

mł. bryg. dr inż. **Joanna RAKOWSKA**

mgr inż. **Zuzanna ŚLOSORZ**

Zespół Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych

## **KOROZJA INSTALACJI GAŚNICZYCH I ARMATURY POŻARNICZEJ**

### **Corrosion of fire extinguishing systems and fire fighting fittings**

#### **Streszczenie**

Urządzenia do gaszenia pożarów powinny charakteryzować się wysoką skutecznością i niezawodnością działania. Jednym z problemów związanych z jego poprawnym działaniem jest ograniczenie rozwoju korozji przez odpowiedni dobór materiałów, z którego wykonane są detale lub zastosowanie optymalnych metod ochrony przed niszczeniem korozyjnym. W artykule przedstawiono rodzaje korozji, jakim mogą ulegać poszczególne elementy instalacji gaśniczych i armatury pożarniczej narażone na działanie wody i wodnych roztworów środków gaśniczych. Omówiono m.in. korozję ogólną (równomierną), korozję międzykrystaliczną, korozję wżerową (pitting), korozję naprężeniową, korozję selektywną, korozję szczelinową, korozję gazową (wysokotemperaturową). Przedstawiono także najważniejsze metody ochrony przed korozją, które mogą być zastosowane do sprzętu stosowanego przez straż pożarną. Opisano sposoby związane zarówno z doбором lub modyfikacją materiału, jak i środowiska korozyjnego tj. ochronę elektrochemiczną oraz ochronę materiału przez zastosowanie powłok ochronnych lub inhibitorów korozji. Poznanie mechanizmów powstawania korozji oraz jej zwalczania jest niezwykle istotne, w aspekcie ograniczenia strat materialnych a także zapewnienia efektywnego wykorzystywania armatury pożarniczej i instalacji gaśniczych.

#### **Summary**

Equipment for fire fighting should be characterized by high efficiency and reliability of operation. One of the problems associated with correct operations is to reduce the development of corrosion by a suitable choice of materials, which are made the detail or the use of optimal methods of protection against corrosive destruction. In article it collates some kind of corrosions which may be subject to individual elements of fire fighting fittings and fire extinguishing systems which are exposed to water or aqueous solutions of fire fighting agents. Discussed included general corrosion (uniform), intergranular corrosion, pitting corrosion (pitting), stress cracking corrosion, selective corrosion, crevice corrosion, gas corrosion (high temperature) . Also showed the most important methods of protection before corrosion which can be applied to equipment used by fire brigades. Described by methods of protection before corrosion by selection suitable material or modification of material chemical composition, as well as modification of corrosion environments, this is the electrochemical protection

and the protection of the material by the application of protective coatings or corrosion inhibitors Knowledge of mechanism of corrosion generation in aspect of limitation of material losses as well as effective using of fire fighting fittings and fire fighting systems is extremely important.

**Słowa kluczowe:** korozja, armatura pożarnicza, instalacje gaśnicze, inhibitory, powłoki ochronne;

**Key words:** corrosion, fire fighting fittings, fire extinguishing systems, inhibitors, protective coating;

Najbardziej znanym i najczęściej stosowanym środkiem gaśniczym jest woda [1, 2]. W celu zwiększenia jej skuteczności gaśniczej, wprowadza się substancje modyfikujące właściwości. Powszechnie stosowanymi w pożarnictwie dodatkami podnoszącymi efektywność wody są koncentraty pianotwórczych środków gaśniczych. Pianotwórcze środki gaśnicze są produktami przeznaczonymi do wytwarzania pian gaśniczych złożonymi z wody, substancji powierzchniowo czynnych, rozpuszczalników i innych dodatków np.: stabilizatorów piany, substancji hydrotropowych, inhibitorów korozji, konserwantów, substancji obniżających temperaturę krzepnięcia oraz barwników.

Najczęściej w kompozycjach gaśniczych stosowane są surfaktanty anionowe [3] lub mieszaniny anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych [4]. W środkach pianotwórczych wytwarzających film wodny stosowane są fluorosurfaktanty [5, 6] natomiast związki powstałe na bazie proteinowej używane są do produkcji koncentratów proteinowych [7÷9].

Armatura pożarnicza to sprzęt służący do czerpania, napełniania i podawania wody lub roztworów wodnych, wykorzystywanych w celach pożarniczych. Przykładem armatury pożarniczej są [10]:

- prądownice wodne,
- nasady,
- łączniki,
- przełączniki,
- rozdzielacze,
- zbieracze,

- smoki ssawne,
- stojaki hydrantowe,
- oraz inny sprzęt znajdujący zastosowanie przy budowie linii gaśniczych, zasilających, ssawnych.

Bardzo często wykorzystywane w celu podawania środków gaśniczych do środowiska pożaru są instalacje gaśnicze. Stałe instalacje gaśnicze są to urządzenia zawierające określoną ilość środka gaśniczego, połączone ze stałą dyszą (stałymi dyszami), przez którą środek gaśniczy podawany jest do gaszenia pożaru [11]. Zasady projektowania, instalowania i użytkowania tych urządzeń są opisane w normach [12÷14]. Elementami stosowanymi do budowy urządzeń gaśniczych są:

- tryskacze,
- zraszacze,
- przewody rurowe,
- zawory,
- wskaźniki przepływu,
- zbiorniki.

