

530117 MATERIALFYSIK VT 2007

5. Kinetik 5.3. Korrosion



[Mitchell 3.1; Callister 17; en del bilder ur

http://www.coe.montana.edu/composites/213%20files/CHBE%20213%20Ch%2017%20Corrosion_2.pdf]



5.3.1 Allmänt om korrosion

- Med **korrosion** avses destruktiv och ickeönskad degradering av ett material av sin omgivning
 - Callister begränsar begreppet till metaller och keramer, medan enligt Mitchell kan man kalla också degradering av andra material korrosion
 - Vi begränsar oss nu till metaller*
- Kinetik är av avgörande betydelse för att förstå korrosion, för att det är tidsberoendet, takten av korrosionen som avgör om det är ett problem eller inte
- Korrosion är av enorm ekonomisk betydelse: det har uppskattats att ~ 5% av ett industriellt lands nationalinkomst används till att förhindra korrosion eller ersätta korroderade produkter
 - Vidare har det uppskattats att denna andel kunde minskas med ~30% med moderna metoder för att minska på korrosion
- Korrosion kan också vara nyttig: t.ex. batterier fungerar med en sorts korrosionsprocess, och den kan användas för att etsa material

Materialfysik 2007 – Kai Nordlund



Korrosionens kemiska definition

- Kemiskt sett definieras korrosion av metaller som en elektrokemisk process där en metall växelverkar med sin omgivning med en **elektrokemisk reaktion**
 - Med detta menas reaktioner där det sker en överflyttning av elektroner från en kemisk förening till en annan
- Notera att korrosion därmed alltså inte måste ha något med syre att göra
 - Naturligtvis är syre-relaterad korrosion den överlägset viktigaste i praktiken
 - Men t.ex. degradering av silver sker också med sulfideringsreaktioner



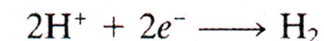
Oxidations- och reduktionsreaktioner

- En oxidationsreaktion är av typen



vilket betyder att en metall med valensen n avger sina valenselektroner

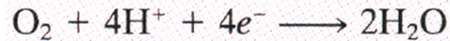
- Exempel på typiska reaktioner är
$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$$
- Oxideringen sker vid en anod
- Elektronerna som bildas måste tas upp av något annat ämne. Den omvända reaktionen kallas **reduktion** och kan skrivas för H (reaktion i en syralösning)



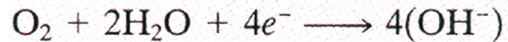


Reduktionsreaktioner

- Andra typer av typiska reduktionsreaktioner är för en syra med syre i



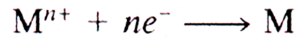
eller för en neutral eller basisk lösning där syre redan finns inlöst



- Metalljoner i en lösning kan reduceras antingen dels



eller helt:



- En elektrod där det sker reduktion kallas **katod**



Elektrokemiska reaktioner

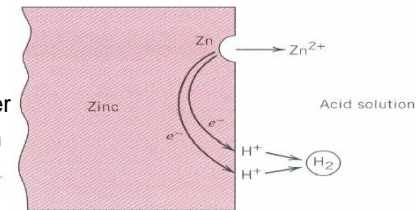
- En fullständig elektrokemisk reaktion måste innehålla åtminstone en oxidations- och en reduktionsreaktion

- Delreaktionerna kallas ofta **halv-reaktioner**

- Elektrisk laddning kan inte (i jämvikt) byggas upp av reaktionen

- Därmed kan den nog leda till en ström

- Betrakta t.ex. ett system med Zn i en syralösning med H^+ -joner
- Zn kan oxideras med reaktionen

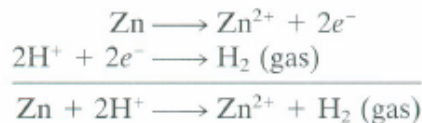


- Elektronerna kan röra sig annanstans på ytan (Zn är ju en metall) och där åstadkomma reduktionsreaktionen



