

# Selhání elektrických zařízení vlivem H<sub>2</sub>S

## Failure of electric products by H<sub>2</sub>S

Majtás D.<sup>1</sup>, Kreislová K.<sup>1,2</sup>, Turek L.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR

<sup>2</sup> SVÚOM s. r. o.

E-mail: kreislova@svuom.cz

*Měď je díky své dobré korozní odolnosti a vynikající elektrické vodivosti široce používaným konstrukčním materiálem jak v průmyslovém tak i v běžném prostředí. Ve vnitřním prostředí s nízkou úrovní znečištění je korozní napadení mědi minimální a koroze mědi prakticky nezávisí na změnách teploty a vlhkosti prostředí. V mnoha vnitřních prostředích, kde je přítomen sulfan (H<sub>2</sub>S), dochází k významnému ovlivnění korozní odolnosti mědi. Korozní produkt sulfid měďnatý (CuS) vytváří černý povlak, který neposkytuje mědi ochranný film, ale naopak podporuje korozní napadení adsorpcí vlhkosti. V přítomnosti sulfidů vzniká korozní produkt chalkocit (Cu<sub>2</sub>S). Korozní napadení mědi sulfanem způsobuje významné procento závad elektronických a elektrických zařízení již při nízké koncentraci H<sub>2</sub>S v prostředí. Korozní produkty formované na plochách elektrických kontaktů mají za následek přerušování elektrického obvodu, protože tyto vrstvy nejsou vodivé.*

*Copper is widely used metal for industrial and public purposes due to its good corrosion resistance and excellent electrical conductivity. In indoor atmospheric environments with low level of air pollution the corrosion rate of copper is very low and it is not affected by slight increasing of temperature or relative humidity. In many indoor environment hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) occurs and significantly affects the copper corrosion. CuS is a loose of black corrosion product which can't form protective film on copper surface and promote corrosion by adsorption of moisture as carrier. In sulphide presence, the corrosion product is chalcocite Cu<sub>2</sub>S. Copper corrosion attack by H<sub>2</sub>S low concentration caused significant failure of electronic, electric equipment but also other copper parts as tubes, etc. These corrosion films can form an insulating layer on the contact surfaces causing electrical failures on the electronic devices.*

## ÚVOD

Měď má jak dobrou korozní odolnost tak také vynikající elektrickou vodivost. Díky těmto vlastnostem je měď vynikající konstrukční materiál pro elektrotechnická zařízení. Korozní odolnost je u mědi významně ovlivněna znečištěním prostředí. Pouze konstrukční oddělení vnitřního a vnějšího prostředí nestačí k zabránění koroznímu napadení měděných součástí, nebo předmětů vyrobených z mědi. V prostředí, kde jsou přítomny thioly a sulfidy, dochází k výraznému snížení korozní odolnosti mědi. Je potřeba zamezit vzniku a použití korozně agresivních látek uvnitř chráněného prostoru. Sulfidy mědi vytvořené na jejím povrchu neposkytují dostatečnou korozní odolnost a nebrání dalšímu šíření korozního napadení. Výsledky korozního napadení se mohou projevit jako problémy elektrického nebo mechanického charakteru. Důležité je, že k napadení dochází i v prostředích s nízkou koncentrací sulfidů a thiolů v prostředí.

## TEORETICKÁ ČÁST

U stavebně technického řešení budov, kdy je elektrická instalace jeho součástí, je potřeba přihlídnout jak k vnějším, tak k vnitřním vlivům [1-3]. Problém agresivity vnitřního prostředí je složitější [4]. Kromě vnějších vlivů, které do prostředí pronikají zvenčí, se na korozi ve vnitřním prostředí podílejí další zdroje přítomné přímo uvnitř prostředí/systému. S vnějšími zdroji znečištění se běžně počítá a postupy, jak se proti jejich vlivům bránit, jsou známé. Není problém navrhnout stavebně technické řešení s ohledem na omezení/zabránění pronikání vnějších vlivů do vnitřního prostředí. I pokud je vnitřní prostředí odděleno pomocí nuceného větrání s filtrací, ale není zabráněno možnostem dalšího průnikům, nelze považovat technické řešení za dostatečné.

