

Korozja metali Corrosion of metals

Rostyslav Levchenko¹

¹Akademia im. Jakuba z Paradyża, ul. Teatralna 25, 66-400 Gorzów Wielkopolski

Abstract: Corrosion is a harmful phenomenon for metal products. The processes of gradual destruction of the structure of a metal occur due to its chemical reactions with environmental components or electrochemical processes. These processes are briefly characterized. The six-stage scale of resistance of metals depending on the average corrosion rate V_c , V_p is presented. Methods of counteracting the corrosion of metals are presented with examples - modification of the chemical composition of steel, electrochemical protection, the use of protective coatings and corrosion inhibitors. It was pointed out that corrosion is an important economic problem, since losses caused by it in developed countries are estimated at 3 to 5% of gross domestic product.

Streszczenie: Korozja jest zjawiskiem szkodliwym dla wyrobów metalowych. Procesy stopniowego niszczenia struktury metalu następują wskutek jego chemicznych reakcji ze składnikami otoczenia lub procesów elektrochemicznych. Krótko scharakteryzowano te procesy. Przedstawiono w skali sześciostopniowej odporności metali w zależności od średniej szybkości korozyjnej V_c , V_p . Przedstawiono metody przeciwdziałania korozji metali na przykładach – modyfikacji składu chemicznego stali, ochronie elektrochemicznej, zastosowanie powłok ochronnych oraz inhibitorów korozji. Wskazano, iż korozja jest ważnym problemem gospodarczym, ponieważ straty powodowane przez nią w krajach rozwiniętych szacuje się na 3 do 5% produktu krajowego brutto.

Key words: corrosion, types of corrosion, corrosion rate, corrosion protection

Słowa kluczowe: korozja, rodzaje korozji, szybkość korozji, ochrona przed korozją

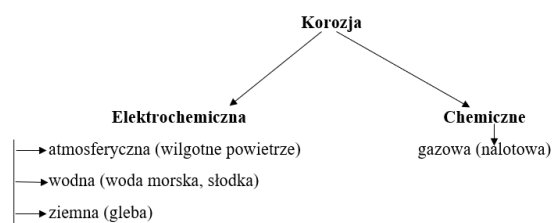
1. Wstęp

Korozja metali – stopniowe niszczenie metalu pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania czynników środowiskowych, w wyniku czego metal ze stanu wolnego przechodzi w stan chemicznie związany. Inaczej: korozja jest to nieodwracalna reakcja materiału z otoczeniem. Szczególny problem stanowi korozja metali, a w tym korozja wyrobów żeliwnych i stalowych. Skorodowane przedmioty tracą swoje właściwości użytkowe i muszą być zastąpione nowymi. Elementy konstrukcji budowlanych, części maszyn oraz inne wykonane z metali wyroby ulegają korozji, ze względu na niestabilność metalu [1-5].

Istnieje zależność między szybkością korozji a wpływem środowiska. Duża wilgotność, znaczne wahania temperatury, tropikalny klimat, kwaśne opary, pot z rąk i inne szkodliwe substancje powodują przyspieszenie procesów korozji. Czynniki wpływającymi na przebieg procesów korozji są także: jakość powierzchni, stopień przetworzenia metalu i jego skład chemiczny oraz warunki magazynowania.

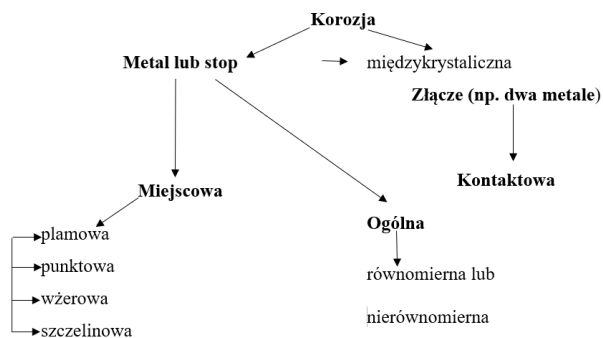
2. Rodzaje korozji

Ogólnie korozję dzieli się na chemiczną i elektrochemiczną (Rys. 1). Korozja chemiczna występuje przy działaniu na metal suchych gazów oraz płynnych nieelektrolitów. Natomiast korozja elektrochemiczna metali zachodzi przy działaniu na metale przewodników elektryczności.



