



4. Korozja metali

Agnieszka Kramek

4.1 Metale i ich właściwości

W trakcie powstawania Ziemi płynne żelazo oraz inne substancje o dużej gęstości, w tym metale, takie jak nikiel, złoto i platyna, przemieszczały się w stronę środka planety formując jej jądro. Większość pierwiastków w układzie okresowym to metale. Dzieli się je ze względu na miejsce w układzie okresowym oraz właściwości na: metale lekkie, ciężkie, szlachetne, przejściowe oraz metale ziem rzadkich.

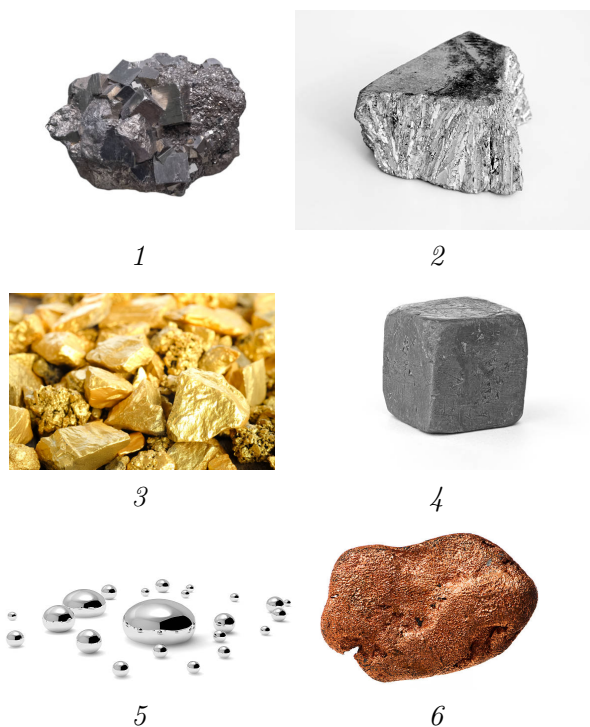
Definicja 4.1 — Metale lekkie. Do metali lekkich zalicza się pierwiastki chemiczne o gęstości mniejszej niż $4,5 \text{ g/cm}^3$. Są to pierwiastki z I (oprócz wodoru) i II grupy układu okresowego pierwiastków, jak również skand (Sc), tytan (Ti), itr (Y) i glin (Al).

Definicja 4.2 — Metale ciężkie. To pierwiastki chemiczne, których gęstość przekracza $4,5 \text{ g/cm}^3$. Wyróżnia się je także ze względu na zastosowania i toksyczność. Należą do nich m.in. arsen (As), bizmut (Bi), chrom (Cr), cynk (Zn), kadm (Cd), miedź (Cu), nikiel (Ni), ołów (Pb), rtęć (Hg), selen (Se) i tellur (Te).

Definicja 4.3 — Metale przejściowe. Metalami przejściowymi nazywane są pierwiastki chemiczne znajdujące się w grupach pobocznych układu okresowego pierwiastków.

Definicja 4.4 — Metale szlachetne. Są to substancje o niskiej reaktywności (wykazują wysoką odporność chemiczną). Wyróżnia się wśród nich iryd (Ir), osm (Os), pallad (Pd), platynę (Pt), rod (Rh) oraz ruten (Ru), jak również srebro (Ag) i złoto (Au). Ze względu na specyficzne właściwości (nie ulegają korozji, nie reagują z wodą, parą wodną oraz z kwasami beztlenowymi, natomiast ulegają działaniu wody królewskiej) metale szlachetne mają zastosowanie nie tylko w jubilerstwie, ale także w przemyśle.

Definicja 4.5 — Metale ziem rzadkich. Do metali ziem rzadkich zalicza się 17 pierwiastków chemicznych, do których należą wszystkie lantanowce.



