

KOROZJA

Opracowanie: dr inż. K. Moskwa, dr inż. B. Mazurkiewicz, dr U. Lelek-Borkowska, mgr M. Bisztyga,
dr inż. Z. Szklarz

1. Rodzaje korozji.

Procesy niszczenia metali i stopów, będące wynikiem ich reakcji z otoczeniem (środowiskiem korozyjnym) nazywa się **korozją metali**. Korozję dzielimy ze względu na środowisko korozyjne, w którym znajduje się dany metal lub stop, w zależności od mechanizmu procesów korozyjnych oraz w zależności od charakteru zniszczeń metalu.

1.1. Rodzaje korozji w zależności od środowiska korozyjnego:

- **korozja atmosferyczna** – związana z opadami, wilgotnością powietrza, zanieczyszczeniami atmosfery,
- **korozja gazowa** – w suchych, przeważnie gorących gazach,
- **korozja wodna** np. w wodzie morskiej lub rzecznej,
- **korozja ziemna** np. w glebie,
- **korozja mikrobiologiczna (biokorozja)** – korozja zachodząca pod wpływem mikroorganizmów (głównie bakterii i grzybów) oraz produktów ich przemiany materii (produkty te tworzą środowisko korozyjne),
- **korozja wywołana prądami błędzącymi** – występuje głównie w miastach, gdzie wiele urządzeń elektrycznych jest uziemionych (przepływ prądu przez glebę).

1.2. Rodzaje korozji w zależności od mechanizmu procesów korozyjnych:

- **korozja elektrochemiczna** – zachodzi w środowiskach elektrolitów, w wodzie słodkiej i morskiej, wilgotnych gazach i glebie zawierającej wilgoć,
- **korozja chemiczna** – zachodzi głównie w gazach suchych i cieczach nieprzewodzących (nieelektrolitach), np. w niektórych ciekłych substancjach organicznych.

Skutkiem procesów korozyjnych jest niszczenie metalu, które obserwuje się przede wszystkim na powierzchniach w postaci nagromadzenia się stałych produktów reakcji, np. tlenki, rdza, zgorzelina.

Jeżeli produkty reakcji odpadają od podłoża metalicznego wówczas obserwuje się nierówności powierzchni pierwotnie gładkiej lub wżery. Również mogą tworzyć się rozpuszczalne w środowisku korozyjnym produkty (jony metali) zanieczyszczające środowisko.

1.2. Rodzaje korozji w zależności od charakteru zniszczenia korozyjnego:

- **korozja ogólna** równomierna lub nierównomierna – polega na zaatakowaniu i niszczeniu całej powierzchni,
- **korozja miejscowa**, wśród której wyróżniamy korozję plamową, punktową, wżerową, międzykrystaliczną, czy szczelinową,
- **korozja wżerowa** – jedna z najczęściej spotykanych typów korozji lokalnej, której występowanie związane jest z obecnością agresywnych anionów (głównie chlorkowych) w środowisku korozyjnym. Przy tego typu korozji proces anodowy (aktywne rozpuszczanie) zachodzi na bardzo małych obszarach, natomiast pozostałe części powierzchni metalu czy stopu znajdują się w stanie pasywnym. Korozji wżerowej zwykle ulegają stopy i metale łatwo pasywujące się (Al, Cr, Ti i ich stopy),