Rys. 1. Rodzaje korozji [2]

Mogą to być roztwory zawierające jony (rdzewienie żelaza, rozpuszczanie metali w kwasach, korozja miedzi w roztworze amoniaku) lub płynne elektrolity (np. korozja metali w stopionej soli kuchennej) (Rys. 2).

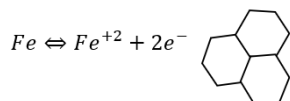


Rys. 2. Korozja metali [2]

Korozja elektrochemiczna

Korozja elektrochemiczna to proces będący wynikiem reakcji elektrochemicznych towarzyszących działaniu elektrolitów lub zawilgoconych gazów na metale w warunkach, w których tworzą się ogniwa galwaniczne. Zachodzi w sytuacjach, gdzie stykają się dwa różne metale w specyficznych warunkach środowiskowych. W przypadku korozji elektrochemicznej powstają tzw. ogniwa korozyjne, w których materiał ulega niszczeniu korozyjnemu (utlenieniu) [2].

Jest to zjawisko niszczenia metalu w wyniku procesów elektrodowych zachodzących na granicy faz metal – elektrolit. Metal ulega rozpuszczaniu przechodząc do elektrolitu w postaci jonów (Rys. 3).



Rys. 3. Korozja elektrochemiczna żelaza [3]

Mechanizm korozji różnych materiałów zależy od typu przewodności elektrycznej na granicy faz materiał-środowisko i od rodzaju środowiska. Dla materiałów o wysokiej przewodności korozja ma charakter głównie elektrochemiczny. Przy niskiej przewodności lub jej braku korozja zachodzi jako proces chemiczny lub fizykochemiczny [1].

Większość procesów korozji z udziałem wody i roztworów wodnych, nazywanej korozją elektrochemiczną, daje się wyjaśnić tworzeniem mikroogniw korozyjnych [1].

Schematycznie proces korozji elektrochemicznej można przedstawić w postaci dwu przeciwstawnych reakcji elektrodowych: anodowej, czyli utleniania metalu i katodowej w trakcie której następuje związanie ładunków ujemnych powstałych w reakcji anodowej, na przykład, jeśli mamy do czynienia z korozją metalu w środowisku kwaśnym to reakcje te schematycznie możemy przedstawić jako:

reakcja anodowa - $M = M^{n+} + ne$

reakcja katodowa - $nH_3O^+ + ne = nH_2O$

Czynniki wpływające na proces korozji elektrochemicznej:

- środowisko i jego zanieczyszczenie;
- ubytki w powłokach ochronnych;
- niejednorodność (heterogeniczność) materiałów korodujących;
- obecność depolaryzatorów (jon lub atom zdolny przyłączać elektron).

Heterogeniczność materiałów korodujących wynika z nieciągłości, budowy struktury stopów i metali (krystaliczna, ziarnista budowa), różnic w stężeniach składników w ziarnach oraz stałych wtrąceń (np. węgliki).

W przypadku ogniwa wytworzonego ze stali i miedzi zanurzonego w elektrolicie (np. wodzie morskiej), korozji będzie ulegała tylko stal (na jej powierzchni powstawać będą ogniska korozyjne), a na miedzi będzie wydzielal się tylko wodór. Poszczególne metale mają różne potencjały elektrochemiczne i w różnym stopniu poddają się korozji.

Wyróżnia się metale szlachetne o bardzo małym potencjale elektrochemicznym oraz metale nieszlachetne o dużym potencjale elektrochemicznym. Spośród powszechnie stosowanych metali najmniejszym potencjałem elektrochemicznym odznacza się złoto, a największym magnez. Skłonność do korozji elektrochemicznej w istotny sposób zależy od potencjału elektrochemicznego metalu – im wyższy potencjał tym wyższa skłonność do korozji elektrochemicznej [2].