Rysunek 4.1: Metale: 1 - żelazo, 2 - srebro, 3 - złoto, 4 - ołów, 5 - rtęć, 6 - miedź

Metale różnią się właściwościami fizycznymi takimi jak barwa, gęstość, temperatura wrzenia i topnienia. W temperaturze pokojowej charakteryzują się stałym stanem skupienia (z wyjątkiem rtęci), sre-

brzystobiałą lub srebrzystoszarą barwą (z wyjątkiem złota, miedzi), połyskiem metalicznym, przewodnictwem cieplnym, przewodnictwem prądu elektrycznego, ciągliwością oraz tym, że są kowalne.

W aspekcie korozji największe znaczenie ma **żelazo**. Jest jednym z najstarszych pierwiastków poznanych przez człowieka. Uznawany za metal ciężki, trudnotopliwy, niezbyt twardy, ciągliwy, o barwie białoszarej. Temperatura topnienia wynosi 1539°C , temperatura wrzenia 3000°C , a gęstość $7,85\text{ g/cm}^3$.

W regionie bogatym w żelazo - Pilbara w Australii - charakteryzującym się niewielkim zaludnieniem wydobywa się około 45% rudy żelaza w odniesieniu do skali światowej. Zasoby te nadają tamtejszej glebie charakterystyczną, rdzawą barwę, dobrze widoczną z dużej wysokości. Światowa produkcja produktów z rudy żelaza osiągnęła 2,2 miliarda ton w 2020 roku.

Metale uszeregowane są według rosnących wartości potencjału standardowego E^0 tworząc **szereg napięciowy metali**. Metale położone na szczycie szeregu mają silną tendencję do oddawania elektronów i w efekcie tworzą jony dodatnie. Metale szlachetne znajdujące się w dolnej części najtrudniej oddają elektrony i są zdecydowanie stabilniejsze w formie metalicznej niż jako kationy. Metal położony wyżej w szeregu napięciowym będzie ulegał utlenianiu, przechodząc do roztworu w postaci jonów, a kationy metalu bardziej szlachetnego będą ulegały redukcji do formy metalicznej. Proces ten będzie zachodził samorzutnie.

Ogniwo	Potencjał standardowy	Ogniwo	Potencjał standardowy
Li/Li ⁺	-3.04	Ni/Ni ²⁺	-0.26
Ca/Ca ²⁺	-2.84	Sn/Sn ²⁺	-0.14
Mg/Mg ²⁺	-2.36	Pb/Pb ²⁺	-0.13
Al/Al ³⁺	-1.69	Fe/Fe ³⁺	-0.04
Mn/Mn ²⁺	-1.18	H ₂ /2H ⁺	0.00
Zn/Zn ²⁺	-0.76	Bi/Bi ³⁺	+0.31
Cr/Cr ³⁺	-0.74	Cu/Cu ²⁺	+0.34
Fe/Fe ²⁺	-0.44	Ag/Ag ⁺	+0.80
Cd/Cd ²⁺	-0.40	Hg/Hg ²⁺	+0.85
Co/Co ²⁺	-0.28	Au/Au ³⁺	+1.50

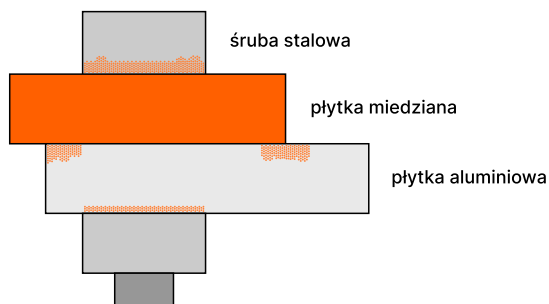
Tablica 4.1: Szereg napięciowy metali

Jeśli w bezpośrednim kontakcie występują różne metale, to w warunkach sprzyjających procesowi korozji, niszczeniu będzie ulegał metal mniej szlachetny (o niższym potencjale elektrochemicznym).

Naturalnym stanem większości metali jest stan utleniony, czyli przebywanie w postaci związków chemicznych, a nie w postaci pierwiastkowej (jednym z wyjątków jest złoto). Wydobywa się je z rud, ale prawa natury są silniejsze i metale starają się wrócić do swojego stanu naturalnego. Dlatego muszą korodować, a rolą specjalistów jest spowolnienie tego procesu.