- **korozja międzykrystaliczna** – należy do najbardziej groźnych typów korozji. Atakuje stale nierdzewne wzdłuż granic ziaren. Jej przyczyną jest chemiczna segregacja, np. chromu na granicy ziaren podczas obróbki cieplnej oraz przy spawaniu. Wydzielenia te stanowią obszary anodowe o obniżonej odporności korozyjnej, a środek ziarna pełni rolę katody. Procesy korozji naruszają spójność pomiędzy poszczególnymi ziarnami powodując utratę własności mechanicznych,
- **korozja stykowa (galwaniczna)** – wywołana stykiem dwóch metali lub stopów o różnych potencjałach, w konsekwencji czego powstaje ogniwo galwaniczne. Skuteczność działania ogniwa zwiększa się ze wzrostem różnicy potencjałów stykających się ze sobą dwóch metali w środowisku korozyjnym. Połączenie dwóch metali o różnym potencjale elektrochemicznym, przy udziale elektrolitu sprawia, że metal mniej szlachetny ulega intensywnemu rozpuszczaniu,
- **korozja naprężeniowa** jest wynikiem równoczesnego działania naprężeń i środowiska korozyjnego. Powodowana jest zarówno przez naprężenia wywołane siłami zewnętrznymi, jak i naprężenia własne wywołane, np. zginaniem na zimno, spawaniem. Korozję naprężeniową charakteryzują silne rozgałęzienia skierowane prostopadłe do naprężenia. Przejawia się ona powstaniem pęknięć, które w stalach nierdzewnych przebiegają zwykle przez ziarna. Jest jednym z najczęściej spotykanych rodzajów korozji z uwagi na to, że praktycznie każda konstrukcja poddawana jest naprężeniom.
- **korozja zmęczeniowa** podobnie jak korozja naprężeniowa występuje na skutek współdziałania agresywnego środowiska korozyjnego oraz naprężeń mechanicznych - cyklicznych lub zmiennych, co w konsekwencji prowadzi do pęknięcia metalu. Oddziaływanie naprężeń sprawia, że zostaje naruszona warstwa ochronna (warstwa pasywna), skutkiem czego atakowany jest obszar metalu niechronionego (odsłoniętego). Korozja zmęczeniowa może powstawać w dowolnym środowisku wodnym (para wodna, gorąca woda, wody naturalne słone, słodkie, wody kondensacyjne, roztwory chemiczne, wilgotne powietrze),
- **korozja szczelinowa** pojawia się w szczelinach i zagłębieniach konstrukcyjnych, pod uszczelnieniami, główkami śrub i nitów, pod osadami i zgorzeliną oraz we wszelkiego rodzaju pęknięciach. Korozja szczelinowa powstaje w wyniku stopniowego zanikania warstwy pasywnej w szczelinach, w których na skutek utrudnionego napowietrzenia i zahamowanego dopływu tlenu, warstwa ta nie może się zregenerować.

2. Korozja elektrochemiczna

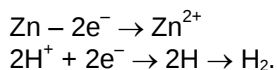
Procesy korozji elektrochemicznej zachodzą wówczas, gdy metal lub stop znajduje się w środowisku będącym elektrolitem (patrz ćwiczenie pt. *"Równowagi w roztworach elektrolitów"*), a więc przede wszystkim w roztworach wodnych. Wody rzeczne oraz z jezior zawierają dostateczną ilość związków nieorganicznych, a wody morskie zawierają do 3% rozpuszczonych soli, są więc dobrymi elektrolitami.

Korozję elektrochemiczną definiuje się jako niszczenie metalu w wyniku pracy ogniwa korozyjnego. Definitywnie ogniwo nazywamy układ dwóch elektrod, katody i anody, w elektrolicie. Elektrodami są najczęściej metale czyste, stopy metali czy węgiel (grafit) – przewodniki wykazujące przewodnictwo elektronowe pozostające w kontakcie z elektrolitem. Wówczas na granicy faz powstaje potencjał elektrochemiczny albo w skutek reakcji metalu typu red - ox albo orientacji polarnych cząsteczek przy powierzchni metalu. Wielkości tej w zasadzie nie potrafimy zmierzyć, natomiast potrafimy określić różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami. Przyjmując jako standard potencjał tzw. normalnej elektrody wodorowej (NEW) o umownym potencjale równym zero, istnieje możliwość porównywania potencjałów różnych metali w różnych środowiskach elektrolitycznych. Jeśli zatem rozpatrywać ogniwo (układ dwóch elektrod), np. ogniwo Volty zapisane schematycznie:



to stosując miernik napięcia o oporności rzędu $10^{15} \Omega$ możemy zmierzyć różnicę potencjałów obu elektrod