Korozja chemiczna

Korozja chemiczna – reakcja materiału (metal) bezpośrednio z substancją agresywną bez udziału wody, np.: korozja zachodząca w środowisku suchych gazów lub w nieelektrolitach. Jest ona wynikiem reakcji chemicznych na granicy faz metal-środowisko. Procesy korozji chemicznej polegają na niszczeniu metali i stopów wyniku reakcji chemicznych. Korozja gazowa w środowisku zawierającym jedynie suchy gaz, np. tlen lub powietrze, azot, siarkę i jej związki, spaliny i pary, jest najczęstszym przykładem korozji chemicznej [6].

Korozja chemiczna polega na chemicznym oddziaływaniu środowiska na materiały. Ten typ korozji zachodzi w środowiskach, w których brak jest przewodności jonowej. Korozja chemiczna obejmuje wszystkie reakcje, którym nie towarzyszy przepływ prądu elektrycznego. Reakcje te powodują przejście metalu w stan chemicznie związany. Korozję chemiczną metali wywołują gorące gazy spalinowe, ropa naftowa i jej pochodne, stopiona siarka oraz gazy: $H_2S, H_2, CO, CO_2, Cl_2$ i NH_3 [6].

W odróżnieniu od korozji elektrochemicznej korozja chemiczna przebiega na sucho, bez udziału elektrolitu [6].

Korozja gazowa

Korozja gazowa przynosi szczególnie dotkliwe straty w przemyśle chemicznym, energetycznym, w transporcie samochodowym i lotniczym – wszędzie tam, gdzie wiele elementów konstrukcyjnych jest narażonych na działanie gorących par i gazów. Kinetyka korozji gazowej: Okazuje się, że szybkości korozji gazowej obok innych czynników, jak np. temperatury, stężenia reagentów, zależy w istotnej mierze od budowy i właściwości warstewek produktów korozji. Zasadniczy podział związany jest ze stopniem zawartości produktu utleniania. Praktycznie najważniejszy w technice jest tutaj przypadek dalszej (po krótkim okresie początkowym) korozji metali, która przebiega już po pokryciu się ich powierzchni dostatecznie grubą zgorzeliną zwartą. Proces kontrolowany jest wówczas dyfuzyjnie, a szybkości korozji określona jest tzw. prawem parabolicznym: [7-9])

$$y^2 = kt$$

Odporność metali na korozję

Do ilościowej oceny odporności metali na korozję stosowane są następujące parametry:

- **szybkość korozji V_c** , określana ubytkiem masy próbki metalu w stosunku do powierzchni próbki i czasu,
- **liniowa szybkość korozji V_p** , stanowiąca ubytek przekroju próbki, określany w milimetrach w odniesieniu do jednostki czasu,
- **trwałość korozyjna T_r** , określana przez odniesienie czasu działania środowiska korozyjnego do ubytku przekroju próbki. Parametry te stanowią podstawę opracowania tzw. skali odporności metali na korozję (tabela 1) [6]. Skala ta powinna być uwzględniana przy doborze środków ochrony czasowej metali.

Charakterystyka procesu korozji

Zjawisko korozji występuje w wypadku, gdy powierzchnie pojedynczych mikroogniw mają rozmiary mikroskopowe, bądź mniejsze i gdy są one rozmieszczone na powierzchni metalu [5]. Ulega jej materiały o niskiej odporności na korozję, np. stale zwykłej jakości oraz stale niestopowe i niskostopowe, stale wyższej jakości w atmosferze i w wodzie, większość stopów metali w środowiskach kwaśnych [5]. Tworzące się produkty korozji są słabo związane z podłożem i nie stanowią bariery ochronnej zapobiegającej dalszemu utlenianiu. Korozja może być nierównomierna, występuje w pewnych miejscach powierzchni

metalowi lub na różnej głębokości [6] lub równomiernie, pokrywająca powierzchnię metalu równomierną warstwą [6].