Pro stanovení agresivity vnějšího prostředí lze použít mapy korozní agresivity [3]. Pomocí mapy agresivity lze určit vliv vnějšího prostředí, ale mapa nebere v potaz specifické vnitřní podmínky. Pro stanovení agresivity

vnitřního prostředí, pro které žádné obecné mapy neexistují, je možné vycházet z:

- výsledků předchozího měření agresivity prostředí, pokud takové měření bylo v dané lokalitě, respektive budově, provedeno;
- analýzy klimatických parametrů a typu a úrovně znečištění vnitřního prostředí pomocí měření těchto parametrů a jejich následném vyhodnocení;
- stanovení korozní agresivity vnitřního prostředí expozicí standardních kupónů nebo různých korozních senzorů.

Prostředí Aquaparku, kde je využívána minerální voda s koncentrací sulfanu v rozsahu 5-15 mg l<sup>-1</sup>, nelze považovat za běžné vnitřní prostředí. Toto prostředí se odlišuje i od běžných bazénových a koupelňových prostředí. Projektant v případě návrhu vybavení musí vycházet z vyhodnocení agresivity vnitřního prostředí a přistoupit k návrhu konkrétních protikorozních opatření.

Lze využít existujících normativních předpisů, které by měly podchytit možné situace a definovat postupy. Normativní předpisy pro podobné situace existují [1, 2, 5, 6], proto je pochopitelné, že projektant situaci s těmito předpisy konzultuje a konkrétní řešení přizpůsobí tomu, co předepisuje norma. Ovšem normativní předpis pro elektrická zařízení a vybavení má v části týkající se korozní odolnosti značné nedostatky. Třídy agresivity neodpovídají skutečnosti jak z hlediska koncentrace znečištění, tak z hlediska definování vhodných protikorozních opatření pro konkrétní situace [2, 5]. Příliš široce a neurčitě definované třídy korozního napadení nedostatečně pokrývají prostředí s nízkou koncentrací agresivních látek při dlouhých expozičních časech.

Kromě sledování korozní agresivity vnitřního prostředí přímo pomocí standardních kupónů, případně pasivních vzorkovačů, je spolehlivým varovným signálem rychlý vznik černě zbarvených korozních produktů na bázi sulfidů mědi, které se tvoří na povrchu měděných materiálů. Vizuální kontrola napadených míst na měděném povrchu může být použita k nalezení zdroje znečištění. Korozním poškozením mohou trpět i předměty, které by měly být v prostředí zdánlivě imunní, jako jsou plastové součásti vybavení, nebo zapouzdřené elektrické a elektronické komponenty. Přehlíženým parametrem je v tomto případě složení výrobku nebo jeho technické zpracování.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Specifickým vnitřním prostředím je vnitřní prostředí aquaparku využívající termální minerální vodu. Minerální voda byla formována v silně redukčním prostředí, sloučeniny síry byly redukovány na sulfan. Složení minerální vody je uvedeno v Tabulce 1. Odchytky v obsahu stanovené pro jednotlivé složky minerální vody jsou z hlediska hydrogeologické stability minimální.

