Modely atmosférické koroze

Atmospheric corrosion models

Kreislová K.¹, Geiplová H.¹, Barták Z.¹, Majtás D.²

¹ SVÚOM s.r.o., Praha

² UTAM-CET v.v.i., Telč

E-mail: kreislova@svuom.cz

V rámci zkušebních programů ISOCORRAG, UN ECE ICP Materials a Multi-Assess bylo odvozeno několik funkcí nebo rovnic znehodnocení pro hodnocení atmosférické koroze kovů. Všechny tyto rovnice znehodnocení byly odvozeny ze zkušebních programů realizovaných v období 1986-1995, kdy byla úroveň SO₂ relativně vysoká na městských zkušebních stanicích a velmi vysoká na průmyslových zkušebních stanicích. Od r. 1970 bylo na českých zkušebních stanicích exponováno několik národních a mezinárodních programů pro hodnocení atmosférické koroze konstrukčních kovů včetně měření environmentálních údajů na těchto stanicích. Všechna data z těchto zkušebních programů byla porovnána s predikčními modely.

A number of damage functions or dose-response equation, which are compared to the atmospheric corrosion of metals with environmental parameters, have been determined in field programs ISOCORRAG, UN ECE ICP Materials Exposure Programme and Multi-Assess. The all of these dose-response equations are derived on field exposure results performed during period 1986-1995 where the SO₂ level was relative high at urban and very high at industrial test sites. Several exposure programmes, national and international, of structural metals' atmospheric corrosion were conducted since the 1970s on Czech atmospheric test sites including on-site measurement of environmental data. All data from these exposure programs were compared with prediction models.

ÚVOD

Predikce dlouhodobého korozního chování kovů v atmosférickém prostředí je podkladem pro určení jejich životnosti. Metody predikce jsou založeny na zpracování výsledků atmosférických korozních zkoušek, které spočívají ve vystavení vzorků vlivu atmosférických podmínek na zkušebních stanicích a v pravidelném vyhodnocení vzorků. Expoziční zkoušky atmosférické koroze konstrukčních materiálů probíhají na mnoha stanicích po celém světě a výsledky se stávají, spolu s daty o znečištění atmosféry a meteorologickými údaji, podkladem pro predikční modely založené na statistickém zpracování těchto empirických výsledků. Přesnost jednotlivých modelů predikce se významně liší v závislosti na metodice odvození predikčního modelu/rovnice a environmentálních parametrech zahrnutých do modelu. V rámci mezinárodních programů byly odvozeny rovnice pro výpočet roční a/nebo dlouhodobých korozních úbytků kovů [1-5].

SVÚOM provádí studium atmosférické koroze od r. 1969, od kdy byly v pravidelných intervalech na síti atmosférických stanic exponovány standardní vzorky základních konstrukčních kovů. Síť stanic se v průběhu doby měnila – některé stanice byly zrušeny (a to i na území Slovenské republiky), a nové vybudovány. Atmosférické zkušební stanice byly budovány

v lokalitách reprezentujících určité typy atmosférického prostředí ČR (klimatické oblasti, úrovně a typy znečištění ovzduší). Trvale jsou provozovány 2 atmosférické korozní stanice – Praha Letňany, Běchovice, Holešovice a Kopisty u Mostu (Obr. 1).

Na atmosférických stanicích Praha a Kopisty byla realizována řada ročních i dlouhodobých, národních i mezinárodních zkušebních programů materiálů v různých obdobích (Obr. 2):

1969-1974 – uhlíková ocel, zinek, měď, hliník (odběry 1, 2, 3 a 5),

1976-1986 – uhlíková ocel, zinek, měď, hliník (odběry 1, 2, 3, 5 a 10 let),

1986-1995 – uhlíková ocel, zinek, měď, hliník (odběry 1, 2, 4 a 8 let),

1996-2004 – zinek, měď (odběry 1, 2, 4 a 8 let),

1985-2010 – zinek, měď, hliník (odběry 1, 2, 5, 20 a 25 let),

2005-2015 – uhlíková ocel, zinek, měď (odběry 1, 3, 5 a 10 let).

Současně s expozicí kovových materiálů byly měřeny environmentální parametry ovlivňující atmosférickou korozní rychlost kovů. Největší změna měřených environmentálních parametrů nastala v období 1990-2000 v úrovni znečištění ovzduší oxidem siřičitým [4-7]. Současně s tímto snížením se snížily roční

a) Praha

b) Kopisty

Obr. 1. Atmosférické zkušební stanice Praha a Kopisty u Mostu
Fig. 1. Atmospheric test sites Prague and Kopisty

Obr. 2. Atmosférické zkušební programy v ČR
Fig. 2. Atmospheric exposure programs in the CR

i dlouhodobé korozní úbytky kovů, vzhledem k tomu že konstrukční kovy reagují na změny ve znečištění ovzduší relativně rychle a jsou vhodnými indikátory těchto změn.