Za materiały odporne na korozję uważa się te, które mogą być stosowane w agresywnych środowiskach bez dodatkowych zabiegów ochronnych:

- stopy żelaza (żelazo i stale konstrukcyjne, stale odporne na korozję, stalowa i żeliwa);
- miedź i stopy miedzi (mosiądze, brązy);
- aluminium i jego stopy;
- tytan i jego stopy;
- materiały żaroodporne (stale i staliwa wysokostopowe, stopy kobaltu i stopy niklu).

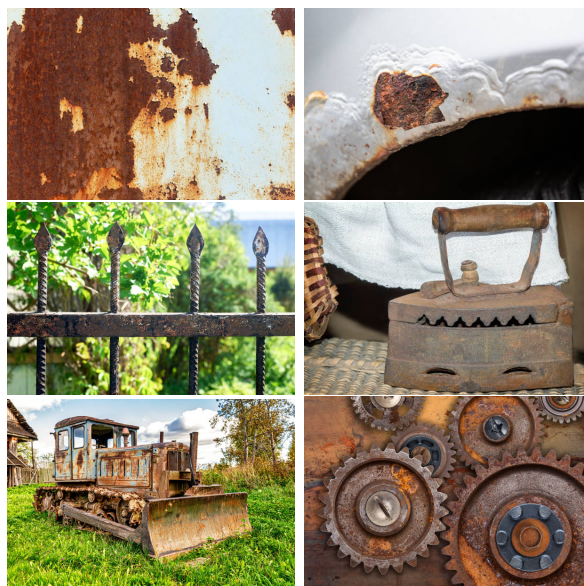


Rysunek 4.2: Korozja metalu mniej szlachetnego w kontakcie z metalem bardziej szlachetnym

Istnieją elektroniczne, kompleksowe bazy materiałowe zapewniające dane dotyczące korozji, starzenia, odporności na warunki atmosferyczne i napromieniowania dla metali i tworzyw sztucznych. Są one niezwykle pomocne w podejmowaniu istotnych decyzji dotyczących wyboru materiału w zależności od jego zastosowania, ponieważ zapewniają kompleksową wiedzę na temat zachowań materiałów pod wpływem szeregu zróżnicowanych warunków.

4.2 Środowisko korozyjne i rodzaje korozji

Definicja 4.6 — Korozja. W języku łacińskim „*corrosio*” oznacza „zżeranie”. Jest to procesy niszczenia materiałów, będący wynikiem ich reakcji z otoczeniem (środowiskiem korozyjnym). Głównie kojarzony jest z metalami - pojawia się charakterystyczny, rudawy nalot, czyli rdza - ale dotyczy także betonu, drewna czy tworzyw sztucznych. Jest to jeden z najbardziej szkodliwych czynników zagrażających materiałom, ponieważ niszczona jest nie tylko powierzchnia, ale także ich struktura wewnętrzna, co z kolei ogranicza jego funkcje. Rdza powstaje wskutek procesu utleniania żelaza i jego stopów, na przykład stali. Gdy dojdzie do zaawansowanej korozji, cały przedmiot może ulec przemianie w rdzę i ulec rozpadowi.

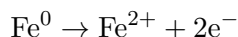


Rysunek 4.3: Korodujące materiały

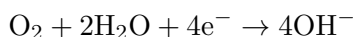
Definicja 4.7 — Korozja elektrochemiczna. Zachodzi w środowiskach elektrolitów, w wodzie słodkiej i morskiej, wilgotnych gazach i glebie zawierającej wilgoć.

Czyste żelazo koroduje względnie powoli, ale nie jest używane w takiej postaci jako materiał konstrukcyjny. Natomiast stopy - różne gatunki stali i żeliwa - muszą zawierać niezbędny dodatek węgla.