Tab. 1. Složení minerální vody / *Composition of mineral water*

Složka	Koncentrace (mg l <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0 – 8,3
Cl <sup>-</sup>	1078 – 1152
Br <sup>-</sup>	4,1 – 8
H <sub>2</sub> S	5 – 12,8
F <sup>-</sup>	2 – 2,5

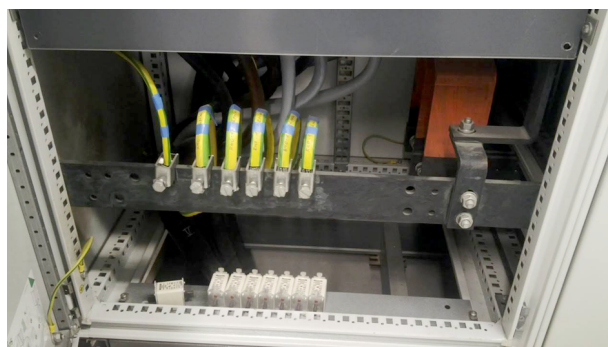
V tomto specifickém vnitřním prostředí došlo po krátké době expozice k intenzivnímu koroznímu poškození řady měděných prvků, měděná sběrna v rozvaděči, bodové stropní svítidlo, LED svítidlo atd. K analýze fázového složení vzorků zkorodovaných povrchů bylo použito RTG difrakce. Stanovení prvkového složení a relativního zastoupení prvků bylo provedeno metodou EDX. Hodnocení vrstev a korozních produktů bylo provedeno metodou SEM. Pro metalografické vyhodnocení byly zhotoveny řezy a nábrusy.

## VÝSLEDKY

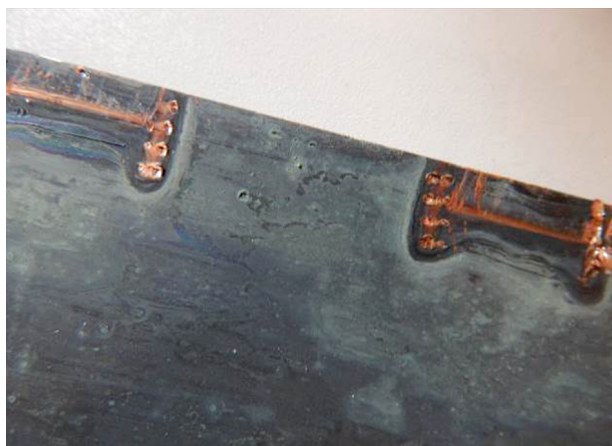
### PEN sběrna

Povrch měděné desky – PEN sběrný – je relativně rovnoměrně a souvisle pokryt objemnou vrstvou černě zbarvených korozních produktů s místy objemnějších zeleně zbarvených vrstev (Obr. 1). Intenzivnější korozní napadení se vyskytuje na přední straně sběrný. Korozní produkty nevznikly pouze na místech, kde byl povrch překryt svorkami, podložkami, šrouby, apod. (Obr. 2). Průměrná tloušťka vrstvy korozních produktů stanovená nedestruktivní metodou vířivých proudů byla 6 μm.

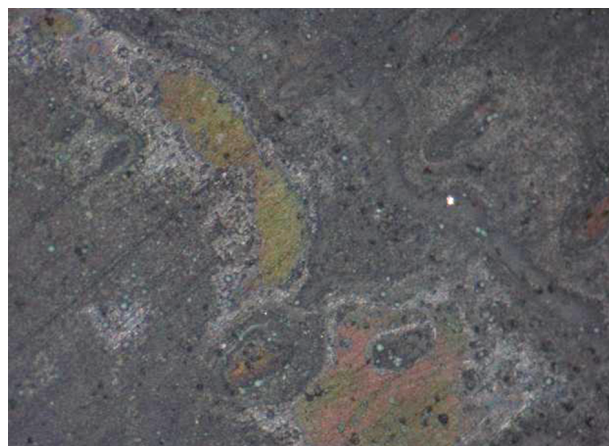
Vrstva korozních produktů byla mechanicky sejmuta a byla analyzována RTG difrakční metodou a prvkovou analýzou. Výsledky jsou uvedeny v Tabulkách 2 a 3. U vzorku PEN sběrný se v korozních produktech kromě vlivů chloridů z úpravy vody projevilo působení minerální vody v relaxačních bazénech – sloučeniny na bázi síry.