Elektrokemiska reaktioner

- Den totala reaktionen är summan av de två delreaktionerna:



- Den mest centrala elektrokemiska reaktionen är oxidering av Fe. Det sker då Fe är i kontakt med vatten med syre inlöst i sig
- Reaktionen sker i två steg: Fe oxideras först till Fe^{2+} :

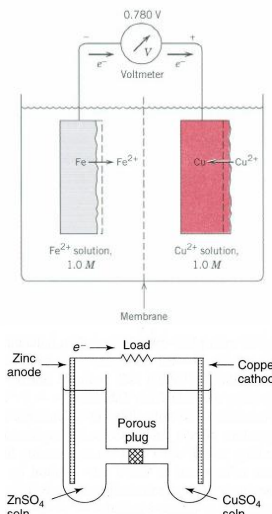
$$\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$$
 och sedan vidare till Fe^{3+} :

$$2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3$$
- Slutprodukten är känd som **rost** (liksom andra järnoxider)
- Slutresultatet av oxidation kan alltså antingen vara att metalljonen blir kvar inlöst i en vätska, eller bildar en förening som är olöslig i vätskan och blir kvar på ytan (eller nästan i omgivningen)



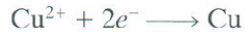
En galvanisk cell

- Vi betraktar nu ett system med två elektroder
- Vi har två metaller som är i en lösning med 1 mol av sina egna joner
- Delarna åtskiljs av en membran som tillåter metalljoner att gå igenom, men inte betydande mängder av själva vätskan
- En sådan struktur är känd som en **galvanisk cell** eller ett **galvaniskt par**
- Vätskan som omger dem kallas **elektrolyt**
- I ett dylikt system kommer nu den ena metallen att oxideras och den andra ett reduceras



En galvanisk cell

- I fallet med en Fe- och en Cu-elektrod sker följande reaktioner:

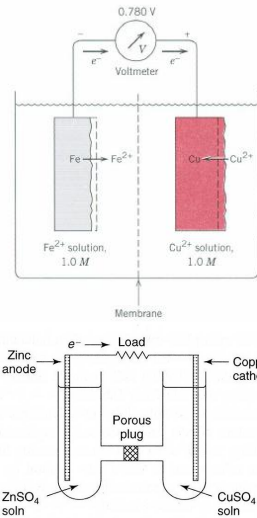


- Alltså Fe oxideras (korroderas) och Cu reduceras (**elektrodeponeras**)

- Den totala reaktionen är summan av dessa:



- Om man mäter spänningen över systemet visar den sig bli 0.78 V vid 25 °C

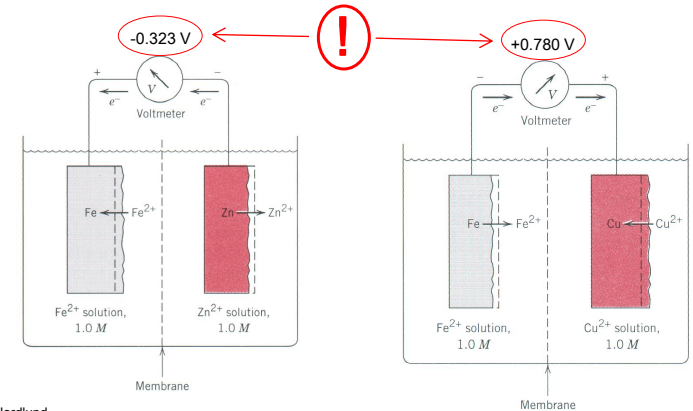


Materialfysik 2007 – Kai Nordlund

Galvaniska cell, forts.

- Men betrakta nu ett annat system: Fe – Zn

- Detta kommer att bete sig på motsatt ur synvinkeln av Fe: nu kommer Fe att elektrodeponeras och Zn att korroderas!