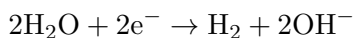
W obecności elektrolitu (np. woda wraz z rozpuszczonymi gazami i solami), tworzy się ogniwo galwaniczne - obwód zostaje zamknięty, prąd płynie i zaczynają zachodzić niekorzystne procesy. Anodą jest żelazo, które utlenia się do dwudodatnich kationów:



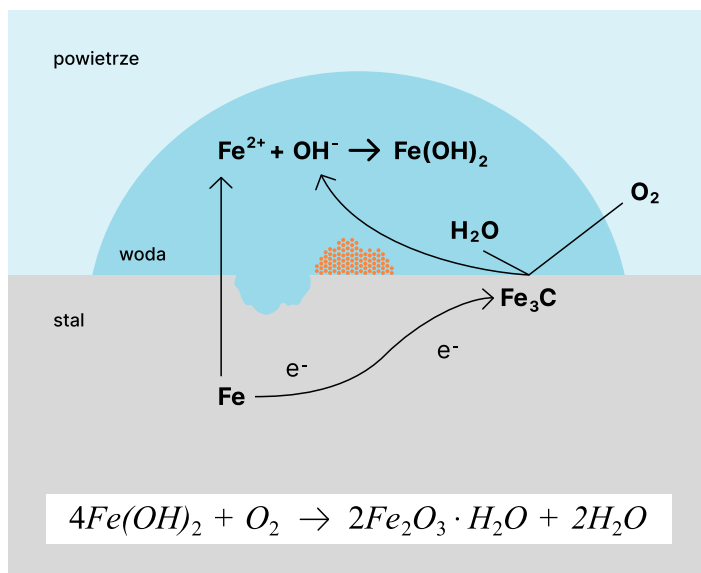
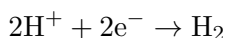
Na katodzie - grafit C lub cementyt Fe_3C - mogą zachodzić różne reakcje. Najczęściej jest to katodowa redukcja tlenu rozpuszczonego w wodzie:



lub - gdy tlenu brakuje - katodowa redukcja wody:



Jeżeli środowisko jest zakwaszone, redukują się także jony wodorowe:

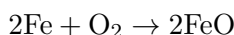


Rysunek 4.4: Mechanizm korozji stali

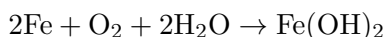
Na anodzie następuje niszczenie żelaza, natomiast środowisko wokół katody staje się bardziej zasadowe.

Definicja 4.8 — Korozja chemiczna. Pojawia się głównie w gazach suchych i cieczach nieprzewodzących (nieelektrolitach), np. w niektórych ciekłych substancjach organicznych.

W przypadku żelaza jest to tworzenie tlenku (w suchej atmosferze):



lub wodorotlenku w obecności wilgoci:



Żelazo dość łatwo utlenia się do związków trójwartościowych, a poza tym produkty utleniania nie są ściśle związane z podłożem, odstają od niego i odsłaniają kolejne warstwy powierzchni metalu, ułatwiając dalsze niszczenie.

Możemy wyróżnić poszczególne rodzaje korozji:

- **ogólna** - zachodzi równomiernie na całej powierzchni metalu znajdującego się w środowisku korozyjnym, może powodować powstanie rozwarstwień;
- **międzykrystaliczna** - zachodzi, gdy roztwór atakuje granice ziaren w strukturze metalu bez naruszenia ich wnętrza, wywołuje uszkodzenia punktowe;
- **wżerowa** - powoduje tworzenie się wąskich i głębokich wgłębień (wżerów) postępujących od powierzchni w głąb metalu, natomiast jego pozostała powierzchnia pozostaje nienaruszona;
- **szczelinowa** - powstaje w trudno dostępnych miejscach, w których dochodzi do nadmiernego nagromadzenia czynników sprzyjających korozji, na przykład w narożnikach, połączeniach śrubowych i nitowych;
- **naprężeniowa i zmęczenie korozyjne** - pojawia się w materiale, w którym występują stałe naprężenia technologiczne lub eksploatacyjne;
- **kruchość wodorowa** - polega na wnikaniu atomów wodoru w strukturę metalu, zmianę właściwości i osłabianiu konstrukcji.