Armatura pożarnicza i elementy instalacji gaśniczych wykonywane są zazwyczaj ze stopu aluminium i stali. Przykładem może być odlew aluminium ze stopem AK 11 (AlSi 11), w którym jako uszczelki stosuje się materiał wykonany z gumy, lub stop cynku i aluminium tzw. ZNAL. Innymi materiałami stosowanymi przy wytwarzaniu armatury są: mosiądz np. MO58 oraz stal ocynkowana [10].

Urządzenia do gaszenia pożarów powinny charakteryzować się wysoką skutecznością i niezawodnością działania. Dlatego też istotny jest sposób przechowywania i konserwacji sprzętu pożarniczego. Ważne jest, aby podczas wykorzystywania sprzętu pożarniczego zapobiegać przetrzymywaniu armatury w niesprzyjających warunkach, które determinują możliwość powstawania ognisk korozji. To jest, sprzęt powinien być odpowiednio konserwowany po i przed użyciem, przechowywany w miejscach nie zawilgoconych oraz nie narażony na substancje żrące [15]. Mimo wszystko nie da się zapobiec korozji armatury pożarniczej. Dlatego też prowadzi się badania mające na celu ochronę przed korozją.

W celu rozważenia problematyki związanej z korozyjnym niszczeniem armatury pożarniczej, na początku należałoby udzielić odpowiedzi na pytania: czym właściwie jest, jak przebiega i jakie skutki ze sobą niesie proces korozji?

Korozja jest niemożliwym do całkowitego wyeliminowania zjawiskiem niszczenia materiału, wynikającym z chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska. Najczęściej pojęcie korozji zawęża się do materiałów metalowych, jednak w rzeczywistości podlegają jej również materiały niemetalowe np. tworzywa sztuczne, beton [16].

Procesy korozyjne powodują ogromne straty ekonomiczne, a niejednokrotnie również stanowią bezpośrednie zagrożenie dla życia ludzkiego np. korozja mostu lub kadłuba statku, rurociągu czy też konstrukcji nośnej platformy wiertniczej.

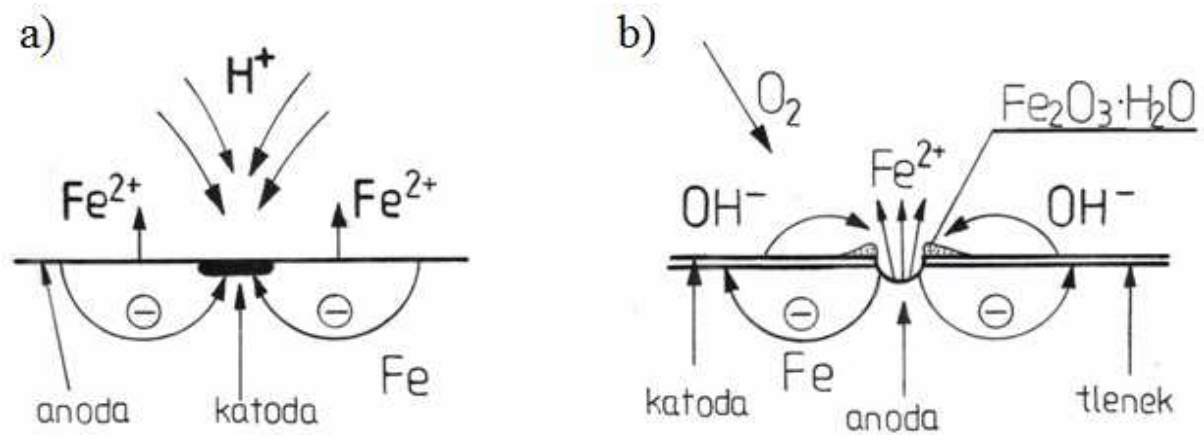
Stan, w którym materiał zachowuje odporność chemiczną wobec otaczającego środowiska nazywa się pasywnością. Pasywacja jest procesem w wyniku, którego metal przechodzi ze stanu aktywnego w stan pasywny, tj. staje się bardziej odporny na korozję. Proces pasywacji polega na wytworzeniu się na powierzchni danego metalu lub stopu, pod działaniem tlenu lub powietrza (albo roztworu utleniającego), cienkich warstewek izolujących metal od środowiska [17]. Zjawisko pasywacji jest podstawą naturalnej odporności korozyjnej takich metali konstrukcyjnych jak np. aluminium, chrom, stale nierdzewne.

Znajomość mechanizmów powstawania oraz zwalczania ognisk korozyjnych jest niezwykle ważna, gdyż umożliwia spowolnienie procesu niszczenia powłok ochronnych, a w efekcie ułatwia zabezpieczenie armatury pożarniczej i znacznie ogranicza jej straty materiałowe [16].

W zależności od typu przewodności elektrycznej na granicy faz badany materiał - środowisko i od rodzaju środowiska, w którym znajduje się próbka, proces korozji może mieć charakter elektrochemiczny (dla materiałów o wysokiej przewodności), chemiczny lub fizykochemiczny (dla materiałów o niskiej przewodności lub jej braku). Korozja elektrochemiczna powoduje niszczenie materiału w wyniku procesów elektrochemicznych zachodzących na granicy faz metal/elektrolit. Cechą charakterystyczną korozji elektrochemicznej jest istnienie dwóch procesów przebiegających niezależnie od siebie:

- a. anodowego – przechodzenia metalu do roztworu w postaci uwodnionych jonów,
- b. katodowego – asymilacji elektronów nadmiarowych przez utleniacze.

Schemat mechanizmu korozji elektrochemicznej w środowisku obojętnym przedstawiono na ryc. 1 jako przykład uszkodzenia powłoki cynkowej lub cynowej na stali.