Obr. 1. Umístění PEN měděné sběrný v rozvaděči  
Fig. 1. Position of PEN copper collector in switching station



a) výřez / cross section



b) detail povrchu / detail of surface

Obr. 2. PEN sběrna – a) výřez, b) detail povrchu (50× zvětšeno)

Fig. 2. PEN collector – a) cross section, b) detail of surface (50× magnitude)

Tab. 2. Prvkové složení povrchových vrstev / Elementary composition of surface layers

Koncentrace (hmot. %)									
Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	Zn	Br	Fe
0,25	0,55	6,10	16,55	0,07	0,24	75,56	0,20	0,23	0,23

Tab. 3. RTG difrakční analýza povrchových vrstev / X-ray analysis of surface layers

Vzorek	Sloučenina	Výskyt
1	paratacamit Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	silně
	atacamit Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	slabě
	covellit CuS	slabě
	kuprit Cu <sub>2</sub> O	velmi slabě
	křemen SiO <sub>2</sub> (prach)	velmi slabě



a) svítidlo bez poškození / light without defects

### Zápustné svítidlo

Dalším případem je bodové svítidlo. K viditelnému koroznímu napadení dochází na okraji rámu svítidla (Obr. 3b). Rám svítidla je tvořen slitinou AlSiCuMg. Měď je také přítomna v povlakovém systému tvořeném vícevrstevným systémem kovových povlaků (Cu/Ni/Cr), kdy jednotlivé vrstvy měly tloušťky Cu ≈ 30 μm, Ni ≈ 6 μm a Cr < 1 μm. Chromový povlak v prostředí s vysokou koncentrací HS<sup>-</sup> a S<sup>2-</sup> má dostatečnou korozní odolnost, pokud má dostatečnou tloušťku, ale v případě svítidla byla tloušťka povlaku chromu velmi nízká a korozní prostředí mohlo pronikat přes tuto vrstvu k spodním vrstvám povlakového systému, tj. až k mědi.

Fázovou analýzou korozních produktů na rámu svítidla byl nalezen boehmit AlO(OH), který je produktem koroze podkladového materiálu, dále byly nalezeny



b) korozní napadení rámu / attack of light frame

Obr. 3. Bodové stropní svítidlo – a) svítidlo bez poškození; b) korozní napadení rámu svítidla

Fig. 3. Spot ceiling light – a) light without defects; corrosion attack of light frame