Korozja zależy również od środowiska:

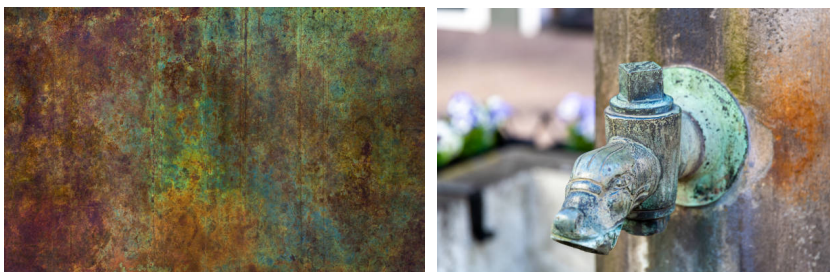
- **korozja atmosferyczna** - związana z opadami, wilgotnością powietrza, zanieczyszczeniami atmosfery;

- **korozja ziemna** - zachodzi w glebie;
- **korozja w gazach suchych**;
- **korozja w wodzie morskiej**;
- **korozja mikrobiologiczna (biokorozja)** - zachodzi 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).

Rdza jest jednym z czynników, który może powodować uszkodzenia mostów czy innych konstrukcji stalowych. Ze względu na zagrożenia środowiskowe korozja jest między innymi przyczyną uszkodzeń rurociągów oraz zbiorników przechowujących produkty naftowe, czy inne szkodliwe dla natury substancje.

4.3 Ochrona przed korozją

Rdza to problem, który dotyka metalową powierzchnię pozostawioną bez zabezpieczenia. Metale, tzw. **pasywne**, zajmujące w szeregu napięciowym miejsce aktywne, korodują z bardzo małą szybkością. Zachowują się pod względem elektrochemicznym jak metale szlachetne. Najtrwalszą warstewką pasywną (nierozpuszczalne produkty korozji) jest warstewka tlenkowa, która ściśle przylega do powierzchni metalu. Pasywności zawdzięczają swoją odporność na działanie większości środowisk naturalnych: cynk, glin, tytan, stale i staliwa chromowe, stale i staliwa chromowoniklowe oraz stopy aluminium.



Rysunek 4.5: Zielonkawa patyna (uwodnione tlenki i węglany) na powierzchni miedzi

Sposoby ochrony przed korozją chemiczną:

- dostosowanie materiału do panujących agresywnych warunków atmosferycznych;
- modyfikacja środowiska korozyjnego - polega na usuwaniu składników korozyjnych ze środowiska, np. obniżanie wilgotności powietrza, zobojętnianie substancji kwaśnych w wodzie;
- zastosowanie inhibitorów korozji - tworzą na powierzchni metalu warstewki ochronne hamując szybkość korozji. W środowisku alkalicznym używane są sole cyny, arsenu, niklu i magnezu, natomiast w środowisku kwaśnym: krochmal, klej lub białko.

Sposoby zabezpieczenia przed korozją elektrochemiczną:

- ochrona katodowa - polega na połączeniu chronionego elementu z metalem mniej szlachetnym, tworzącym anodę (protektor) ogniwa, natomiast katodą jest obiekt chroniony, np. kadłuby statków, rurociągi i podziemne zbiorniki. Protektorami najczęściej są blachy lub sztaby wykonane z metali aktywnych, które będą roztwarzane, takie jak: cynk, magnez lub glin, połączone przewodami z elementem chronionym pozostającym w stanie nienaruszonym;
- ochrona anodowa - stosowana jest głównie dla metali, na których tworzą się warstewki pasywne, powłoki metalowe – stosuje się powłoki izolujące z metalu bardziej szlachetnego od metalu chronionego (chromowanie czy niklowanie stali) lub powłoki ekranujące z metalu mniej szlachetnego (cynkowanie stali);
- powłoki ochronne - powłoki nieorganiczne niemetalowe oraz powłoki organiczne: farby, lakiery, tworzywa sztuczne, smoła i smary;
- właściwe projektowanie - w przypadku połączeń spawanych, nitowanych, lutowanych i skręcanych złącze powinno być wykonane z materiału bardziej szlachetnego niż metal konstrukcyjny.