Tabela 1. Skala odporności metali na korozję

Grupa odporności korozyjnej	Średnia szybkość korozji		Odporność materiału
	V_c , kg/(m ² ·doba); ρ gęstość metalu, g/cm ³	V_p , mm/rok	
I	$<0,00274 \rho$	0,001	całkowicie odporny
II	$0,00274 \rho - 0,0274 \rho$	0,001-0,1	bardzo odporny
III	$0,0274 \rho - 0,274 \rho$	0,01-0,1	odporny
IV	$0,274 \rho - 2,74 \rho$	0,1-1,0	mniejsza odporność
V	$2,74 \rho - 27,4 \rho$	1,0-10,0	mało odporny
VI	$> 27,4 \rho$	$>10,0$	nieodporny

Korozja wżerowa narusza spójność pomiędzy poszczególnymi ziarnami powodując utratę własności mechanicznych [7]. Jest rodzajem korozji szczególnie niebezpiecznym, ponieważ jej działanie jest niewidoczne (na powierzchni wyrobu brak produktów korozji), ale prowadzi do znacznego zmniejszenia wytrzymałości i plastyczności metalu [3].

Najbardziej groźnym typem jest korozja międzykrystaliczna. 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 międzykrystaliczna występuje wówczas, gdy potencjał elektrochemiczny mikroobszarów przyległych do granic ziaren jest bardziej anodowy od potencjału mikroobszarów we wnętrzu ziaren i w związku z tym tworzą się ogniwa galwaniczne. Najczęściej spowodowane jest to wydzieleniem się na granicy ziaren faz międzymetalicznych, co pociąga za sobą zubożenie roztworu stałego przylegającego do granicy w jeden ze składników [3]. Korozja międzykrystaliczna jest wynikiem wydzielania się na granicach ziaren Kr węglików chromu typu $Fe(Cr)_{23}C_6$, co powoduje w tych miejscach obniżenie stężenia chromu i pogorszenie stabilności warstwy pasywnej [4].

Korozja wżerowa narusza spójność pomiędzy poszczególnymi ziarnami powodując utratę własności mechanicznych [7]. Jest rodzajem korozji szczególnie niebezpiecznym, ponieważ jej działanie jest niewidoczne (na powierzchni wyrobu brak produktów korozji), ale prowadzi do znacznego zmniejszenia wytrzymałości i plastyczności metalu [3].

3. Metody przeciwdziałania korozji

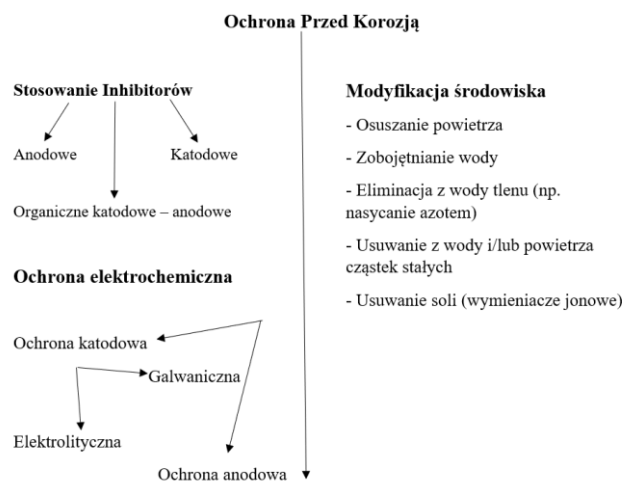
Podstawowe sposoby przeciwdziałania korozji i rdzewienia metali (Rys. 4):

- dobór odpowiedniego metalu, w zależności od właściwości (agresywności) środowiska,
- modyfikacja składu pierwiastkowego metalu, poprzez wprowadzenie domieszek metali lub innych pierwiastków powodujących lepszą odporność na korozję,
- nanoszenie na powierzchnię metalu metalicznych powłok ochronnych, odpornych na korozję (np.: niklowanie, chromowanie, złocenie itp.),
- nanoszenie na powierzchnię metalu niemetalicznych powłok ochronnych, odpornych na korozję (lakierowanie,

emaliowanie, cementowanie oraz nakładanie: asfaltu, smoły, parafiny, smarów plastycznych, olejów itp.,