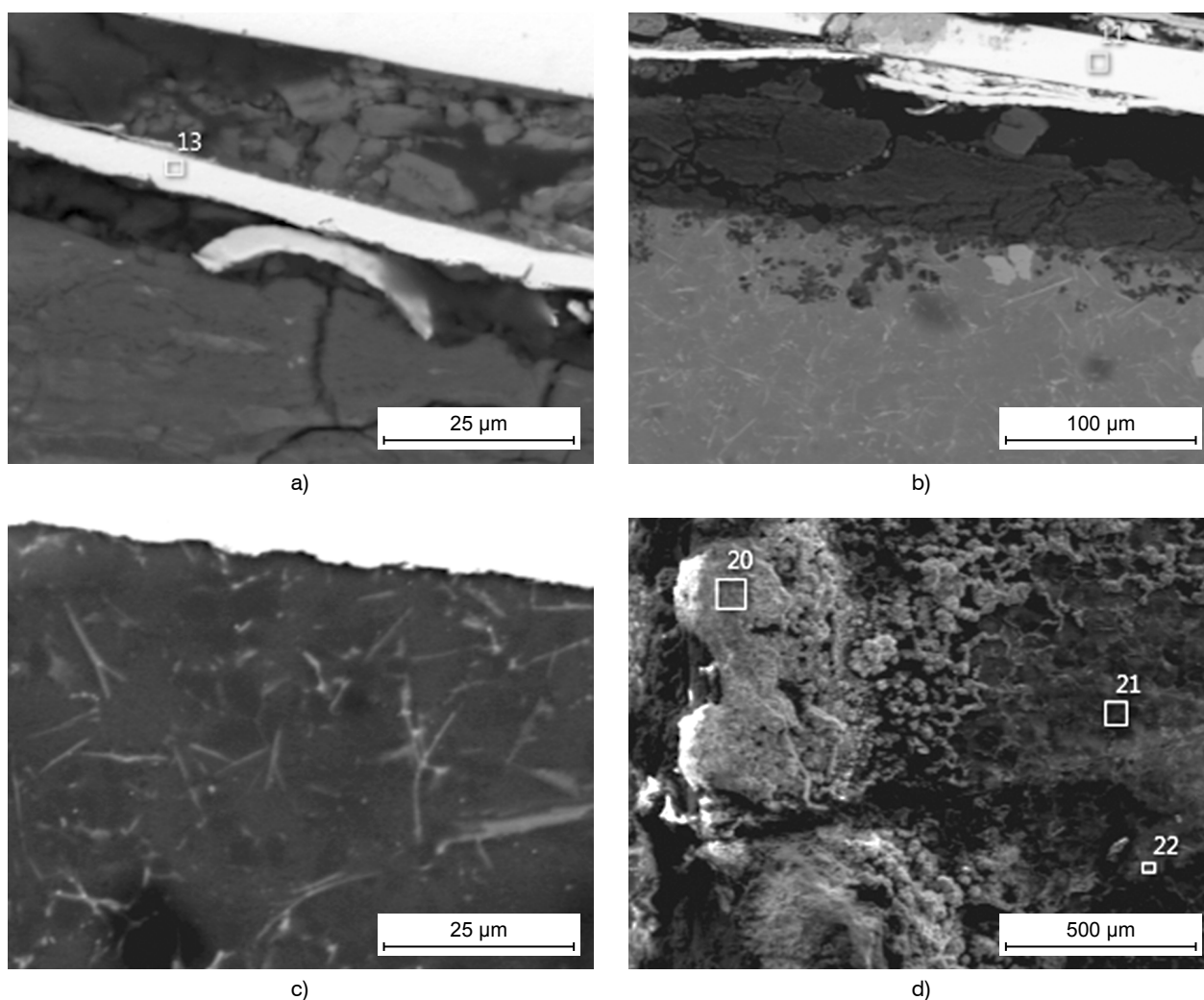
oxid měďný (kuprit) Cu<sub>2</sub>O a chloridy mědi: nantokit CuCl, tolbachit CuCl<sub>2</sub> a clinoatacamit Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>. Prvkové složení korozních produktů, povlakových vrstev a podkladového materiálu je uvedeno v Tabulce 4. Formované vrstvy korozních produktů i vrstvy, které tvoří povlakový systém, byly pozorovány pomocí SEM. Výsledek pozorování rastrovacím elektronovým mikroskopem jsou zobrazeny na Obrázku 4.

### Diodová svítidla

Dalším studovaným případem bylo LED svítidlo. Svítidlo bylo tvořeno pásem LED diod, umístěných v pravidelných intervalech na tenké kovové folii z měďného plechu, která slouží jako přívod napětí. Celý pás je vložen do pružné plastické trubice. Měď je kromě kontaktů v LED diodách přítomna v povlakovém systému

Tab. 4. Průměrné prvkové složení rámu zápuštného svítidla / Average elementary composition of frame of countersunk light

Vzorek	Koncentrace (hmot. %)													
	C	N	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
podklad	6,08	–	1,09	1,08	61,05	10,05	–	–	1,55	2,84	10,80	0,40	5,84	1,16
povlak mědi	9,88	7,22	13,01	0,14	0,30	1,11	13,51	4,97	–	–	0,34	1,20	66,30	–
povlak niklu	7,96	–	0,62	–	0,41	–	0,22	–	–	–	0,26	51,06	39,71	–
povlak chromu	3,64	5,61	35,35	–	0,20	0,15	14,45	6,21	6,53	–	–	6,62	21,17	–



