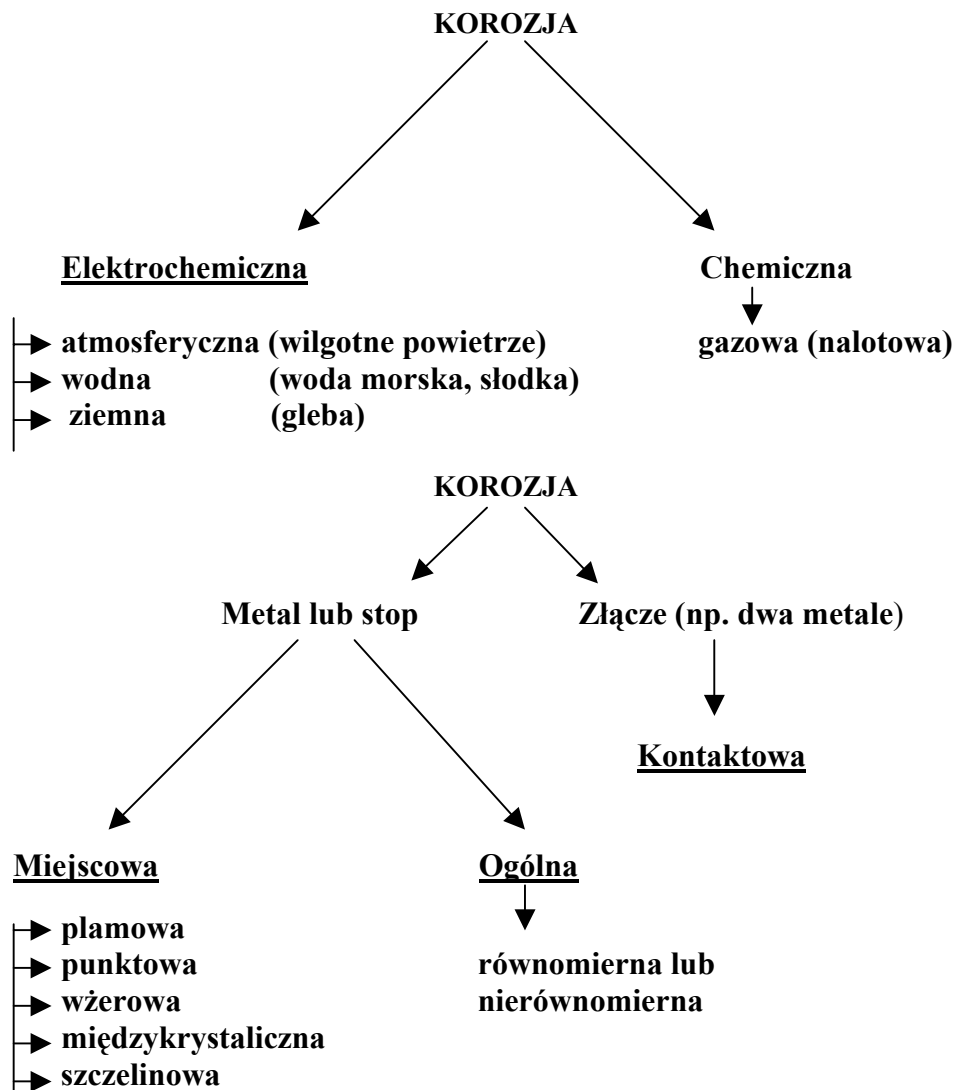


KOROZJA

KOROZJA: Proces niszczenia materiałów spowodowany warunkami zewnętrznymi.

Korozja metali i stopów, korozja materiałów budowlanych (np. betonów), tworzyw sztucznych.