Materialfysik 2007 – Kai Nordlund

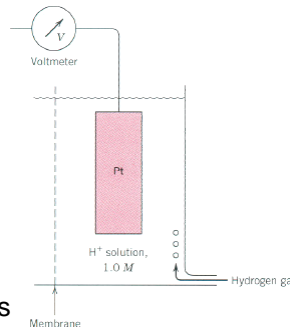
Halvceller och referenselektroden

- Alltså kommer olika par av metaller att bete sig olika
- Att gå igenom alla par av metaller skulle vara besvärligt
- För att få en systematik i det hela, har man:
 - a) definierat en s.k. **standard halvcell** som en metall i en lösning av en 1 mol av sina egna joner vid 25 °C
 - b) definierat en **standard referens-elektrod** som en platina-elektrod som är i en lösning av 1 mol av H⁺-joner

- Referens-reaktionen är den av reduktion av H:



- Pt tar inte del i reaktionen, utan är bara en yta där H kan oxideras eller reduceras



Materialfysik 2007 – Kai Nordlund

Halvceller och referenselektroden

- För att mäta den relativa oxidations/reduktionskapaciteten av olika metaller, placeras standardhalvceller av olika metaller sedan i kontakt med referens-standardcellen
- Man definierar en **elektromotorisk kraft (EMF)** som potentialen som halvcellen får i detta system
 - EMF för referenscellen är givetvis 0.0 (om den placeras i kontakt med sig själv uppstår ingen potentialskillnad)
- Därmed får man en tabell över oxidations- resp. reduktionskapaciteten av materialen
 - Känd som **elektrolytiska spänningsserien** på svenska, men vi kallar den EMF-potentialerna för korthet

Materialfysik 2007 – Kai Nordlund

Standard-EMF-potentialer

- Tabellen ger EMF-potentialen V^0 för *reduktionsreaktionerna*
 - För oxidation är riktningen den omvända och tecknet på V^0 omvänt
- Ädelmetallerna är högst uppe, vilket är naturligt: de är ju mycket svåra att korrodera
 - Au är högst upp: i ett galvaniskt par kan ingen grundämnesmetall alltså få Au att korroderas!
- Fe är ingalunda det mest korrosiva materialet

Table 3.3 Standard EMF Potentials for Selected Metals

Electrode Reaction	Standard Potential, E (volts), 25°C
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.50
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1.2
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	0.987
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.854
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.800
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.337
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$	-0.53
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$	-1.53
$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05

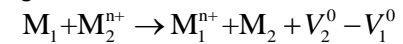
Source: B. D. Craig, *Fundamental Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science*, Copyright © 1991 by Plenum Publishing.

Bestämning av EMF-potentialen

- För att bestämma EMF-potentialen för ett godtyckligt metallpar, kan man först konstatera att enligt referenstabellen gäller för två godtyckliga metaller



där V^0 :na är standardpotentialerna. Summering av ekvationerna ger



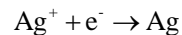
- Alltså är den totala potentialen i cellen

$$V^0 = V_2^0 - V_1^0$$

- För att en reaktion skulle ske spontant måste V^0 vara positiv, annars sker den omvända reaktionen

Bestämning av EMF-potentialen: exempel

- Betrakta en standardcell av Cu och Ag i lösningar av CuCl_2 och AgCl : vad blir den totala EMF och riktningen på reaktionen?
- Reaktionerna är nu för 1e^- för Ag och 2e^- för Cu (notera lösningens kemiska sammansättningar):
- Tabellen ger värden på $V_{\text{Cu}}^0 = 0.337\text{ V}$ och $V_{\text{Ag}}^0 = 0.800\text{ V}$
- Ag har högre värde: alltså reduceras (elektrodeponeras) Ag och korroderas Cu. Alltså är reaktionerna



- Potentialen blir

$$V^0 = V_{\text{Ag}}^0 - V_{\text{Cu}}^0 = 0.800 - 0.337 = 0.463\text{ V}$$

vilket är mycket nära det uppmätta värdet 0.45 V [Mitchell s. 228]