- zmiana struktury powierzchni metalu lub składu chemicznego warstwy powierzchniowej przez wytworzenie na jego powierzchni związku chemicznego (najczęściej tlenku, fosforanu chromianu itp.), na drodze zabiegów chemicznych lub elektrochemicznych (nawęglanie, oksydowanie, utlenianie anodowe, fosforanowanie, chromianowanie, pasywacja itp.),
- ochrona katodowa (anodowa), polegająca na tym, że do chronionej konstrukcji dołącza się zewnętrzną anodę (katodę) w postaci metalu o potencjale elektrodowym niższym (wyższym) niż metal, z którego jest wykonana chroniona konstrukcja (np. cynk w przypadku katodowej ochrony urządzeń wykonanych ze stali),
- stosowanie inhibitorów korozji, w składzie czynnika agresywnego, a także w składzie środków smarowych, paliw, cieczy eksploatacyjnych, cieczy do obróbki metali, gazów,
- osłabienie agresywności środowiska np. poprzez osuszanie powietrza i wiele innych.

Szczególnym przypadkiem ochrony metali przed korozją i rdzewieniem jest tzw. ochrona czasowa. Polega ona na konserwacji wyrobów metalowych łatwo usuwalnymi lub nie wymagającymi usuwania środkami konserwacyjnymi oraz na pakowaniu ochronnym.



Rys. 4. Sposoby przeciwdziałania korozji metali [7]

Modyfikacja składu chemicznego stali

W celu ochrony przed korozją międzykrystaliczną np. dla stali austenitycznych przeprowadza się odpowiednie zabiegi podczas jej wytwarzania [4]:

- ograniczenie zawartości węgla do 0,02 – 0,03%;
- stosowanie przesycania stali z temp. 1000 – 1100^oC, przez co osiąga się równomierne rozmieszczenie węgla w roztworze;
- unikanie nagrzewania stali do temperatury 500 – 800^oC, przy której następuje wydzielanie węglików chromu (jest to niemożliwe do osiągnięcia, gdy stale muszą być spawane).

Ochrona elektrochemiczna

Zasadą ochrony elektrochemicznej jest przesunięcie potencjału elektrodowego chronionego metalu do zakresu pasywnego.

Ochrona katodowa metalu (stanowi katodę) - potencjał metalu jest przesunięty w kierunku ujemnych wartości przez co następuje ograniczone utlenianie [3].

Galwaniczna ochrona katodowa metalu polega na pokrywaniu lub łączeniu z (protektorowa) metalem o niższym potencjale standardowym (mniej szlachetnym) – protektorem stanowiącym anodę ogniwa zwartego. W przypadku żelaza stosuje się Mg, Zn, Al. Metale te przechodzą do roztworu (woda gruntowa, morska) i są co pewien czas wymieniane [3].

Elektrolityczna ochrona katodowa polega na stworzeniu ogniwa metalu, który jest katodą ogniwa zasilanego z zewnętrznego źródła prądu. Anoda w takich przypadkach nie ulega roztwarzaniu. Materiał anody stanowią pierwiastki C, Ni, Pb [3].

Ochrona anodowa jest procesem polegającym na wytworzeniu trwałej warstewki tlenku lub soli na powierzchni chronionego metalu w wyniku reakcji chemicznej z otoczeniem metalu z otoczeniem [3].

Otrzymywanie warstw pasywacyjnych odbywa się w poprzez:

- anodową polaryzację elektrolityczną;
- reakcje chemiczne.

Powłoki ochronne

Tworzenie powłok metalowych odbywa się w procesie pokrywania chronionego metalu warstwą metalu bardziej lub mniej szlachetnego. Powłoki izolujące (katodowe) są to powłoki z metalu bardziej szlachetnego - metalu o wyższym niż metal chroniony potencjale standardowym. Dla stali stosuje się głównie powłoki z Cu, Ni, Cr [9].

Powłoki ekranujące (anodowe) są to powłoki z metalu mniej szlachetnego. Ten rodzaj powłok stosowany jest w przypadku cynkowania stali [9].