(ogniwa otwartego) czyli SEM tego ogniwa. Po włączeniu w obwód zewnętrzny ogniwa oporu (R) np. żaróweczki żarzenie włókna będzie związane z wymuszeniem określonych reakcji chemicznych w elektrolicie reakcji utleniania anody i reakcji redukcji na katodzie. W omawianym ogniwie będą to reakcje:



Po zmierzeniu różnicy potencjałów elektrod w tym ogniwie, zwartym żarówką o oporze R , okaże się, że jest ona mniejsza od SEM ogniwa. Zwierając ogniwo oporem o coraz mniejszej wartości – różnica potencjałów będzie maleć zapewne w różnym stopniu dla obu elektrod – proporcjonalnie do polaryzowalności elektrod – i przy oporze równym zero otrzymamy ogniwo krótkozwarte. Stosując prawo Ohma:

$$U = I \cdot R$$

dla danej różnicy potencjałów w ogniwie przy oporze R płynie prąd o wartości I . Zatem, zmniejszając opór, prąd w ogniwie będzie wzrastał tak, że w przypadku ogniwa krótkozwartego - otrzymujemy maksymalną wartość prądu I_{max} . Przepływowi ładunków w obwodzie zewnętrznym towarzyszą równoważne procesy w obwodzie wewnętrznym ogniwa i ilości (m) redukowanego, bądź utlenianego pierwiastka pozostają w relacji do przeniesionego ładunku (Q) zgodnie z I-szym prawem Faradaya:

$$m = k \cdot Q$$

gdzie:

k – równoważnik elektrochemiczny,

$Q = I \cdot t$ czyli są to wielkości dostępne w pomiarach, gdyż t - to czas procesu, a I - natężenie prądu.

Wracając do korozji elektrochemicznej metali wiemy już, że zniszczenia korozyjne powstają w wyniku pracy krótkozwartego ogniwa korozyjnego. Zatem o szybkości korozji będzie decydować różnica potencjałów składników, elementów makro- i mikrostruktury metalu, rodzaj elektrolitu - ośrodka w którym zachodzi korozja, i opór w ogniwie – np. przewodność ośrodka korozyjnego – zazwyczaj dobra. W stanie krótkozwartym ogniwa o szybkości procesu korozji będzie również decydować polaryzowalność elektrod czyli różnica pomiędzy potencjałem metalu katody i anody w ogniwie otwartym oraz krótkozwartym. Metal, stop należy uważać za zbiór mikroogniw krótkozwartych powstałych z elementów strukturalnych takich jak ziarna – kryształy stopu, wydzielania różnych faz czy nawet segregacja składników stopowych. W tym przypadku potencjał metalu w danym ośrodku mierzony względem elektrody porównawczej jest potencjałem wypadkowym spolaryzowanych, krótkozwartych ogniw i potencjał ten nazywamy **potencjałem mieszanym** lub **korozyjnym metalu**. Potencjał mieszany jest równocześnie potencjałem, przy którym zachodzą reakcje krótkozwartego ogniwa związane z procesami utleniania – reakcją anodową, utraty metalu, korozji i reakcją redukcji – reakcją katodową, właściwą dla danego ośrodka korozyjnego.

Potencjał korozyjny danego materiału metalicznego zależeć będzie przede wszystkim od składu chemicznego. Dodatki stopowe silnie wpływają na stan mikrostruktury stopu a także na produkty utleniania znajdujące się na powierzchni materiału. Na przykład w przypadku stali pierwiastki takie jak chrom, nikiel czy molibden będą sprzyjać pasywności stopu (tworzeniu się warstwy pasywnej; patrz ppkt 2.3 niniejszego opracowania) poprawiając zachowanie korozyjne. Pierwiastki te będą także sprzyjać tworzeniu się odporniejszej mikrostruktury. Potencjał korozyjny w tym przypadku będzie wyższy z uwagi na obecność termodynamicznie trwałej i nierozpuszczalnej warstwy tlenkowej (warstwy pasywnej).