- Notera att ingen faktor på 2 behövs, för både metallerna är i en lösning med sin egen jon

Nernsts ekvation

- Ekvationerna ovan har den uppenbara svagheten att de gäller bara för 1 mol av ett material och en viss temperatur
- Man kan generalisera lagen med hjälp av den tidigare presenterade massverkningslagen. Den hade ju formen

$$\Delta G - \Delta G_0 = -RT \ln \frac{[a_1]^{v_1} [a_2]^{v_2}}{[a_3]^{v_3} [a_4]^{v_4}}$$

- Nu har vi bara två koncentrationer och då antalet atomer bevaras i reaktionerna är $v_i = 1$. Relationen mellan fri energi och spänning V är

$$\Delta G = -nV\mathcal{F}$$

där n är antalet elektroner som tar del i reaktionen (på nåndera sidan, alltså inte summan), och \mathcal{F} är Faradays constant = 96500 Coulomb/mol



Nernsts ekvation

- Därmed får man **Nernsts ekvation**

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

där $[M^{n+}]$ är molkoncentrationen av de två jontyperna och de övriga storheterna definierats ovan.

- Vid rumstemperatur 25 °C kan konstanterna räknas ihop och man får

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

- Ifall man har 1 mol av båda inlösta metalljonerna, reduceras detta uppenbart till den tidigare ekvationen $V^0 = V_2^0 - V_1^0$



Nernsts ekvation och bilbatterier

- Som en parentes kan nämnas att en naturlig tanke är att Nernsts ekvation skulle förklara varför t.ex. bilens batterier fungerar sämre på vintern: det ger ju en sjunkande spänning med temperaturen
- I verkligheten är det dock inte så enkelt: temperaturen påverkar också vätskornas viskositet, vilket sänker jonernas diffusionshastighet...

[http://www.coe.montana.edu/composites/213%20files/CHBE%20213%20Ch%2017%20Corrosion_2.pdf]



Utbytesströmtätheten

- Argumenten ovan gav ännu inte någon information om kinetiken, takten för processerna
- Den kan erhållas med Faradays lag som säger att takten för oxidation r_{oxid} = (vid jämvikt) takten för reduktion r_{red} är

$$r_{oxid} = r_{red} = \frac{i_0}{n \mathcal{F}}$$

- Här är i_0 utbytesströmtätheten ("exchange current density") som har enheter av A/cm^2 .
- Den kan inte förutspås teoretiskt för praktiska förhållanden, för den påverkas av temperatur, ytans grovhet, och andelen oxiderat och reducerat material.
- Men typiska uppmätta värden ges för vissa reaktioner på nästa sida



Utbytesströmtätheten

Table 3.4 Some Exchange Current Densities

Reaction	Electrode	Solution	i_0 , A/cm ²
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Al	2N H ₂ SO ₄	10^{-10}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Au	1NHCl	10^{-6}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Cu	0.1NHCl	2×10^{-7}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Fe	2N H ₂ SO ₄	10^{-6}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Hg	1NHCl	2×10^{-12}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Hg	5NHCl	4×10^{-11}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Ni	1NHCl	4×10^{-6}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Pb	1NHCl	2×10^{-13}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Pt	1NHCl	10^{-3}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Pd	0.6NHCl	2×10^{-4}
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	Sn	1NHCl	10^{-8}
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	Au	0.1NNaOH	5×10^{-13}
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	Pt	0.1NNaOH	4×10^{-13}
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Pt		2×10^{-3}
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$	Ni	0.5N NiSO ₄	10^{-6}

Source: M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, p. 457, 3rd ed. Copyright © 1986 by McGraw-Hill Book Co.