Wytwarzanie powłok metalowych odbywa się głównie poprzez:

- pokrywanie ogniowe;
- pokrywanie elektrolityczne;
- metalizację natryskową.

Powłoki nieorganiczne to emalie szkliste. Charakteryzuje je duża odporność na alkalia, kwasy, ścieranie, temperaturę. Wadą tych powłok jest duża kruchość [9].

Powłoki tlenkowe tworzone są głównie dla aluminium i niektórych gatunków stali w procesie anodowania, czernienia (oksydowanie) [9].

Powłoki fosforanowe otrzymywane są na powierzchni stali i/lub metali nieżelaznych z kąpeli zawierających związki fosforu. Tworzą ściśle przylegające warstwy nierozpuszczalnych fosforanów [9].

Powłoki organiczne to proces nanoszenia warstw polimerów, lakierów, olei i smarów [9].

Inhibitory korozji

Inhibitory korozji są to substancje, które dodane w małych stężeniach do środowisk wilgotnych powodują zmniejszenie szybkości korozji w wyniku zahamowania procesu anodowego, katodowego lub obu równocześnie [9].

Ze względu na sposób działania inhibitory dzieli się na anodowe, katodowe i mieszane. Inhibitor anodowy przesuwając potencjał korozji w stronę dodatnią, katodowy przesuwając potencjał korozji w stronę ujemną, mieszany (anodowo-katodowy) działa w obu kierunkach, a kierunek wypadkowy zależy od względnej wielkości efektów [9].

4. Podsumowanie

Korozja jest bardzo poważnym problemem gospodarczym, ponieważ straty przez nią powodowane szacuje się w krajach rozwiniętych na 3 do 5% produktu krajowego brutto.

Korozja to proces, który niszczy metal od wewnątrz, zaburzając jego strukturę. Istnieje wiele rodzajów korozji i wiele środowisk, w których występuje. Bardzo ważne jest środowisko, w którym znajduje się metal. Może zarówno spowolnić, jak i przyspieszyć działanie korozji. W tej chwili nie ma technologii, która mogłaby całkowicie ochronić metal przed niszczeniem.

Metal można często chronić, nakładając farby, emalie lub używając bardziej aktywnych chemicznie metali. Dzięki tym metodom proces korozji ulegnie spowolnieniu, przedmioty wykonane z metalu będą mogły być dłużej użytkowane.

Z biegiem lat metal zapada się, traci swoje właściwości, wytrzymałość. Dlatego ważne jest, aby sprawdzić stan wszystkich elementów, w których stosowane są stopy metali.

Literatura

- [1] <https://nobiles.pl/porady/metal/> (czerwiec 2022)
- [2] Białozór S., O Korozji Metali, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2012
- [3] Surowska B., Wybrane zagadnienia z korozji i ochrona przed korozją, Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2002.
- [4] https://www.worldstainless.org/files/issf/Education/Polish/Module_05_Odpornosc_korozyjna_stali_nierdzewnych.pdf (czerwiec 2022)
- [5] <http://www.pg.gda.pl/mech/kim/14%20Niszczenie%20materialow.pdf> (czerwiec 2022)
- [6] https://totalenergies.pl/system/files/atoms/files/rozdzial_16_srodki_czasowej_ochrony_metali_przed_korozja.pdf (czerwiec 2022)
- [7] <https://utrzymanieruchu.pl/jak-zapobiegac-korozji/> (czerwiec 2022)
- [8] Cholewa M., Podstawy procesów fizykochemicznych, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012
- [9] Mazurkiewicz B., Lelek-Borkowska U.: Powłoki antykorozyjne i dekoracyjne. Ćwiczenia laboratoryjne, Kraków 2009 (<http://www.chemia.odlew.wgh.edu.pl> – czerwiec 2022)

Opiekun naukowy: dr inż. Anna Fajdek-Bieda, Akademia im. Jakuba z Paradyża, Wydział Techniczny, ul. Fryderyka Chopina 52, 66-400 Gorzów Wielkopolski