Obr. 4. Korozní napadení rámu bodového svítidla – a) SEM detaily korozního napadení rámu pod povlakem, b) rámu svítidla opatřeného povlakem, c) materiálu pokrytého nepodkorodovanou vrstvou povlakového systému, d) korozních produktů  
Fig. 4. Corrosion attack of frame of spot light – a) SEM details of corrosion attack of frame under coating, b) coated light frame, c) material with non-corroded coated system, d) corrosion products

tvořeném vícevrstevném systémem kovových povlaků (Cu/Ni/Cr). Korozní napadení diodového svítidla se týká jak měděných součástí – kontakty, povlaky, vodivý pás, tak použité elektrotechnické pájky tvořící pájené spoje.

Z vizuální kontroly je patrné, že dochází ke koroznímu napadení na těle LED diod. Ačkoliv je tělo diody tvořeno pryskyřicí korozní produkty se táhnou po těle diody směrem od kontaktů. Tělo diody je výrazně pokryto rostoucími korozními produkty (Obr. 5b). Korozní napadení je dobře patrné na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu (Obr. 6).

## DISKUSE

Ke koroznímu poškození všech sledovaných zařízení došlo v průběhu 3 měsíců až 1 roku.

V prostředí s výskytem sulfidů a thiolů se projeví korozní napadení měděných předmětů. K indikaci korozního napadení elektrických a elektronických součástí, které jsou skryty uvnitř rozvaděčů, zařízení nebo jinak zakrytovány, je možné použít měděné kupony nasazené na viditelných, dobře kontrolovatelných místech v prostředí [4]. Stejným způsobem je možné využít kontroly konstrukčních prvků z mědi, které jsou viditelné a snadno kontrolovatelné.

Aktivní sloučeniny síry (H<sub>2</sub>S, elementární S, organické sloučeniny síry, např. thiole R–SH) i v nízkých koncentracích vyvolávají rychle korozní napadení mědi, stříbra, slitin hliníku a ocelí. Plynný sulfan (H<sub>2</sub>S) je slabá kyselina a vyvolává korozní napadení, které probíhá mechanismy:

- v přítomnosti vlhkosti dochází k reakci H<sub>2</sub>S na kyselinu sírovou, která je silně korozně agresivní,
- sulfan produkovaný geotermální činností je cca za 12 až 18 h oxidován na oxid siřičitý SO<sub>2</sub>,

S mědi reaguje H<sub>2</sub>S přímo a vede k předčasnému selhání elektrických a elektronických dílů a zařízení. V přítomnosti vlhkosti a malého množství anorganických sloučenin chloru je korozní napadení významně urychleno, takže k němu dochází i v prostředích s relativně nízkou relativní vlhkostí.

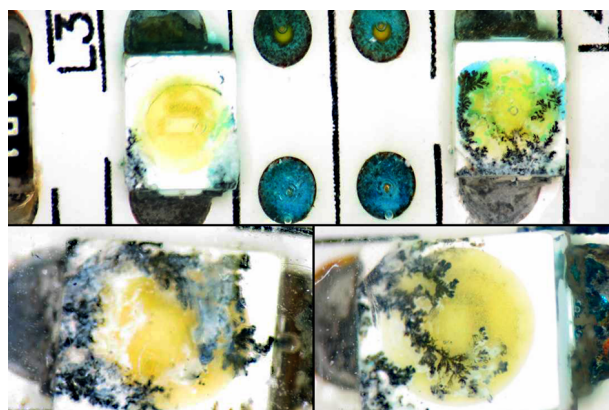
Již ve fázi projektové přípravy se vhodnou volbou konstrukčního řešení lze vyhnout oblastem, ve kterých bude vysoká relativní vlhkost a zároveň vysoká koncentrace sulfidů. Tam, kde se konstrukčně nejde vyhnout vysoké vlhkosti zároveň s přítomností sulfidů, je zapotřebí používat součástky navržené pro provoz v agresivním prostředí. Pokud toho nelze dosáhnout volbou odolných součástí a prvků, použít prvky a součásti opatřené kvalitními povlaky, které zajistí vyšší odolnost korozně namáhaných předmětů.