En mindre idealiserad elektrokemisk serie

- Standard-emf-serien som presenterades ovan ger en bild av metallernas relativa reaktiviteter, men gäller för ett uppenbart idealiserat system
- För mera praktiskt bruk kan man utveckla liknande serier över de relativa reaktiviteterna
- Den s.k. **galvaniska serien** ger de relativa reaktiviteterna (utan några numeriska värden) för metaller i *havsvatten* (ung. 3.5% salt).
- Den ges på nästa sida, också för flera legeringar!
- Jämförelse av denna med standard-emf-potentialtabellen visar att metallerna är s.g.s. i samma ordning
 - Standard-emf-serien ger alltså en bra bild av reaktiviteten också i praktiska omgivningar



Den galvaniska serien

Table 18.2 The Galvanic Series

	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	[316 Stainless steel (passive)]
	[304 Stainless steel (passive)]
	[Inconel (80Ni–13Cr–7Fe) (passive)]
	[Nickel (passive)]
	[Monel (70Ni–30Cu)]
	Copper–nickel alloys
	Bronzes (Cu–Sn alloys)
	Copper
	Brasses (Cu–Zn alloys)
	[Inconel (active)]
	[Nickel (active)]
	Tin
	Lead
	[316 Stainless steel (active)]
	[304 Stainless steel (active)]
	[Cast iron]
	[Iron and steel]
	Aluminum alloys
	Cadmium
	Commercially pure aluminum
	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys

Increasingly inert (cathodic)

Increasingly active (anodic)



Några (få) ord om polarisation

- I en verklig elektrokemisk cell kommer strömmen som induceras att orsaka polarisations-effekter, som något modifierar polarisationen från standardvärdena
- Man kan skilja på två olika polarisationseffekter:
 - Aktivationspolarisation:** både elektronöverföring och atomformation vid ytan är termiskt aktiverade processer. Den långsammare av dessa kommer att begränsa strömmen (givetvis med ett exponentiellt temperaturberoende)
 - Concentrationspolarisation:** vid elektrodernas yta bildas det en koncentrationsgradient av joner, som i sin tur kommer att modifiera reaktionstakten vid ytan (diffusionstakten genom gradientskiktet)



Korrosionstakten

- Att förutspå korrosionstakten, alltså hur mycket material som korroderas med tiden, är mycket svårt att göra i praktiska situationer
- Men korrosionspenetrationsdjupet ("corrosion penetration depth", CPR) kan ofta ges med en enkel empirisk (experimentellt bestämd) ekvation:

$$CPR = \frac{KW}{\rho At}$$

- Här är CPR i enheter av längd/tid, W är vikt förlorad per enhetstid, ρ är densitet, A area och t tid. K är en enhetsomvandlingsfaktor.



Korrosionstakten

Om:

- W ges i mg
- ρ ges i g/cm^3
- A ges i cm^2
- t ges i timmar
- $K = 87.6$

$$CPR = \frac{KW}{\rho At}$$

får man CPR i enheter av mm/år.

- Här måste man givetvis först ha bestämt W på något sätt för materialet och förhållandena av intresse för att kunna bestämma CPR
- Fungerar för jämn korrosion som fortskrider jämnt in i materialet



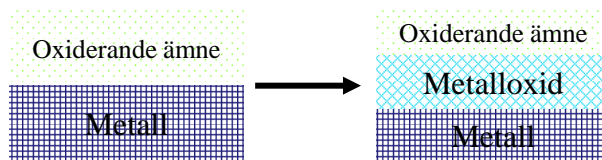
Passivering

- Flera metaller och legeringar har en mycket viktig ytterligare egenskap vad gäller korrosion: efter en tid i en korroderande omgivning kan de **passiveras**, d.v.s. korrosion avstannar!
- Bl.a. Cr, Fe, Ni, Ti, Al, och många av deras legeringar har denna egenskap
 - Också halvledare iofs.: Si, Ge, GaAs,
- Orsaken till passiveringen anses vara att rostning nog börjar, men efter en tid har det bildats ett lager av metalloxid på ytan, som verkas som en skyddande barriär mot ytterligare korrosion
 - Detta är också orsaken till att rostfri stål är rostfri: den definierades ju som stål med minst 11% Cr: i dem bildas ett kromoxid-tytlager som fungerar som bra skydd!