Tento příspěvek shrnuje výsledky těchto dlouhodobých expozic z hlediska vlivu koncentrace SO_2 na atmosférickou korozi a porovnání predikčních modelů se skutečnými korozními úbytky.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Standardní vzorky konstrukčních kovů (uhlíková ocel, zinek, měď, hliník) o rozměrech 150×100 mm podle ČSN EN ISO 9226 Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Stanovení korozní rychlosti standardních vzorků pro určení korozní agresivity byly exponovány na stojanech na atmosférických stanicích podle ČSN ISO 8565 Kovy a slitiny – Atmosférické korozní zkoušky – Základní požadavky (Obr. 3). V určených termínech byly realizovány odběry 3 vzorků a gravimetricky stanoveny korozní úbytky. Součástí hodnocení exponovaných vzorků byly i další analýzy a hodnocení, které byly průběžně publikovány.

Obr. 3. Expozice vzorků základních konstrukčních kovů
Fig. 3. Exposure of standard structural metal samples

Po celou dobu expozice vzorků na stanicích byly měřeny a statisticky zpracovávány environmentální údaje (teplota, relativní vlhkost, množství srážek, atd.). Znečištění ovzduší SO_2 a NO_x bylo měřeno v měsíčních intervalech metodou pasivních vzorkovačů podle ČSN EN ISO 9225 Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Měření činitelů prostředí ovlivňujících korozní agresivitu atmosféry. Od r. 2004 se měření znečištění rozšířilo i na PM_{10} , plynou HNO_3 a od roku 2016 i na depozici chloridů metodami „mokrý svíce“ a „suchý plátna“ podle ČSN EN ISO 9225.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Databáze měřených environmentálních údajů a výsledků ročních i dlouhodobých atmosférických korozních zkoušek základních konstrukčních kovů byla statisticky zpracována.

Pro hodnocení dlouhodobé atmosférické koroze a jejích trendů jsou nejčastěji využívány průměrné roční údaje. Na obou stanicích se od r. 1969 měří teplota ovzduší a data jsou zpracovávána jako průměrné roční hodnoty. Na Obrázku 4 je patrné, že za sledované období došlo k pomalému navýšení průměrné roční teploty ovzduší, na stanici Praha překročila hodnotu 10°C. Tato hodnota je významná, protože ve všech predikčních modelech atmosférické koroze je funkce teploty uváděna ve dvou tvarech v závislosti na této hodnotě, např. v rovnici ČSN EN ISO 9223 pro uhlíkovou ocel:

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

$$\text{jinak } -0,054 \cdot (T - 10) \quad (1)$$

Ostatní klimatické parametry uvedené v predikčních modelech atmosférické koroze na atmosférických stanicích Praha a Kopisty nevykazují tak závažné změny.

První zprávy o negativních účincích vysokých emisí oxidu siřičitého SO₂ pocházejí v ČR již z druhé poloviny 40. let 20. století. Výrazné změny nastaly v úrovni znečištění ovzduší – především koncentrace

Obr. 4. Základní environmentální parametry na atmosférických stanicích Praha a Kopisty

Fig. 4. Basic environmental parameters in atmospheric test sites Prague and Kopisty

Obr. 5. Znečištění ovzduší na atmosférických stanicích Praha a Kopisty

Fig. 5. Air pollution in atmospheric test sites Prague and Kopisty

Tab. 1. Průměrné environmentální údaje pro sledovaná období / Average environmental data for treated periods

Stanice	Období	T (°C)	RV (%)	SO ₂ (µg m ⁻³)	NO _x (µg m ⁻³)	Srážky (mm)	pH srážek
Praha	1970-94	8,8	77	88,0	34,7	548	5,0
	2004-15	9,9	73	6,8	39,2	572	6,2
Kopisty	1970-94	8,7	74	121,7	36,5	448	4,8
	2004-15	9,4	78	14,1	29,6	510	5,7

SO₂ se v průběhu let 1990-2000 snížila na celém území ČR o 90%, nejvíce to je patrné v městských a průmyslových lokalitách reprezentovaných stanicemi Praha a Kopisty (Obr. 5). Se snížením koncentrace SO₂ v ovzduší se zvýšila i hodnota pH dešťových srážek – Tabulka 1.