2.1. Makro- i mikroogniwa korozyjne.

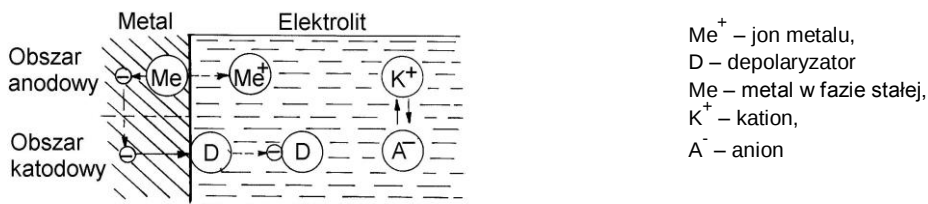
W wyniku zetknięcia metalu z elektrolitem powstają lokalne **mikroogniwa**. Powierzchnia metalu nawet najbardziej czysta nie jest jednorodna w skali mikroskopowej. Metale mają mikrostrukturę ziarnistą, krystaliczną, zaś granice ziaren – w stosunku do ich wnętrza – mają strukturę mniej uporządkowaną. Energia granic ziaren jest wyższa niż energia samego ziarna, toteż w zetknięciu z elektrolitem granice ziaren stają się obszarem anodowym, a obszar ziarna mający niższą energię – obszarem katodowym.

Makroogniwa korozyjne powstają przy zetknięciu dwóch metali lub stopów różniących się

stacjonarnym potencjałem elektrodowym i znajdujących się w środowisku elektrolitu (korozja kontaktowa). Efekt galwaniczny w takim ogniwie występuje przy różnicy potencjałów powyżej 0,05 V.

2.2. Reakcje elektrodowe w ogniwach korozyjnych.

Mikroogniwa korozyjne różnią się tym od ogniw galwanicznych, że pracują jako krótkozwarte natychmiast po zetknięciu z elektrolitem. Zniszczenie metalu następuje **zawsze w obszarze anodowym**. Podczas pracy ogniwa korozyjnego w metalu przepływa prąd (rysunek 1), a bieguny ogniwa ulegają polaryzacji. Polaryzacja elektrod hamuje procesy katodowy i anodowy, a więc powoduje zahamowanie procesu korozyjnego i jest zjawiskiem pożądanym. Jednak w procesach korozji elektrochemicznej działają **depolaryzatory** takie jak np. tlen z powietrza lub jony wodorowe. Proces korozji elektrochemicznej można przedstawić jako elementarny proces anodowego utleniania i katodowej redukcji.



Rysunek 1. Ogólny schemat pracy ogniwa korozyjnego

Anoda: metal oddając elektrony walencyjne przechodzi do roztworu w postaci jonów (utlenianie). Elektrony w metalu migrują do obszaru katodowego:



Katoda: elektrony migrujące z obszaru anodowego łączą się z depolaryzatorem tj. jonem lub atomem mającym zdolność do przyłączania elektronów (redukcja):



W procesach korozyjnych największe znaczenie mają dwie reakcje katodowe:

- I. **depolaryzacja wodorowa** – polega na redukcji jonu wodorowego do wodoru gazowego (reakcje 3a, 3b):



lub sumarycznie (reakcja 3c):



Reakcja 3 łatwo zachodzi w środowiskach kwaśnych, znacznie wolniej w środowiskach obojętnych i alkalicznych.

- II. **depolaryzacja tlenowa** – polega na reakcji tlenu cząsteczkowego, rozpuszczonego w elektrolicie do jonu hydroksylowego (wodorotlenkowego) wg reakcji 4:



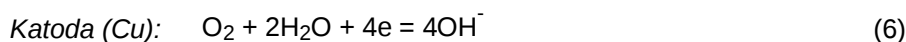
Reakcja 2 przebiega w roztworach obojętnych i alkalicznych, przy swobodnym dostępie powietrza. W znacznej ilości przypadków korozji elektrochemicznej mamy do czynienia z depolaryzacją obu rodzajów.

Produkty powstałe w procesie katodowym i anodowym reagują ze sobą. Jeżeli w wyniku tej reakcji powstają produkty trudno rozpuszczalne, to wówczas proces korozji zostaje hamowany.