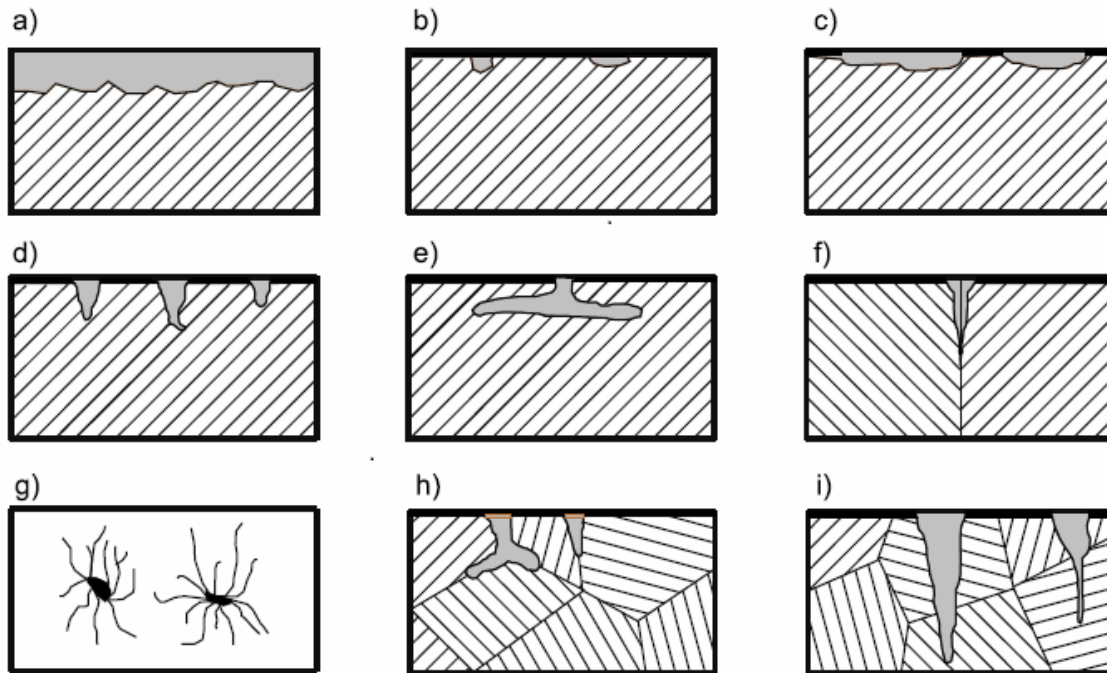
**Ryc. 1** Schemat korozyjnego uszkodzenia powłoki: a) w roztworze kwaśnym, b) w roztworze obojętnym [18].

**Fig. 1.** Diagram of corrosion damage of the shell: a) in acid solution, b) in neutral solution [18].

Ze względu na uwarunkowania zachodzących zjawisk, rozmieszczenie obszarów zmian korozyjnych oraz ich geometrię można wyróżnić następujące rodzaje korozji [16]:

- korozja ogólna (równomierna),
- korozja międzykrystaliczna,
- korozja wżerowa (pitting),
- korozja naprężeniowa
- korozja selektywna,
- korozja szczelinowa,
- korozja gazowa (wysokotemperaturowa).

Zestawienie zmian spowodowanych przez wybrane rodzaje korozji metali schematycznie przedstawiono na ryc. 2.



**Ryc. 2** Zestawienie wybranych rodzajów korozji metali [19].

a) powierzchniowa, równomierna, b) punktowa, c) plamowa, d) wżerowa,  
e) podpowierzchniowa, f) szczelinowa, g) nitkowa, h) międzykryształiczna, i) śródkryształiczna

**Fig. 2.** Selected types of corrosion of metals [19].

a) surface, uniform, b) point, c) plam spot d) pitting, e) subsurface, f) crevice, g) thread,  
h), intergranular, i) crystalline

**Korozja ogólna** powstaje na skutek reakcji agresywnych składników środowiska ze składnikami tworzywa metalicznego, wynikiem czego jest równomierny ubytek korodowanego materiału. Tego rodzaju korozji ulegają materiały o niskiej odporności korozyjnej, takie jak:

- stale zwykłej jakości,
- stale niestopowe i niskostopowe stale wyższej jakości w atmosferze i w wodzie,
- znaczna część stopów metali w środowiskach kwaśnych.

Produkty korozji nie stanowią szczelnej bariery chroniącej materiał przed dalszym utlenianiem, są słabo związane z podłożem.

Korozji ogólnej przeciwdziała się poprzez:

- odpowiedni dobór materiału do warunków eksploatacji,
- stosowanie powłok ochronnych,
- stosowanie inhibitorów korozji,
- ochronę elektrochemiczną.

**Korozja międzykrystaliczna** jest przykładem korozji, która przebiega wzdłuż granic ziaren. Jej działanie jest niewidoczne, prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości i plastyczności korodowanego materiału. Ten rodzaj korozji powstaje w wyniku różnicy potencjałów jakich mikroobszarów przyległych do granic ziaren z mikroobszarami we wnętrzu ziaren.

Korozji międzykrystalicznej w zależności od rodzaju stali (Tab. 1) zapobiega się dla stali austenitycznych przez:

- ograniczenie zawartości węgla,
- stosowanie przesycania stali w odpowiedniej temperaturze,
- unikanie nagrzewania stali do temp. 500-800°C,
- wprowadzenie do stali tytanu lub niobu w ilości 5- lub 10-krotnej zawartości węgla.

dla stali ferrytycznych poprzez:

- Wygrzanie stali w temp. ok. 800°C.