Passivering:

- Grundiden är alltså att:



- Ytterligare korrosion skulle kräva att antingen O diffunderas in genom oxidlagret, eller metall utåt. Om diffusionstakten är tillräckligt låg, blir fortsatt korrosion efter att ett homogent lager bildats långsam
- Passiveringen är dock inte absolut: ämnet kan vara passiverat i en korroderande omgivning, men rosta vidare i en annan!



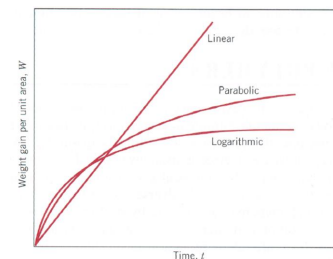
Korrosionstakten

- Ifall oxiden är ickeporös och korrosionen diffusionskontrollerad som ovan beskrivs, har viktökningen ett tidsberoende av följande form:

$$W^2 = K_1 t + K_2$$

där K_1 , K_2 är tidsberoende konstanter för en viss temperatur

- Med denna form minskar alltså korrosionstakten med tiden för långa tider ("parabolic" i bilden)
 - T.ex. Fe, Co, Cu oxideras på detta sätt



Korrosionstakten

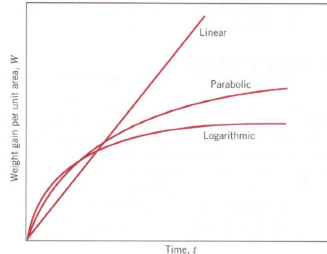
- Ifall oxiden är porös eller flagnar av, kan takten vara konstant:

$$W = K_3 t$$

- T.ex. Na, K, Ta
- För vissa material har man observerat vid låga temperaturer (rumstemperatur) ett logaritmiskt tidsberoende: korrosionen praktiskt taget avstannar!

$$W = K_4 \log(K_5 t + K_6)$$

- T.ex. Al, Fe, Cu (låga T)



Korrosion och design

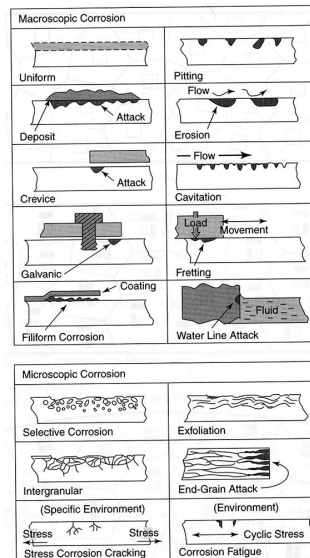
- Till slut kan det vara bra att påpeka att korrosionsprodukterna ofta har mycket större volym än ursprungsmaterialet: efter att de börjat bildas, kan de orsaka makroskopiska spänningar genom att trycka en del av en komponent mot de andra

"Common" Steel Products (More are possible)	Relative Volume of corrosion products
Fe	1
FeO	1.74
Fe ₃ O ₄	2.05
Fe ₂ O ₃ (on video tape)	2.13
Fe(OH) ₂ <small>(most stable oxide of iron)</small>	3.69
Fe(OH) ₃	4.20
Fe(OH) ₃ ·3H ₂ O	6.31

Common Aluminum Products	Relative Volume of corrosion products
Al	1
Al ₂ O ₃	2.55
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	3.89
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	6.30 (most common form)

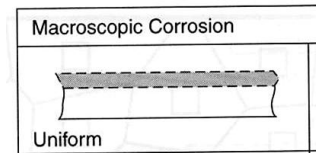
5.3.2. Former av korrosion

- Korrosion kan indelas i många olika typer beroende på om den sker mikroskopiskt eller makroskopiskt, och i vilken geometri och omgivning den sker
 - Till höger en illustration av vissa viktiga typer av korrosion
- Vi diskuterar nu några av dessa i lite större detalj



Makroskopisk korrosion: Jämn korrosion

- Den enklaste formen av korrosion är den där ett material korroderas jämnt överallt inåt från ytan.
- Detta är den välkända formen av rostning av järn eller sulfidering av silver på ytan
- Den är i själva verket ur ingenjörssynvinkel sett inte så farligt, för att den är lätt att bestämma och därmed planera emot.