Dzięki rozwijającym się technologiom możliwe stało się zastosowanie dronów inspekcyjnych w branży zabezpieczeń antykorozyjnych, szczególnie obiektów wysokich (wieże, maszty), rozległych (rafinerie, linie przesyłowe, estakady) lub trudno dostępnych (platformy wiertnicze, turbiny wiatrowe na morzu). Badają wizualnie stan konstrukcji i powłok malarskich, zbierają materiał – filmy i zdjęcia, który pozwala na wygodną i bezpieczną ocenę stanu skorodowania obiektów w czasie rzeczywistym lub zdalnie. Drony wyposażone są m.in. w specjalistyczne czujniki, narzędzia nawigacyjne, barometry, wysokorozdzielcze kamery termowizyjne i optyczne z dużym powiększeniem, co umożliwia

nakierowanie operatora na newralgiczne miejsca oraz analizę warunków i skali uszkodzeń. Przyszłość tych urządzeń wiąże się z przeprowadzaniem testów jakości powłok malarskich, czy pomiarem grubości suchej powłoki, co ułatwi decyzję o konieczności ewentualnych renowacji lub naprawach punktowych.

4.4 Nanotechnologia w zapobieganiu korozji

Definicja 4.9 — Nanotechnologia. Nauka, która zajmuje się opracowywaniem, wytwarzaniem i wykorzystywaniem materiałów, których struktury, cząsteczki, włókna lub płytki posiadają rozmiary mniejsze niż 100 nanometrów.

Przykładem innowacyjnych rozwiązań jest zastosowanie nanomateriałów w zaawansowanej i wielofunkcyjnej ochronie przed korozją, jak również użycie nanopojemników i polimerowych nanokompozytów w monitorowaniu korozji. Stworzenie alternatywnych metod ochrony antykorozyjnej, z wykorzystaniem inteligentnych materiałów nanostrukturalnych i nowych nanocząstek, daje możliwość wyeliminowania toksycznych metali ciężkich, szkodliwych dla ludzi i środowiska. Optymalizacja stworzonych technologii pozwoliła na testowanie materiałów antykorozyjnych, takich jak: lakiery oparte na metodzie zol-żel, powłoki alternatywne wobec lakierów zawierających chrom twardy oraz systemy wykorzystujące polimery przewodzące.

Wykazano, że nanopłytki mają zdolność organizowania się w wielowarstwową strukturę o bardzo wysokiej wytrzymałości i są odporne na trudne warunki atmosferyczne, agresywne chemicznie gazy, sól, tarcie czy też wysokie ciśnienia.

Kolejne, oryginalne rozwiązanie antykorozyjne związane jest ze **zjawiskiem suberhydrofobowości**. Odpowiednio przygotowana powierzchnia metalu sprawia, że krople wody formują się w prawie idealne, łatwo spływające kule.

Nowatorskim rozwiązaniem antykorozyjnym jest tworzenie tzw. inteligentnych, samonaprawiających się lakierów przygotowanych poprzez mikrokapsułkowanie preparatów złożonych z aktywnych komponentów. Ich rola polega na uwalnianiu w miejscu uszkodzenia substancji czynnych umieszczonych w cząsteczkach lakieru – w konsekwencji powierzchnia zostaje zabezpieczona przed efektami korozji.

Należy pamiętać, że właściwa strategia korozyjna oznacza wzrost bezpieczeństwa, znaczną efektywność użytkowania, lepszy komfort życia, ochronę środowiska i w dłuższej perspektywie również oszczędności.

4.5 Ćwiczenia praktyczne

Ćwiczenie 4.1 — Badanie środowiska korozji metali.

Celem ćwiczenia jest zbadanie działania korozyjnego wybranych środowisk na stal.