Tabela. 1

### **Zestawienie stali odpornych na korozję [20]**

Tabel 1.

#### **Kind of stainless steels [20]**

<b>Struktura</b>	<b>Główne składniki stopu</b>
ferrytyczna	Cr
martenzytyczna	Cr, lub Ni
austenityczna	Cr, Ni, Mo
austenityczno-ferrytyczna	Cr, Mo (wyższa zawartość Cr i niższa Ni w porównaniu do stali austenitycznych)

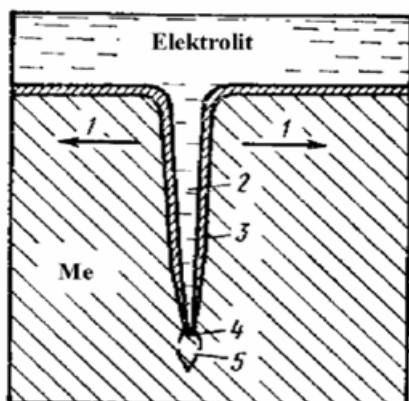
**Korozja wżerowa** jest przykładem korozji lokalnej występującej na metalach w stanie pasywnym, znajdujących się w środowisku zawierającym jony halogenkowe. Podczas korozji wżerowej następuje ubytek masy i powstają w dwóch etapach wżery. Pierwszym etapem jest zarodkowanie wżerów na powierzchni metalu, kolejnym rozwój powstałych wżerów. W zależności od warunków korozji zmienia się w udział objętościowy, kształt i wielkość wżerów. W zależności od właściwości pasywujących stopów wyróżniamy: dla stopów łatwo

pasywujących się - wżery przykryte warstwą pasywną oraz dla stopów trudniej pasywujących się wżery otwarte. Odporność na korozję wżerową określa się na podstawie rodzaju, właściwości materiału ulegającego korozji, jak również właściwości elektrochemicznych i chemicznych środowiska. Korozji wżerowej można zapobiegać odpowiednio dobierając materiał i technologie przygotowania warstwy wierzchniej np. modyfikując skład chemiczny metalu przez wprowadzanie pierwiastków posiadających właściwości pasywujące np. chromu, tytanu lub molibdenu lub też stosując procesy technologiczne umożliwiające uzyskanie struktury stopu o większej odporności korozyjnej [21, 22].

Agresywne oddziaływania środowiska oraz uszkodzenia mechaniczne powodują zniszczenia typowe dla **korozji naprężeniowej**, zmęczeniowej, kawitacyjnej czy erozyjnej.

Naprężenia występujące w całej objętości i adekwatne z wielkością elementu wywołane są naprężeniami w makroskali tzw. naprężeniami pierwszego rodzaju. Naprężenia wynikające z oddziaływań zewnętrznych lub spowodowane odkształceniami sprężystymi wpływają na obniżenie odporności materiału na korozję. Pęknięcie korozyjne może powstawać tylko w wyniku synergicznego działania środowiska oraz naprężeń rozciągających i rozwija się zarówno na granicy ziaren jak i śródkrystalicznie.

Powstawanie mechanizmu pęknięcia korozyjnego opisuje wiele teorii. Najbardziej powszechną i popartą największą ilością badań jest teoria elektrochemiczna, zgodnie z którą do powstawania pęknięć korozyjnych w głównej mierze przyczynia się przyspieszone, anodowe rozpuszczenie materiału w szczeliny pęknięcia. Anodę w tym procesie elektrochemicznym stanowi depasywowany wierzchołek pęknięcia a katodę powierzchnia boczna szczeliny (Ryc. 3).



- 1- kierunek naprężeń,
- 2- szczelina zawierająca elektrolit i produkty korozji,
- 3- warstwa pasywna (katoda),
- 4- przemieszczający się wierzchołek pęknięcia (anoda),
- 5- strefa maksymalnych naprężeń ( przed czołem pęknięcia)

**Ryc. 3.** Schemat pęknięcia korozyjnego [16]

**Fig.3** Schema corrosion cracking [16]

- 1- direction of stress
- 2 - slot containing the electrolyte and corrosion products,
- 3 - passive layer (cathode),



- 4 - moving crack tip (anode),
- 5 - zone of maximum stress (before the brow cracks)

Korozji zmęczeniowej można częściowo zapobiegać stosując obróbkę warstwy wierzchniej wprowadzającą naprężenia własne ściskające lub korzystne zmiany strukturalne (np. przez azotowanie).

**Korozja selektywna** polega na roztwarzaniu się składnika mniej aktywnego w stopie dwuskładnikowym lub wieloskładnikowym na skutek tworzenia się lokalnych ogniw galwanicznych w obszarach o mikrosegregacji składu. W stopach dwufazowych rozpuszczaniu ulega faza o niższym potencjale galwanicznym (anoda). Korozję selektywną obserwuje się tylko w tych stopach, w których strukturze występuje roztwór stały. Przy wzroście zawartości pierwiastka szlachetnego prawdopodobieństwo zaistnienia tego typu korozji maleje, aż do zaniku w wyniku składu granicznego roztworu. Wynikiem korozji selektywnej jest obniżenie wytrzymałość na rozciąganie i ciągliwość materiału. Mikrododatki stopowe przeciwdziałają tworzeniu się ogniw galwanicznych.

