

KOROZJA

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

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 błędzającymi** – 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. Korozja wżerowa narusza 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** powodowana jest zarówno przez naprężenia wywołane siłami zewnętrznymi, jak i naprężenia własne wywołane, np. zginaniem na ziarno, spawaniem. Korozję naprężeniową charakteryzują silne rozgałęzienia skierowane prostopadle do naprężenia. Przejawia się ona powstaniem pęknięć, które w stalach nierdzewnych przebiegają zwykle przez ziarna,
- **korozja zmęczeniowa** – występuje na skutek współdziałania agresywnego środowiska korozyjnego i cyklicznych lub zmiennych naprężeń, co w konsekwencji prowadzi do pęknięcia metalu. Oddziaływanie naprężeń sprawia, że zostaje naruszona warstewka ochronna (warstewka 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 warstewki pasywnej w szczelinach, w których na skutek utrudnionego napowietrzenia i zahamowanego dopływu tlenu, warstewka ta nie może się zregenerować.

2. Korozja elektrochemiczna

Procesy korozji elektrochemicznej zachodzą wówczas, gdy metal lub stop znajduje się w środowisku będącym elektrolitem, 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.

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.

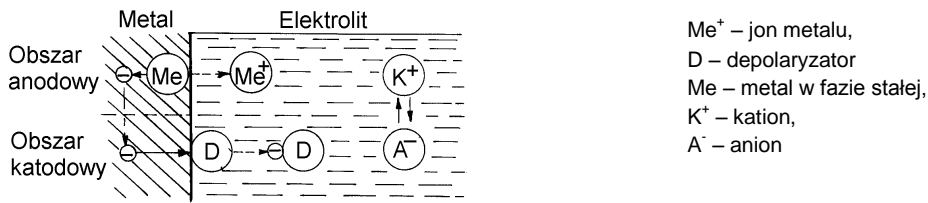
Makroogniwa korozyjne powstają przy zetknięciu dwóch metali lub stopów różniących się stacjonarnym potencjałem elektrodowym i znajdujących się w środowisku elektrolitu (korozja kontaktowa). Efekt galwaniczny w takim ogniwie występuje przy różnicy potencjałów powyżej 0,05 V.

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 depolaryzatorami 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.

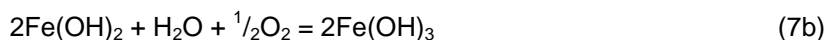
Produkty powstałe w procesie katodowym i anodowym reagują ze sobą. Jeżeli w wyniku tej reakcji powstają produkty trudno rozpuszczalne, to wówczas proces korozji zostaje hamowany.

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.

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 elektrolit do katody. Na katodzie zachodzi proces depolaryzacji tlenowej. Chlorek sodu nie bierze udziału w reakcji – jest elektrolitem 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:

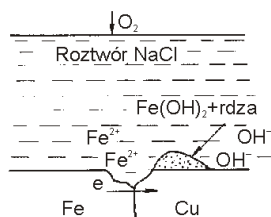


Mieszanka obu tych wodorotlenków tworzy rdzę.

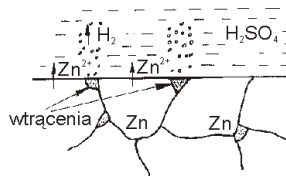
Pracę mikroogniwa korozyjnego rozpatrzmy na przykładzie cynku zawierającego domieszki katodowe (np. metal o wyższym potencjale lub katodowa faza międzymetaliczna). Korozja zachodzi w środowisku kwasu siarkowego(VI) (rysunek 3). Mikroanody cynkowe rozpuszczają się (jony Zn^{2+} przechodzą do roztworu). 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 elektrolitu. 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 na dobę. Średnią szybkość korozji V_c oblicza się ze wzoru I:

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

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.

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

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:

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

gdzie:

W_o – 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. Jak powstają mikro- i makroogniwa korozyjne?
4. Na czym polega depolaryzacja wodorowa i tlenowa?
5. Jakie reakcje zachodzą w mikroogniwach korozyjnych Fe-Cu i Fe-Zn w roztworze H_2SO_4 ?
Jakie w roztworze NaCl?
6. Jaki jest mechanizm powstawania rdzy?
7. Jak określa się pasywność metali i stopów?
8. 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.