Tab. 5. Průměrné prvkové složení korozních produktů diodového svítidla / Average elementary composition of corrosion products of diode light

Vzorek	Koncentrace (hmot. %)											
	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Ni	Cu	Zn	Sn
dioda	0,96	0,73	35,44	0,21	0,25	0,17	0,20	14,31	0,48	19,88	17,54	15,34
kontakty	1,70	1,16	1,06	0,13	0,29	-	-	6,49	0,56	15,07	23,43	50,11
napájení	-	0,39	0,12	0,32	0,28	-	-	0,40	-	98,85	-	-



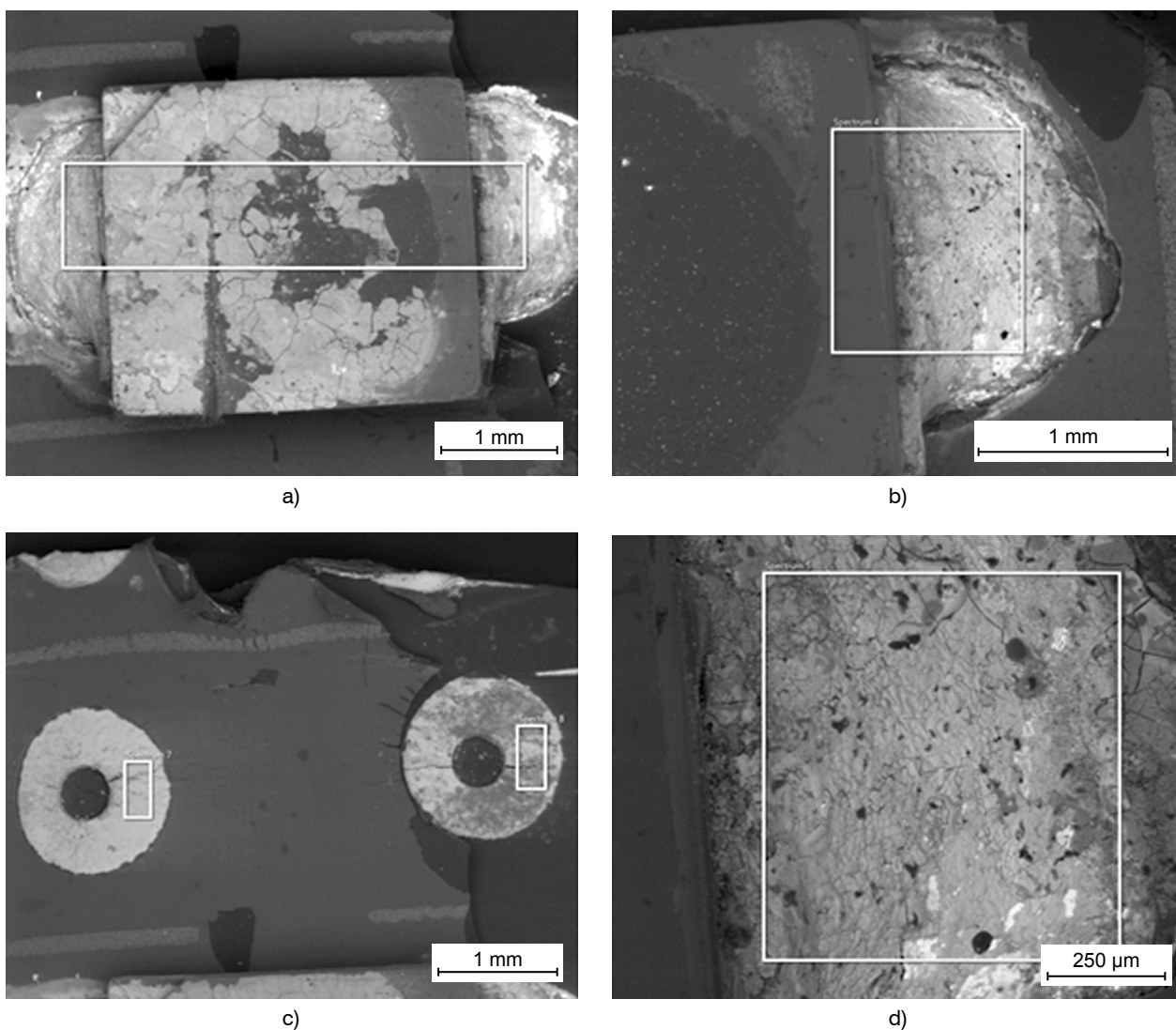
a)