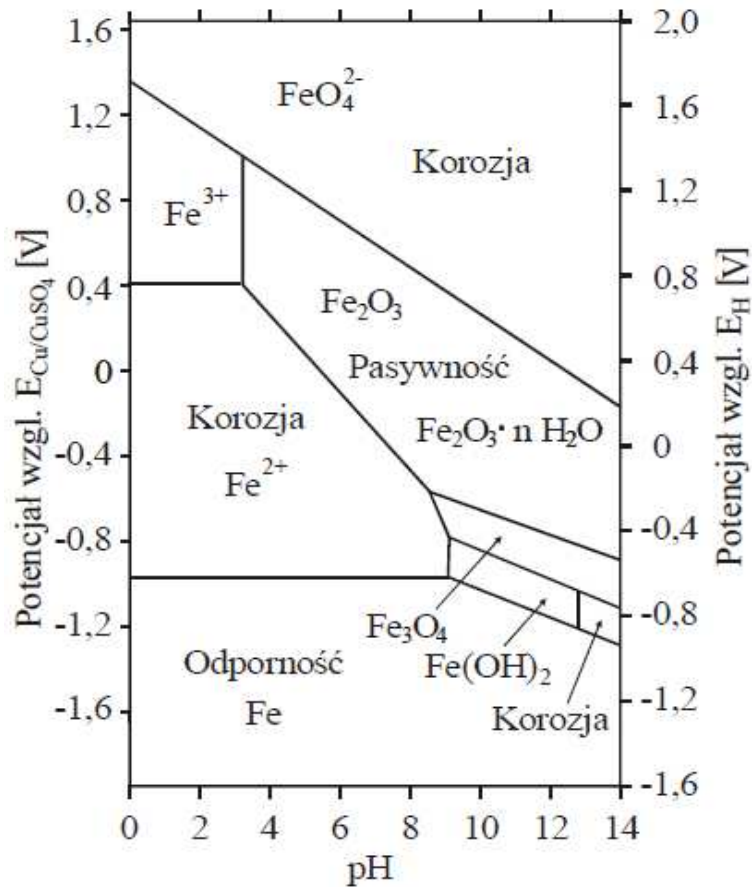
**Korozja szczelinowa** powstaje na skutek tworzenia się lokalnych ogniw galwanicznych w wyniku niejednakowego napowietrzenia pomiędzy roztworem w szczelinie a pozostałą objętością roztworu. Ten typ korozji występuje zazwyczaj w zagłębieniach konstrukcyjnych, pod uszczelnieniami, pod osadami lub warstwa ochronną oraz we wszelkiego rodzaju pęknięciach.

Zapobieganie korozji szczelinowej polega na eliminowaniu szczelin, zwłaszcza konstrukcyjnych, już na etapie projektowania aparatów i urządzeń produkcyjnych.

**Korozja gazowa** powstaje w wyniku oddziaływania na metal środowiskiem utleniającym w podwyższonej temperaturze. Wynikiem takiego działania są produkty lotne, ciekłe lub stałe. Produkty te występują głównie na powierzchni materiału jako zgorzelina, jednak proces utleniania może zachodzić jednocześnie lub wyłącznie w głębi materiału. Korozja gazowa nazywana jest także korozją suchą, ponieważ w warunkach temperaturowych, w jakich zachodzi ten typ korozji nie następuje kondensacja wilgoci na powierzchni materiału. Substancjami gazowymi powodującymi korozję gazową są np.: tlen, para wodna, dwutlenek węgla, siarka gazowa, chlorowce. Na korozję gazową narażone są więc instalacje gaśnicze stałych urządzeń gazowych.

Ponieważ korozja metalu jest spowodowana oddziaływaniem środowiska należy przede wszystkim stwierdzić, czy rozważany materiał będzie trwały (termodynamicznie stabilny) w danym środowisku. Do tego celu wykorzystywane są wykresy Pourbaix [23].

Diagramy te zostały obliczone z wykorzystaniem zależności termodynamicznych przy założeniu, że dany metal kontaktuje się z roztworem wodnym nie zawierającym związków kompleksotwórczych (np. jonów  $\text{Cl}^-$ ). Przykład takiego diagramu pokazany jest na Ryc. 4.



**Ryc. 4** Wykres Pourbaix dla żelaza [23]

**Fig. 4** Pourbaix diagram for iron [23]

Zasadniczo ochronę przed korozją można podzielić na trzy rodzaje:

- ochronę elektrochemiczną
- inhibitory korozji
- powłoki antykorozyjne

Sposoby ochrony przed korozją przedstawiono w Tabeli 2.

**Metody ochrony przed korozją**

**Methods of protection against corrosion [16]**

Ochrona przed korozją		
Ochrona elektrochemiczna	Powłoki ochronne	Inhibitory korozji
<ul style="list-style-type: none"> <li>• ochrona anodowa</li> <li>• ochrona katodowa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• powłoki malarskie</li> <li>• powłoki metalowe</li> <li>• powłoki niemetalowe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• inhibitory katodowe</li> <li>• inhibitory anodowe</li> <li>• inhibitory mieszane (organiczne)</li> <li>• mieszaniny Inhibitorów</li> </ul>

Do elektrochemicznej ochrony przed korozją należy zaliczyć ochronę anodową i katodową. Ten rodzaj zabezpieczenia polega na odpowiedniej zmianie potencjału elektrodowego na granicy metal- środowisko, w wyniku której szybkość rozpuszczania metalu zostaje ograniczona lub zahamowana. W zależności od kierunku przesuwania potencjału metodę tą dzieli się na katodową i anodową. Stan odporności metalu uzyskuje się przez przesunięcie potencjału w stronę katodową, natomiast stan pasywności w stronę anodową.