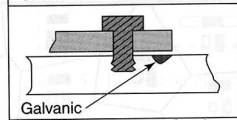
- Dessutom kan man bli världsberömd av att göra konst av det – men tyvärr hann Richard Serra före oss...



[Richard Serra **Wake** 2003 weatherproof steel, 14 x 75 x 46 feet photo Rob McKeever, Gagosian Gallery; "Prices: \$2 million-\$5 million"].

Makroskopisk korrosion: Galvanisk korrosion

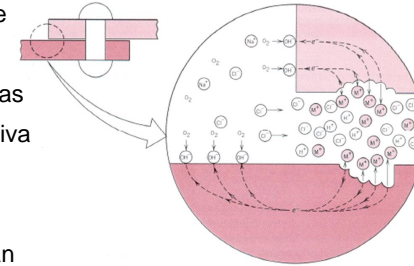
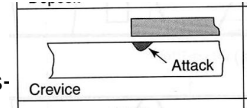
- Galvanisk korrosion sker då två olika metaller är i kontakt med något som kan agera som en elektrolyt däremellan
- Mekanismen är då väsentligen den samma som diskuterades tidigare i detta stycke för galvaniska par: skillnaden i emf-potentialen inducerar korrosion av den ena metallen
 - Detta har förmodligen alla observerat nån gång i hemköket då de t.ex. glömt en kastrull, kniv eller gjutjärnspanna på en våt diskbänk för några dagar...
 - Om inte, rekommenderar jag inte direkt experimentet...
 - Även s.k. rostfri stål kan bra korrodera med denna mekanism
- Galvanisk korrosion är ett uppenbart potentiellt problem i alla ställen där två olika metaller är i kontakt



Materialfysik 2007 – Kai Nordlund

Makroskopisk korrosion: Spaltkorrosion ("crevice corrosion")

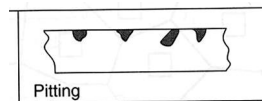
- Elektrokemisk korrosion kan också ske i en enda metall ifall den omges av en elektrolyt med en koncentrationsgradient i någon jon eller gas
 - T.ex. i en smal skreva (spalt) mellan två metallbitar kan det bli kvar smuts eller vätska där syrekoncentrationen är lägre än normalt, resulterande i högre korrosionstakt
 - En möjlig mekanism illustreras till höger: de oxiderade positiva metalljonerna drar till sig Cl⁻ som är mycket korrosiv och ökar på korrosionen i skrevan



Materialfysik 2007 – Kai Nordlund

Makroskopisk korrosion: Gropkorrosion (pitting)

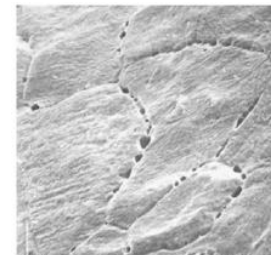
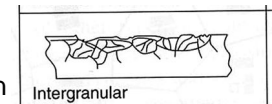
- Korrosion kan också ske lokaliserat vid bara vissa ställen på en jämn yta. Då talar man om **gropkorrosion** ("**pitting**").
 - På svenska känt också som **punktkorrosion**, **punktangrepp**, **punktfrätning** el. **gropfrätning**
- Ursprunget till en grop kan vara någon mikroskopisk defekt på ytan, ur vilken korrosionen börjar och fortskrider
 - Det har observerats att väl polerade ytor har mindre sannolikhet för gropkorrosion
- Rostfria stål tenderar att uppvisa gropkorrosion, men med att lägga till ung. 2% Mo minskar sannolikheten för det avsevärt



Materialfysik 2007 – Kai Nordlund

Mikroskopisk korrosion: Intergranulär korrosion

- Intergranulär korrosion är en speciellt otrevlig form av mikroskopisk korrosion
- Den sker längs med korngränserna i ett material
- Man kan tänka sig att O (eller något annat reaktivt material) kan diffundera in i materialet längs med korngränserna och därmed orsaka korrosion längs med dem
- Sedan när detta skett i hela materialet, kan det i princip katastrofalt disintegrera längs med korngränserna och falla i sär



Intergranular corrosion of 304L stainless steel tube in space shuttle ammonia boiler, 980X.