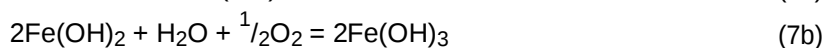
Przepływ elektryczności w ogniwach korozyjnych jest następujący: w metalu elektrony przemieszczają się z obszarów anodowych do katodowych, w elektrolicie następuje przenoszenie ładunków elektrycznych przez jony. Procesy katodowy i anodowy są ściśle ze sobą sprzężone. Odbiór elektronów na katodzie ułatwia przebieg reakcji anodowej, brak odbioru elektronów od katody hamuje reakcję anodową. Zatem hamując którykolwiek z procesów (czy to anodowy czy to katodowy) hamujemy proces korozji (patrz ćwiczenie pt. „Ochrona przed korozją”).

Rozpatrzmy dla przykładu procesy zachodzące podczas korozji kontaktowej w makroogniwie Fe-Cu w roztworze wodnym NaCl przy swobodnym dostępie powietrza (rysunek 2). Żelazo jako metal bardziej aktywny (w porównaniu z miedzią) stanowi anodę ogniwa i samorzutnie przechodzi do roztworu w postaci jonów Fe^{2+} . Równocześnie procesowi utlenienia żelaza (oddawanie elektronów) towarzyszy sprzężony proces redukcji (przyłączania elektronów) zachodzący na katodzie miedzianej. W tym przypadku (roztwór obojętny) będzie to proces redukcji tlenu dyfundującego poprzez elektrolyt do katody.

Na katodzie zachodzi proces depolaryzacji tlenowej. **Chlorek sodu nie bierze udziału w reakcji** – jest elektrolytem w ogniwie korozyjnym. Reakcje 5 i 6 przedstawiają schematycznie reakcje zachodzące na elektrodach:



Powstałe w wyniku reakcji katodowej jony OH^- oraz jony Fe^{2+} jako wynik procesu anodowego tworzą trudno rozpuszczalny wodorotlenek żelaza(II), który utlenia się w obecności tlenu do wodorotlenku żelaza(III) wg reakcji 7:



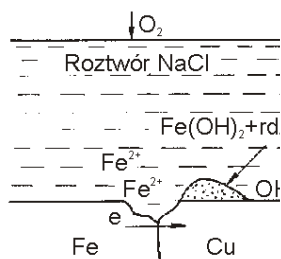
Mieszanina obu tych wodorotlenków tworzy rdzę.

Pracę mikroogniwa korozyjnego rozpatrzmy na przykładzie cynku zawierającego domieszki katodowe (np. metal o wyższym potencjale lub katodowa faza międzymetaliczna). Korozja zachodzi w środowisku kwasu siarkowego(VI) (rysunek 3). Mikroanody cynkowe rozpuszczają się (jony Zn^{2+} przechodzą do roztworu). Uwolnione elektrony przemieszczają się w kierunku mikrokatod, gdzie reagują z jonami H^+ pochodzącymi z roztworu kwasu (depolaryzacja wodorowa). Reakcje zachodzące na mikroelektrodach schematycznie przedstawiają reakcje 8 i 9:

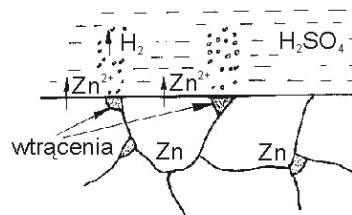


Mikroogniwa korozyjne mogą działać również jako **ogniwa stężeniowe** powstające przez nierównomierne napowietrzanie elektrolytu. Rozpuszczony w elektrolicie tlen w miejscach o dużym stężeniu (dobrym napowietrzeniu) tworzy samorzutnie elektrodę tlenową, której potencjał jest dodatni, a

więc staje się katodą w pewnym obszarze metalu. Inne obszary powierzchni w zetknięciu z mniej napowietrzonym roztworem mają niższy potencjał i są obszarem anodowym