Innym przykładem ochrony przed korozją jest użycie inhibitora korozji, środka chemicznego hamującego przebieg niszczenia danego materiału. Inhibitory korozji znajdują zastosowanie m.in. w procesach wytrawiania metali (roztwory do trawienia zawierające inhibitory korozji dobrze rozpuszczają rdzę i zgorzelinę, nie niszczą samego metalu). Substancję hamującą korozję wprowadza się również do wód obiegowych oraz do roztworów agresywnych, znajdujących się w aparatach chemicznych, instalacji chłodniczych, kotłach parowych itp. [17].

Ze względu na kierunek przesuwania potencjału elektrodowego inhibitory dzieli się na anodowe, katodowe i mieszane. Inhibitor anodowy przesuwają potencjał korozji w dodatnią stronę, katodowy przesuwają potencjał korozji w stronę ujemną, natomiast mieszane (anodowo-

katodowy) działa w obu kierunkach a jego wypadkowa działania zależy od względnej wielkości efektów. W wyniku działania inhibitora na powierzchni metalu wytwarza się warstewka pasywna utrudniająca roztwarzanie metalu (inhibitory anodowe: chromiany, dwuchromiany, azotyny, fosforany, benzoesany) lub bariery zapobiegającej redukcji jonów metalu na katodzie (inhibitory katodowe: hydrazyna, siarczyn sodu).

Inhibitorami anodowymi są głównie aniony przemieszczające się do powierzchni anody. Ze względu na sposób działania dzieli się je na utleniające (pasywujące) i nieutleniające.

Pasywatory (inhibitory pasywujące) są utleniającymi związkami nieorganicznymi, powodującymi przesunięcie potencjału metalu w kierunku dodatnim. Działają w roztworach zawierających rozpuszczony tlen, jak i w roztworach beztlenowych. W porównaniu do inhibitorów organicznych silniej obniżają szybkość korozji, jednak ich wadą jest fakt, że należą do grupy tak zwanych inhibitorów „niebezpiecznych”. Zastosowanie niewystarczającego stężenia inhibitora pasywującego może prowadzić do powstania korozji wżerowej. Najważniejszymi pasywatorami są:

- chromiany (np.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , które stosuje się do ochrony stali, miedzi, cynku, metali lekkich)
- azotyny (np.  $\text{NaNO}_2$  które znajdują zastosowanie w roztworach wodnych o  $\text{pH} > 5$ , dla różnych metali i stopów z wyjątkiem cynku i stopów miedzi.)

Inhibitory nieutleniające są substancjami alkalicznymi o działaniu buforowym; powodują tworzenie się warstw trudno rozpuszczalnego osadu. Skuteczna ochrona przy użyciu tego typu inhibitorów osiągana jest przy stężeniach wyższych około 100-krotnie niż wymagane stężenia pasywatorów. Do najczęściej stosowanych inhibitorów nieutleniających należą [16]:

- ortofosforany (np.  $\text{Na}_2\text{PO}_4$ , które skutecznie działają w środowisku wody twardej),
- krzemiany (np.  $\text{Na}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ , powodują alkalizację środowiska oraz hamowanie procesu anodowego, stosuje się głównie do ochrony aluminium w środowiskach wodnych),
- benzoesany (np. benzoesan sodowy, stosuje się go głównie jako inhibitory korozji żelaza w kwasach, olejach i roztworach wodnych elektrolitów, jego skuteczność wzrasta wraz ze stężeniem).

Inhibitorami katodowymi są kationy osadzające się na katodzie w trakcie trwania procesu chemicznego lub elektrochemicznego. Powstające w ten sposób osady utrudniają redukcję tlenu na katodzie, zmniejszają powierzchnię katodową lub podwyższają nadpotencjał wydzielania wodoru. Przykładami tego typu inhibitorów są:

- kationy niektórych metali ciężkich (np.  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , opóźniają reakcje rozpuszczania się żelaza w kwasach, znajdują zastosowanie m.in. do ochrony szybów naftowych przy wydobywaniu ropy kwaśnej i zasiarczonej),
- wodorowęglan wapnia  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  oraz siarczyn cynku  $\text{ZnSO}_3$  (związki te reagują z alkalicznymi, dają nierozpuszczalne w wodzie osady  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , które hamują dalszy proces utleniania),
- polifosforany (np. Calgon tworzące w roztworach wodnych duże kationy koloidalne typu  $(\text{Na}_5\text{CaP}_6\text{O}_{18})_n^{n+}$ , które przemieszczają się do katody i tam oddają ładunek elektryczny tworząc gruby osad, zapobiegają tworzeniu się kamienia kotłowego na elementach grzejnych).
- EDTMP (etylenodiamino-tetrametylenofosfonian) hamuje korozję 3-5 razy skuteczniej niż nieorganiczny polifosforan, może być w pełni rozpuszczalna w wodzie i nie stanowi żadnego zagrożenia dla środowiska, wykazuje dobrą stabilność chemiczną i termiczną. Stosowana jest jako inhibitor korozji w obiegu chłodzenia instalacji wodnej i wody w kotle [24].

