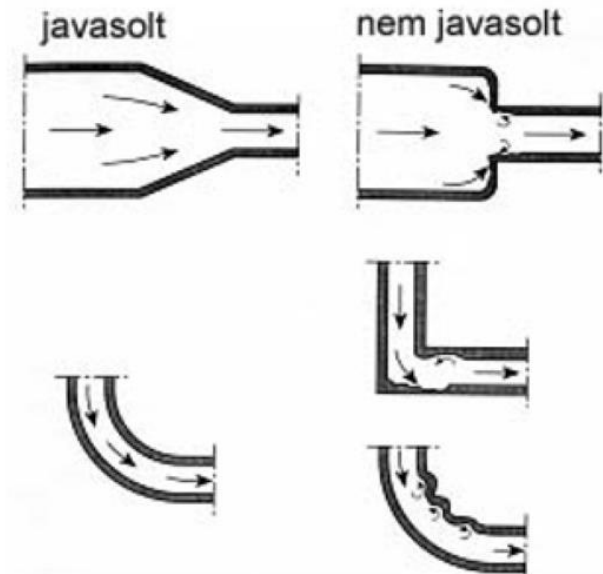
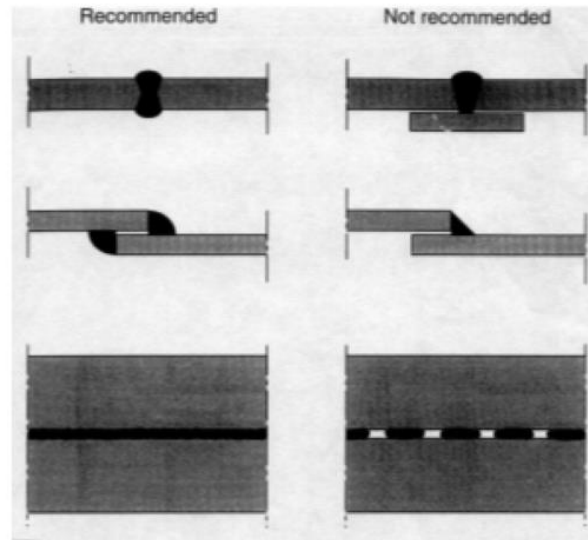
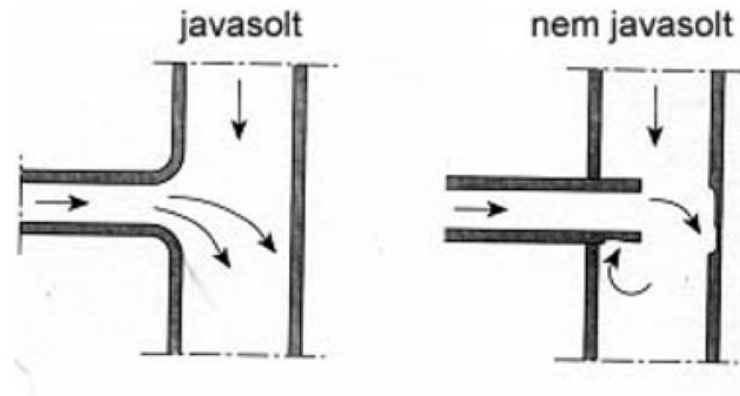
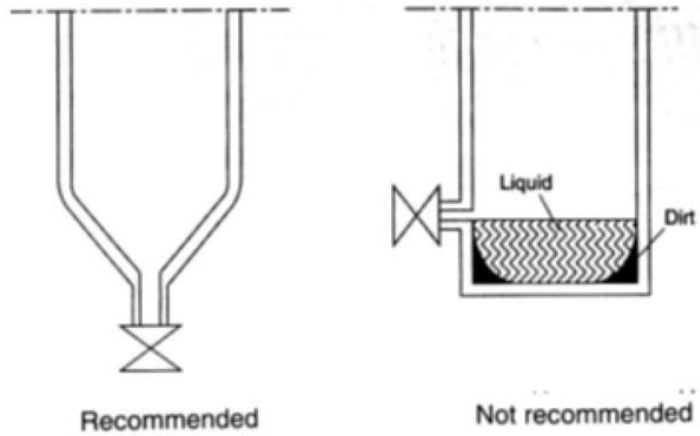
mpy –milli inch (mils) per year

mdd - mg/(dm².day)

Korróziós veszély csökkentésének lehetőségei



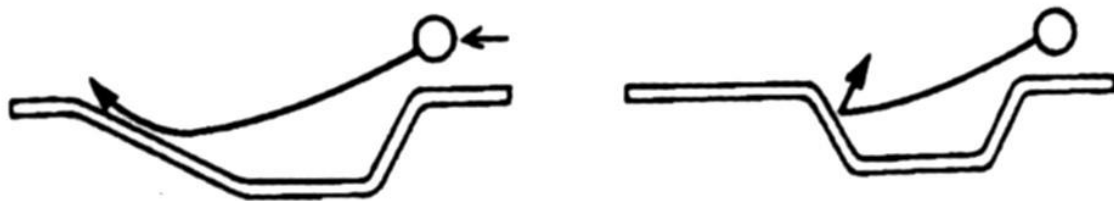
Korróziós veszély csökkentésének lehetőségei



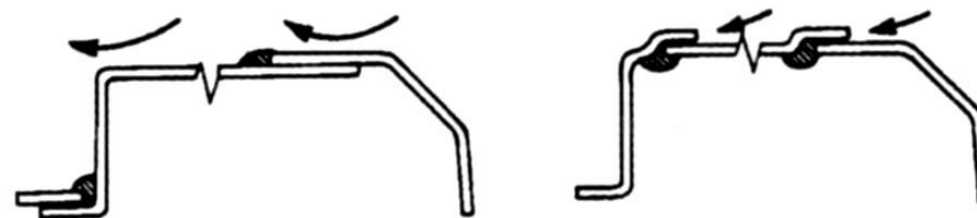
KORRÓZIÓVÉDELEM KONSTRUKCIÓS MEGOLDÁSSAL



A merevítőbordák iránya fontos a felületek száradása szempontjából. A keresztirány helyett a hosszirányú bordák gyorsabban száradnak a menetszél hatására



Az alsó felületek helyzete a kőfelverődések hatását jelentősen befolyásolja. Így tartósabb lesz az alvázvédő réteg



Az átlapolások kialakításánál a nedvesség ne kerüljön a lemezek közé

Cél: részkorrózió megakadályozása!