Materialfysik 2007 – Kai Nordlund

Mikroskopisk korrosion: Intergranulär korrosion i stål

- Intergranulär korrosion kan vara ett allvarigt problem i stål
- I dem kan själva Cr:n i stålet börja segregera vid korngränserna och bilda kromkarbid-partiklar i dem
 - En möjlig lösning är att lägga till Nb eller Ti, som formar karbid starkare än Cr => Cr hålls inne!

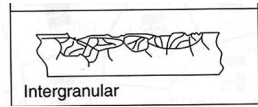
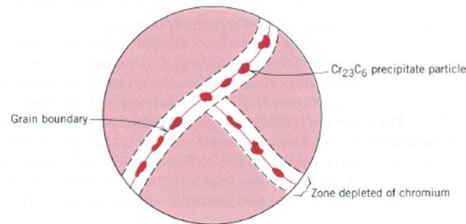


FIGURE 18.18 Schematic illustration of chromium carbide particles that have precipitated along grain boundaries in stainless steel, and the attendant zones of chromium depletion.



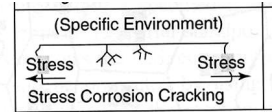
Mikroskopisk korrosion: Väte-försprödning ("hydrogen embrittlement")

- Spänningskorrosion kan hänga ihop med närvaron av något specifikt ämne
- Med **väteförsprödning** avses spänningskorrosion som förekommer i närvaro av atomärt väte
 - Väte förekommer överallt, och kan röra sig mycket lätt speciellt i BCC-metaller
 - Väteförsprödning orsakas *antagligen* av växelverkan med dislokationer, men mekanismen är inte säkert känd
- Väteförsprödning förekommer t.ex. i oljefältsutrustning, kärnreaktorer, vid vattenkontakt mm. mm, och är speciellt aktuellt vid planering av den s.k. väte-ekonomin



Mikroskopisk korrosion: Spänningskorrosion

- Med **spänningskorrosion** avses korrosion som förekommer då ett material utsätts för yttre spänningar
 - Den kan då börja korrodera t.ex. längs med korngränser, även om den annars är stabil
- Uppenbar risk för flygplan: konstant vibration och stora temperaturskillnader

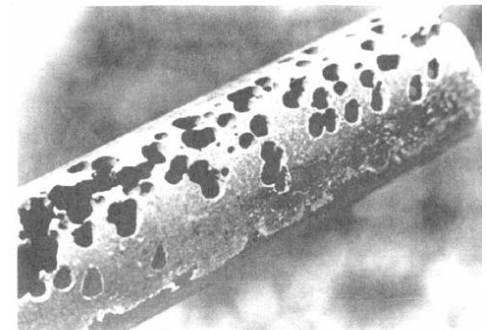


4-28-1988 After 89,090 flight cycles on a 737-200, metal fatigue lets the top go in flight.

[Wikipedia]

Mikroskopisk korrosion: Biologisk korrosion

- En inte helt uppenbar form av korrosion är den biologiska
- Levande mikroorganismer förekommer ju s.g.s. överallt
- De har komplicerat vätskor med olika jonhalter: om dessa kommer i kontakt med ytor kan de orsaka korrosion
- Exempel på makroskopisk korrosion orsakad av bakterier!
- Problem bl.a. i pappersfabriker!



Severely pitted aluminum heat exchanger tube. Pits were caused by sulfate reducing bacteria beneath a slime layer. Source: Nalco Chemical Company.