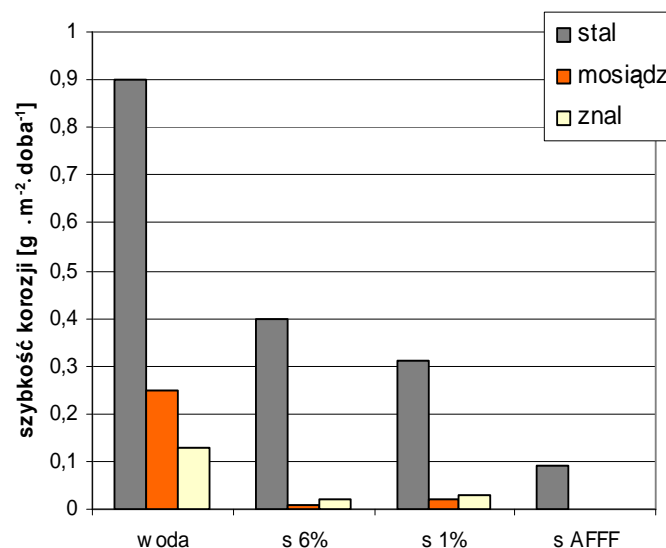
Organiczne inhibitory korozji (inhibitory mieszane) ze względu na skład chemiczny dzieli się na inhibitory zawierające:

- azot, np. nityle, aminy ( $\text{R-NH}_2$  znajdują zastosowanie jako inhibitory korozji żelaza w kwasach i roztworach wodnych oraz jako inhibitory lotne. Ich skuteczność zależy od zdolności adsorpcji na powierzchni stopów żelaza,
- siarkę w postaci  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  lub w układzie heterocyklicznym, np. tiole, siarczki, dwusiarczki ( $\text{R-SH}$ ,  $\text{R-S-R}$ ,  $\text{R-S-S-R}$  są lepszymi inhibitorami korozji niż związki zawierające azot, ponieważ siarka wykazuje większą zdolność do tworzenia wiązań koordynacyjnych warunkujących trwałość adsorpcji cząsteczek inhibitora na powierzchni metalu),
- azot i siarkę, np. tiokarbamidy.

Niektóre surfaktanty wykazują właściwości antykorozyjne w stosunku do wyrobów stalowych, dlatego też uznawane są za efektywne inhibitory korozji. Przykładem tego typu surfaktantów mogą być surfaktanty kationowe lub niektóre amfoteryczne związki z tej grupy. Ze względu na bardzo silną adsorpcję na powierzchni metali w ochronie przed korozją wykorzystuje się pochodne kwasu N-acylosarkozowego oraz N-acetyloglutaminowego. Aktywność tych związków jest wynikiem wytworzenia się trwałego pięcioczłonowego pierścienia kompleksowego będącego połączeniem cząsteczki zawierającej anion z obszarem, z deficytem elektronów zlokalizowanym na powierzchni zabezpieczanego materiału [25].

W recepturach środków gaśniczych wykorzystywane są najczęściej anionowe związki powierzchniowo czynne lub ich mieszaniny z surfaktantami niejonowymi [3,4] lub też związki amfolytyczne, pełniące głównie rolę stabilizatorów piany [25,27].

Przykładowe wyniki szybkości korozji stopów metali w roztworach gaśniczych: wodzie, środka syntetycznym stosowanym w stężeniu 6%, środka syntetycznym stosowanym w stężeniu 1% oraz środka syntetycznym tworzącym film wodny, stosowanym w stężeniu 3% przedstawiono na ryc. 5. Działanie korozyjne środków gaśniczych oznaczono określając ubytki masy płytek stalowych, mosiężnych i aluminiowych umieszczonych w roztworach o stężeniach stosowania zalecanych przez producentów po czasie 28 dób.



**Ryc.5** Szybkość korozji ogólnej stopów metali  
**Fig. 5.** Rate of general corrosion of metal alloys [badania własne]

Wszystkie rozważane roztwory pianotwórczych środków gaśniczych charakteryzują się mniejszą szybkością korozji niż woda wodociągowa. Najmniejszym działaniem korozyjnym

wyróżnia się roztwór środka typu AFFF (*ang. aqueous film forming foam*). AFFF to środki pianotwórcze tworzące film wodny, zawierające mieszaniny węglowodorowych i fluorowanych środków powierzchniowo czynnych [28]. Badany koncentrat AFFF do wytwarzania piany, tworzący film wodny, według informacji producenta przeznaczony jest do stosowania w stałych urządzeniach gaśniczych. Mała szybkość korozji wskazuje, że receptura tego wyrobu zawiera inhibitory korozji w odpowiedniej ilości.

Kolejnym przykładem ochrony przed korozją może być użycie powłok antykorozyjnych. Powłoki te są używane jako ochrona stała lub czasowa. Powłoki malarskie produkuje się jako jednowarstwowe lub wielowarstwowe. W skład powłoki wielowarstwowej wchodzi następujące warstwy: warstwa podkładowa (gruntowa), warstwa pośrednia i warstwa nawierzchniowa. Na poszczególne typy warstw stosuje się: farby, lakiery oraz emalie (Ryc. 6).



**Ryc. 6.** Zbiornik z wadliwie naniesioną powłoką malarską. Widoczne znaczne zniszczenie korozyjne zbiornika.

**Fig. 6** Tank with defective paint coating. Visible significant destruction of the tank on the way of corrosion [badania własne]

Jako powłoki niemetalowe zastosowanie znajdują: emalie techniczne, tworzywa sztuczne, gumy, pokrycia izolacyjne wieloskładnikowe, ceramikę, warstwy konwersyjne. Zaletą tego rodzaju powłok są: dobra odporność na korozję atmosferyczną i czynniki chemiczne, właściwości izolacyjne, elektryczne i cieplne oraz estetyczny wygląd.