Rysunek 2. Makroogniwo korozyjne



Rysunek 3. Mikroogniwo korozyjne

2.3. Pasywność.

Termin **pasywność** odnosi się do metali zajmujących w szeregu napięciowym miejsce aktywne, a mimo to korodujących z bardzo małą szybkością. Metal pasywny zachowuje się pod względem elektrochemicznym jak metal szlachetny. Pasywności zawdzięczają swoją odporność na działanie większości środowisk naturalnych cynk, glin, tytan, stale i staliwa chromowe, stale i staliwa chromowo-niklowe, stopy aluminium. Powodem pasywności jest tworzenie się nierozpuszczalnych produktów korozji na powierzchni metalu. Najtrwalszą warstewką pasywną jest warstewka tlenkowa.

3. Jednostki szybkości korozji.

Jednostka ubytku masy V_c – wyraża ubytek 1 grama metalu na metr kwadratowy powierzchni i w czasie jednej doby. Średnią szybkość korozji V_c oblicza się ze wzoru I:

$$V_c = \frac{\Delta m}{s \cdot t} \quad [\text{g/m}^2 \cdot \text{doba}] \quad (\text{I})$$

gdzie:

Δm - różnica masy próbki przed i po próbie korozyjnej [g]

s - powierzchnia próbki [m^2]

t - czas trwania próby korozyjnej [doba]

Jednostka szybkości przeciętnego zużycia przekroju V_p jako zmniejszenie wymiaru poprzecznego próbki o 1 mm w ciągu roku. Średnią szybkość korozji V_p oblicza się ze średniej szybkości masowej V_c wg wzoru II. Na podstawie średniej szybkości korozji V_p ustala się skalę odporności metali na korozję.

$$V_p = \frac{V_c \cdot 365}{1000 \cdot d} \quad [\text{mm/rok}] \quad (\text{II})$$

gdzie:

d - gęstość metalu [g/cm^3]

Podane powyżej jednostki i oparta na nich skala odporności mają zastosowanie tylko w ocenie szybkości korozji równomiernej. Przy korozji miejscowej np. wżerowej, międzykrystalicznej, ocenę ilościową szybkości korozji wyraża się w jednostkach procentowych.

Jednostka procentowa szybkości korozji V_f jest zdefiniowana jako procent zmiany badanej własności fizycznej materiału w ciągu jednej doby lub jednego roku. Średnia szybkość korozji w jednostkach procentowych wyraża się wzorem III:

$$V_f = \frac{(W_0 - W)}{W_0 t} 100 [\%] \quad (III)$$

gdzie:

W_0 – wartość badanej własności fizycznej przed próbą

W – wartość badanej własności fizycznej po próbie

t – czas trwania próby

Badana własność powinna być łatwa do dokładnego mierzenia i charakterystyczna dla materiału, można wykorzystać w tym celu technologiczną próbę zginania dla materiałów plastycznych.

PYTANIA KONTROLNE.

1. Jakie są typy korozji?
2. Na czym polega korozja elektrochemiczna?
3. Co to jest korozja naprężeniowa i zmęczeniowa, jakie są różnice?
4. Jak powstają mikro- i makroogniwa korozyjne?
5. Na czym polega depolaryzacja wodorowa i tlenowa?
6. Jakie reakcje zachodzą w mikroogniwach korozyjnych Fe-Cu i Fe-Zn w roztworze H_2SO_4 ? Jak w roztworze NaCl?
7. Jaki jest mechanizm powstawania rdzy?
8. Jak określa się pasywność metali i stopów?
9. Wyjaśnij czy potencjał korozyjny stali węglowej jest niższy czy wyższy niż stali stopowej (np. chromowo – niklowej)?
10. Jednostki szybkości korozji.

Literatura:

1. Praca zbiorowa pod red. K. Moskwy: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii z elementami teorii i obliczeń dla mechaników, Skrypt AGH nr 1478 str. 142 – 154, Kraków 2000
2. Praca zbiorowa pod red. J. Banasia i W. Solarskiego: Chemia dla inżynierów, AGH OEN, Kraków 2000, rozdz. VII.