b)

Obr. 5. Korozní napadení LED svítidla – a) výpadky jednotlivých diod viditelné bez demontáže svítidla, b) korozní napadení LED pozorovatelné opticky; rozrůstající se korozní produkty

Fig. 5. Corrosion of attack of LED light – a) failure of individual diode visual without disassembly of light, b) corrosion attack of LED visually evident; expanding corrosion products



Obr. 6. Korozní napadení LED svítidla – a) SEM detaily korozního napadení LED diody, b) kontaktní plochy LED, c) měděné kontaktní folie, d) korozní produkty pájeného kontaktu  
 Fig. 6. Corrosion of attack of LED light – a) SEM details of corrosion attack of LED diode, b) LED contact areas, c) copper contact foil, d) corrosion products of solder contact

U zápusného svítidla se projevil především vliv chloridů, které byly prokázány RTG difrakční analýzou. Vysoký obsah síry ve vrstvách povlaku na metalografických výbrusech zjištěný EDS analýzou je pravděpodobně způsoben tím, že byl nikl vylučován ze sulfátových elektrolytických lázní a takového povlaky obsahují vždy určitý obsah síry.

## ZÁVĚR

Předměty z mědi nejsou odolné vůči korozi v přítomnosti thiolů a sulfidů. Zásadní příčinou vzniku korozního poškození prvků v rozvodnách po cca 1,5 roce provozu je prostředí s vysokým stupněm korozního namáhání – korozní agresivity, především pro měď

jako hlavní kov elektrických rozvodů. Dominantním korozním stimulem je H<sub>2</sub>S uvolňovaný z používané termální vody.

Stanovení stupně korozní agresivity v prostorách Aquaparku prokázalo, že se jedná o prostředí s velmi vysokou korozní agresivitou pro většinu běžně používaných kovů. Korozní agresivita vnitřního prostředí stanovená na základě expozice standardních kuponů mědi odpovídala stupňům C3-CX dle ČSN EN ISO 9223.

## Poděkování

Publikované výsledky jsou součástí řešení projektu MPO 09/2017 a projektu LO 1219.

## LITERATURA

1. ČSN EN 60721 Klasifikace podmínek prostředí
2. ČSN EN ISO 9223 Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Klasifikace, stanovení a odhad
3. K. Kreislova, H. Geiplova, I. Skorepova, J. Skorepa, D. Majtas, Nové mapy korozní agresivity České republiky. *Koroze a ochrana materiálů* **2015**, 59 (3), 81-86.
4. K. Kreislova, H. Geiplova, L. Turek, D. Majtas, Corrosion problems in specific indoor microclimates, in Proceedings of EUROCORR 2016, Montpellier (France), 2016.
5. ČSN ISO 11844 Koroze kovů a slitin – Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou.
6. IEC 60654-4 Operating Conditions for Industrial-Process Measurement and Control Equipment. Part 4: Corrosive and Erosive Influences.