Znečištění NO_x je na atmosférických stanicích sledováno až od r. 1987. Toto znečištění nemá přímý vliv na korozní agresivitu atmosférického prostředí pro sledované kovy s výjimkou mědi [9], ale uvádí se jednak jeho synergický vliv spolu s SO₂ a dále je ukazatelem znečištění ovzduší plynnou kyselinou dusičnou HNO₃,

Obr. 6. Snížování ročních korozních úbytků uhlíkové oceli, zinku a mědi na atmosférických stanicích Praha a Kopisty v závislosti na snížení SO₂

Fig. 6. Decrease of annual corrosion loss of carbon steel, zinc and copper in atmospheric test sites Prague and Kopisty depending on SO₂ decreasing

kteřá je silně korozně agresivní. V uvedeném období došlo ke snížení znečištění ovzduší NO_x ze stacionárních zdrojů, ale toto snížení bylo kompenzováno nárůstem znečištění z dopravy, a tak není pokles tak významný jako v případě SO_2 .

Další složky znečištění ovzduší jsou na atmosférických korozních stanicích měřeny až od r. 2004 v souvislosti s tzv. „multi-pollutantní“ situací, kdy se předpo-

kládá, že v důsledku poklesu SO_2 se na rychlosti atmosférické koroze základních konstrukčních kovů projeví i další složky znečištění ovzduší.

Pro statistické zpracování korozních údajů byla zvolena období, kdy byla environmentální situace na atmosférických stanicích relativně stabilní – období 1970-1994 a 2004-2015. Korozní chování kovů na atmosférických stanicích v ČR v přechodném období

Obr. 7. Porovnání skutečných a vypočtených ročních korozních úbytků
Fig. 7. Comparison of real and calculated annual corrosion loss

1990-2004, kdy se úroveň znečištění SO_2 na atmosférických stanicích rychle měnila, již bylo popsáno [6-8].

Rychlá odezva konstrukčních kovů na snižování úrovně znečištění SO_2 je nejlépe patrná na postupném snižování ročních korozních úbytků – Obrázek 6.

Predikční modely atmosférické koroze odvozené v jednotlivých programech zahrnují různé environmentální parametry:

ČSN EN ISO 9223 – $K = K_{\text{dry/wet}}(T, RH, \text{SO}_2, \text{Cl}^-)$,

MULTI-ASSESS – $K = K_{\text{dry}}(T, RH, \text{SO}_2, \text{NO}_2, \text{O}_3) + K_{\text{wet}}(\text{Rain}, \text{H}^+)$.

Na Obrázku 7 jsou porovnány skutečné korozní úbytky exponovaných kovů s vypočtenými hodnotami ročních korozních úbytků pro celý soubor dostupných údajů.

Obr. 8. Snižování dlouhodobých korozních úbytků uhlíkové oceli, zinku a mědi na atmosférických stanicích Praha a Kopisty v závislosti na snížení SO_2

Fig. 8. Decrease of long-term corrosion loss of carbon steel, zinc and copper in atmospheric test sites Prague and Kopisty depending on SO_2 decreasing

Rovnice MULTI-ASSESS byly odvozeny z výsledků expozice kovů v období 2002-2005 a do rovnic byly zahrnuty i další environmentální parametry vzhledem ke snížení úrovně SO_2 . Protože řada těchto parametrů nebyla v předcházejících obdobích na atmosférických stanicích měřena, byly do rovnic dosazeny odvozené údaje. Jednoduchý model predikce podle ČSN EN ISO 9223 je pro uhlíkovou ocel i zinek přesnější než model MULTI-ASSESS. Model MULTI-ASSESS pro zinek nedostatečně zohledňuje vliv SO_2 na atmosférickou korozi tohoto kovu. Pro měď není dostatečně přesný žádný z těchto modelů, především v obdobích s vyšším znečištěním ovzduší SO_2 . Model MULTI-ASSESS zahrnuje i koncentraci ozónu.

Změna korozní agresivity v ČR, resp. na atmosférických zkušebních stanicích se projevila i na výsledcích dlouhodobých expozic. Na Obrázku 8 jsou porovnány skutečné a vypočtené hodnoty dlouhodobých korozních úbytků sledovaných kovů.

Korozní úbytky konstrukčních kovů po dlouhodobé expozici podle ČSN EN ISO 9224 se vypočítají podle rovnice:

$$D = r_{\text{corr}} t^b \quad (2)$$

t je doba expozice (roky), r_{corr} je korozní úbytek po 1 roce expozice (g m^{-2} nebo μm) a b je specifický koeficient, odvozený na základě skutečných úbytků.

Přesnost predikčního modelu se se snížením SO_2 zvýšila.

ZÁVĚR

V příspěvku jsou uvedeny výsledky sledování atmosférické koroze uhlíkové oceli, zinku a mědi na atmosférických zkušebních stanicích v ČR od r. 1969. Hodnocené kovy korodují relativně rovnoměrně a je proto možné predikovat jejich korozní úbytky s využitím různých modelů. V rámci některých zkušebních programů byly exponovány i vzorky hliníku, ale vzhledem k vzniku i jiných lokálních forem korozního napadení není model rovnoměrné koroze dostatečně vypovídající o dlouhodobém atmosférickém chování tohoto kovu.