Ostatnim rodzajem powłok antykorozyjnych są powłoki metalowe. Powstają one z czystych metali lub ich stopów, nakładanych następnie na podłoże metalowe, rzadziej niemetalowe.

Przykładem wykorzystywanych metali do utworzenia powłok metalowych są: cynk, cyna, aluminium, miedź i mosiądze, ołów, nikiel, kadm, chrom, metale szlachetne (Au, Ag, Pt).

O wyborze rodzaju powłok ochronnych decydują zarówno uzyskiwane właściwości, ale także koszty ich wytwarzania.

## Podsumowanie

Badania prowadzone w laboratorium Badań Chemicznych i Pożarowych wskazują, że stosowane obecnie pianotwórcze środki gaśnicze nie powodują większej korozji materiałów niż woda wodociągowa. Na tej podstawie można stwierdzić, że ze względu na oddziaływanie na elementy instalacji gaśniczych i armatury pożarniczej receptury koncentratów gaśniczych są właściwie opracowane.

Najczęściej natomiast zniszczenia elementów sprzętu pożarniczego wywołane są złym przygotowaniem powłok ochronnych lub nieodpowiednim doбором materiałów. Należy zatem w ocenie części wchodzących w skład instalacji gaśniczych oraz armatury pożarniczej zwracać szczególną uwagę na wyniki badań korozyjności. Pozwoli to na ograniczenie strat szybkości niszczenia sprzętu narażonego na działanie agresywnego środowiska, a w efekcie zmniejszenie strat materialnych spowodowanych korozją urządzeń i jej zawodnym działaniem.

## Literatura

1. Wilczkowski S., *Piany gaśnicze, środki pianotwórcze i zwilzacze*, Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej, Kraków 2003;
2. Bielicki P., *Podstawy taktyki gaszenia pożarów*, Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej, Kraków 1996;
3. pat. HCA. 117:28982,1992;
4. pat. WO9743012 1997;
5. pat. USA 5824238;
6. pat. US 2011073795 2010,
7. pat. WO2009148039, 2009;
8. pat. WO 8803425 1988;



9. pat. US 4460480 1984;
10. [http://starkam.pl/ARMATURA\\_POZARNICZA-k175-0-3-default.html](http://starkam.pl/ARMATURA_POZARNICZA-k175-0-3-default.html) (1.10.2011);
11. PN-ISO 8421-4:1998 Ochrona przeciwpożarowa Terminologia Wyposażenie gaśnicze;
12. PN-EN 12845+A2:2010 Stałe urządzenia gaśnicze Automatyczne urządzenia tryskaczowe Projektowanie, instalowanie i konserwacja;
13. PN-EN 12259-5:2005 Stałe urządzenia gaśnicze Podzespoły urządzeń tryskaczowych i zraszaczowych Część 5: Wskaźniki przepływu wody;
14. PN-EN 13565-1+A1:2010 Stałe urządzenia gaśnicze Urządzenia pianowe Część 1: Wymagania i metody badań dla podzespołów;
15. Pastuszka Ł., 998 *Czasopismo straży pożarnych*, nr 4, Poznań, 2010, s. 37-42;
16. Surowska B., *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska Lublin 2002;
17. Praca zbiorowa, redaktor naczelny H. Chmielewski, *ENCYKLOPEDIA TECHNIKI „Chemia”*, Wydawnictwo naukowo-techniczne, Warszawa, 1965;
18. Prowans S., *Materiałoznawstwo*, PWN 1984;
19. Praca zbiorowa, firma Total, *Przemysłowe środki smarne, poradnik*, Warszawa 2003;
20. PN-EN 10088-1:2007, Stale odporne na korozję Część 1: Gatunki stali odpornych na korozję;
21. Ura-Bińczyk E., Bałkowiec Z.A., Mikołajczyk Ł., Lewandowska M., Kurzydłowski K. J., *Wpływ wielkości ziarna na odporność korozyjną stopu aluminium 7475, Ochrona przed korozją 2011*, 54, (2), s. 44-47;
22. Krakowiak S., Jurak K., Darowicki K., *Zwiększanie odporności stali austenitycznych poprzez obróbkę chemiczną powierzchni*, 2011, 54 (3), s. 88-90;
23. Wranglen G., *Podstawy korozji i ochrony metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1975;
24. <http://www.edtmp.com/>;
25. Zieliński R. *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania*, Wydawnictwo UE w Poznaniu, Poznań 2009;

26. Tadros Th.F., *Applied Surfactants: principles and applications*, Weinheim, Wiley VCH Verlag 2005;
27. Farn R.J., *Chemistry and Technology of Surfactants*, Oxford, Ames, Carlon; Blackwell Publishing 2006;
28. PN-EN 1568-1:2010, Pianotwórcze środki gaśnicze Część 1: Wymagania dotyczące środków pianotwórczych do wytwarzania piany średniej służącej do powierzchniowego gaszenia cieczy palnych i nie mieszających się z wodą.

**dr inż. Joanna RAKOWSKA** w 2011 obroniła doktorat na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Obecnie pracuje w Centrum Naukowo-Badawczym Ochrony Przeciwpożarowej - PIB w Zespole Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych. Specjalność- technologia preparatów gaśniczych.

**mgr inż. Zuzanna Ślosorz** w 2011 ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Obecnie odbywa staż w Centrum Naukowo-Badawczym Ochrony Przeciwpożarowej - PIB w Zespole Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych. Ukończyła a teraz realizuje zadania badawcze w CNBOP.

**Recenzenci**

**prof. dr hab. inż. Władysław Harmata**

**dr Ryszard Grosset**