Potrzebne materiały:

osiem małych naczyń szklanych, osiem stalowych gwoździ wypolerowanych, blaszka cynkowa, drut miedziany.

Odczynniki chemiczne:

woda destylowana, olej, substancja pochłaniająca wilgoć (np. silica gel), ok. 3-procentowy kwas octowy (10-procentowy ocet rozcieńcz trzykrotnie), ok. 3-procentowy roztwór NaOH (środek do udrażniania rur – pół łyżeczki na pół szklanki wody), ok. 3-procentowy roztwór NaCl (ok. pół łyżeczki soli kuchennej na pół szklanki wody).

Instrukcja wykonania:

naczynia napełnij do połowy odpowiednimi substancjami i umieść w każdej z nich gwóźdź tak, żeby część wystawała ponad roztwór. Jeśli nie dysponujesz wszystkimi odczynnikami wykonaj doświadczenie w dostępnym dla Ciebie zakresie.

1. woda destylowana + gwóźdź;
2. woda destylowana + olej + gwóźdź;
3. powietrze + środek pochłaniający wilgoć + gwóźdź;
4. wodny roztwór octu + gwóźdź;
5. wodny roztwór NaOH + gwóźdź;
6. wodny roztwór soli kuchennej + gwóźdź;
7. wodny roztwór soli kuchennej + gwóźdź owinięty blaszką cynkową;
8. wodny roztwór soli kuchennej + gwóźdź owinięty drutem miedzianym.

Odczekaj 48 godzin i oceń oddziaływanie danego roztworu na powierzchnię stali. ■

Ćwiczenie 4.2 — Badanie skuteczności usuwania rdzy.

Celem ćwiczenia jest zbadanie skuteczności usuwania rdzy z wykorzystaniem sody oczyszczonej, coli oraz mieszanki octu z olejem.

Potrzebne materiały:

soda oczyszczona, cola, ocet, olej, bandaże.

Sposób wykonania:

na wybrany materiał z widoczną korozją (np. rama czy kierownica

roweru) zaaplikuj w trzech wybranych miejscach:

1. papkę zrobioną z sody oczyszczonej zmieszanej z niewielką ilością wody;
2. bandaż nasączony colą;
3. ocet z olejem zmieszany w stosunku 1:1.

Odczekaj 4 godz. i sprawdź efekty działania zastosowanych preparatów, a następnie oceń ich skuteczność. ■

4.6 Podsumowanie

Czynnikami niezbędnymi do tego, aby pojawiła się rdza są woda oraz tlen lub dwa różne metale i elektrolit. Dzięki reakcjom pomiędzy atomami żelaza, cząsteczkami wody i tlenu powstaje brunatny, charakterystyczny, odwarstwiający się osad. W warunkach naturalnych tworzenie rdzy jest procesem powolnym. Na szybkość korozji wpływa obecność innych substancji (elektrolity, jony H^+ oraz OH^-) powodując przyspieszenie lub hamowanie tego procesu. Proces rdzewienia jest nieodwracalny - rocznie zniszczeniu ulega nawet do 25 mln ton stali. Należy pamiętać, że nie tylko żelazo i stopy żelaza ulegają korozji – może ona dotyczyć również niszczenia struktury materiałów niemetalicznych takich jak: beton, drewno, szkło oraz skały. Większość metali pokrywa się powłokami tlenków (aluminium) i innych związków np. węglanami (miedź) czy siarczkami (srebro). Ściśle przylegające powłoki powstałe w wyniku pasywacji dobrze chronią głębsze warstwy metalu przed dalszym niszczeniem w przeciwieństwie do rdzy. Obiekty architektoniczne przeznaczone do użytku publicznego – wiadukty, mosty, tamy, porty czy całe budynki muszą być zaprojektowane i wykonane zgodnie z kryteriami niezawodności i trwałości. Można to zrealizować poprzez właściwy dobór materiałów i technik montażu, ale równie istotna jest znajomość oddziaływania czynników środowiskowych na gotową konstrukcję i jej elementy podczas całego okresu użytkowania.