Predikční model ČSN EN ISO 9223 pro 1 roční korozní úbytky (odvození stupně korozní agresivity) relativně dobře odpovídá skutečně stanoveným hodnotám korozních úbytků kovů, ale pro podmínky $\text{SO}_2 > 100 \mu\text{g m}^{-3}$ se již vypočtené hodnoty významně liší od skutečně stanovených hodnot. V současných environmentálních podmínkách je i model dlouhodobých korozních úbytků podle ČSN EN ISO 9224 přesnější než v předcházejícím období s vysokými koncentracemi SO_2 . Atmosférická koroze uhlíkové oceli významně závisí na úrovni SO_2 – pro ostatní kovy je vliv SO_2 nižší a projevují se i ostatní environmentální parametry. To je

také důvodem, proč roční korozní úbytky uhlíkové oceli i v letech 1970-1994 vykazují velký rozptyl hodnot – průměrné roční hodnoty koncentrace SO_2 sice vykazují trend snížení, ale v zimním období byla hodnota koncentrace SO_2 výrazně vyšší. Např. na stanici Praha byla v roce 1970 průměrná roční hodnota koncentrace SO_2 $92 \mu\text{g m}^{-3}$, ale v zimních měsících přesáhla hodnotu $200 \mu\text{g m}^{-3}$. V objemných vrstvách korozních produktů uhlíkové oceli vznikala tzv. síranová hnízda, která ovlivňovala korozní rychlost i v dalších obdobích.

Další modely zahrnují více environmentálních parametrů, které nejsou dostupné pro „staré“ expoziční programy, a přesnost predikčních modelů je negativně ovlivněna nepřesnými odvozenými vstupními údaji. Model MULTI-ASSESS byl odvozen z 1 leté a 4 leté expozice a nemá dostatečnou přesnost pro praktické použití.

Modely predikce atmosférické koroze základních konstrukčních kovů lze využít pro odvození životnosti nově exponovaných materiálů např. v závislosti na tloušťce, nebo zbytkové životnosti materiálů a povlaků. Ověření nejvhodnějšího modelu atmosférické koroze je také významné pro tvorbu korozních map.

Poděkování

Publikované výsledky jsou součástí řešení projektu MPO 06/2016 a projektu LO 1219.

LITERATURA

1. Kucera V., Tidblad J., Krejslova K., Knotkova D., Faller M., Reiss D., Snethlage R., Yates T., Henriksen J., Schreiner M., Melcher M., Ferm M., Lefèvre R.A., Kobus J., UN/ECE ICP Materials Dose-response Functions for the Multi-pollutant Situation, *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* **2007**, 7 (1-3), 249-258.
2. Knotkova D., Krejslova K., Corrosivity of atmospheres – derivation and use of information. In Environmental degradation of materials, A. Moncmanova (Ed.), WIT Press Publ. Advances in Architecture:UK, 2007, pp. 73-106.
3. Tidblad J., Kucera V., Mikhailov A.A., Knotkova D., Improvement of the ISO System of Classification for Corrosivity of Outdoor Atmospheres. In Outdoor Atmospheric Corrosion, H.E. Townsend, Ed., ASTM ATP 1421 - ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, pp. 73-87.
4. Knotkova D., Krejslova K., Dean S.W., ISOCORRAG International Atmospheric Exposure Program Summary of Results, ASTM Data Series 71, ASTM International, PA, USA, 2010, ISBN 978-0-8031-7011-7.
5. Tidblad J., Kucera V., Ferm M., Krejslova K., Doytchinov S., Scepanti A., Grontoft T., Yates T., de la Fuente D., Roots O., Lombardo T., Verney-Carron A., Simon S., Faller M., Kwiatkowski L., Kobus J., Varotsos C., Tzanis C., Krage L., Schreiner M., Melcher M., Grancharov I., Karmanova N., Effects of air pollution on materials and cultural heritage:

- ICP materials celebrates 25 years of research, *International Journal of Corrosion* **2012**, AID: 496321.
6. Kreislová K., Koukalová A., Knotková D., Trendy korozní agresivity atmosféry a korozních úbytků uhlíkové oceli v atmosférických podmínkách, *Koroze a ochrana materiálu* **2010**, 54 (1), 3-6.
 7. Kreislová K., Koukalová A., Knotková D., Trendy korozní agresivity atmosféry a korozních úbytků zinku v atmosférických podmínkách, *Koroze a ochrana materiálu* **2011**, 55 (1), 19-22.
 8. Kreislova K., Knotkova D., Corrosion behaviour of structural metals in respect to long-term changes in the atmospheric environment, in Proceeding of EUROCORR 2011, 5.-8. Sep 2011, Stockholm, Sweden.
 9. Multi-Assess Final Report, <http://www.corr-institute.se/multi-assess/web/page.aspx>. (accessed 10 Feb 2017)
-