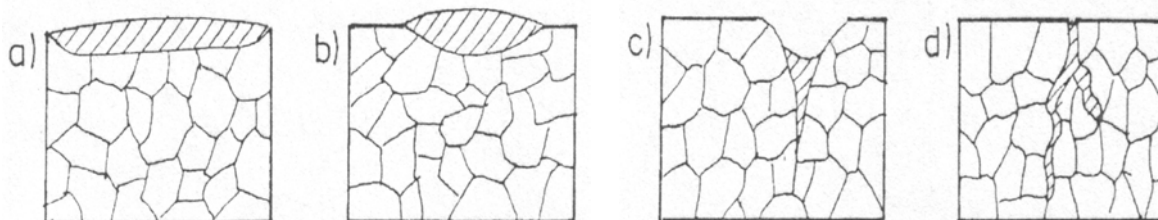
Rysunek 1.: Schematyczne przedstawienie typów korozji na powierzchniach metalowych.

a.: Korozja równomierna

b.: Korozja miejscowa

c.: Korozja wżerowa -pitting

d.: Korozja międzykrystaliczna



KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

Korozja elektrochemiczna: metal lub stop styka się z elektrolitem:

środowisko wodne zawierające elektrolity, np.: NaCl

wilgotne i zanieczyszczone gazy, np.: powietrze + CO₂; SO₂

PRZYCZYNY:

środowisko

zanieczyszczenia w środowisku

ubytki w powłokach ochronnych

niejednorodność (heterogeniczność) materiałów korodujących

obecność depolaryzatorów (jon lub atom zdolny przyłączać elektron)

HETEROGENICZNOŚĆ MATERIAŁÓW:

Nieciągła struktura stopów i metali:

krystaliczna, ziarnista budowa

różnice w stężeniach składników w ziarnach

stałe wtrącenia, np. : węgliki

EFEKT:

granice zetknięcia ziarn różnych faz i/lub wtrąceń mając różne

potencjały elektrodowe w zetknięciu z elektrolitem stają się obszarami

katodowymi lub anodowymi.

granice ziarn mają energię większą niż ich wnętrze stąd stają się

obszarami anodowymi, podczas gdy wnętrze ziarna staje się obszarem

katodowym

DEPOLARYZATORY

POLARYZACJA ELEKTROD:

SPADEK RÓŻNICY POTENCJAŁÓW ELEKTROD W CZASIE
TRWANIA PROCESÓW ELEKTRODOWYCH

POLARYZACJA: JEST TYM WIĘKSZA IM WIĘKSZE NATEŻENIE
PRĄDU, I.

POLARYZACJA STEŻENIOWA: wzrost stężenia elektrolitu w przestrzeni
przy elektrodowej

POLARYZACJA AKTYWACYJNA: zbyt wolny przebieg procesu rozładowania
jonów na elektrodzie, np.:

1. gdy aniony zbyt wolno oddają elektrony anodzie jej potencjał staje się zbyt dodatni
2. gdy kationy zbyt wolno pobierają elektrony z katody je potencjał staje się zbyt ujemny

EFEKT:

Przesunięcie potencjału anody w kierunku bardziej dodatnim

Przesunięcie potencjału katody w kierunku bardziej ujemnym

SEM ogniwa mniejsze niż teoretyczne

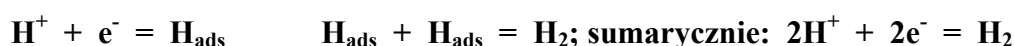
ZJAWISKO POLARYZACJ ELEKTROD KORZYSTNE

DLA HAMOWANIA PRZEBIEGU KOROZJI

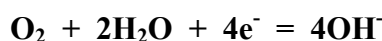
DEPOLARYZACJA: USUWANIE SKUTKÓW POLARYZACJI ELEKTROD

DEPOLARYZATOR: atom lub jon mający zdolność do przyłączania elektronów

DEPOLARYZACJA WODOROWA: redukcja na katodzie jonu wodorowego do
wodoru atomowego i jego rekombinacja:



DEPOLARYZACJA TLENOWA: reakcja na katodzie rozpuszczonego w elektrolicie
tlenu cząsteczkowego do jonów wodorotlenkowych:

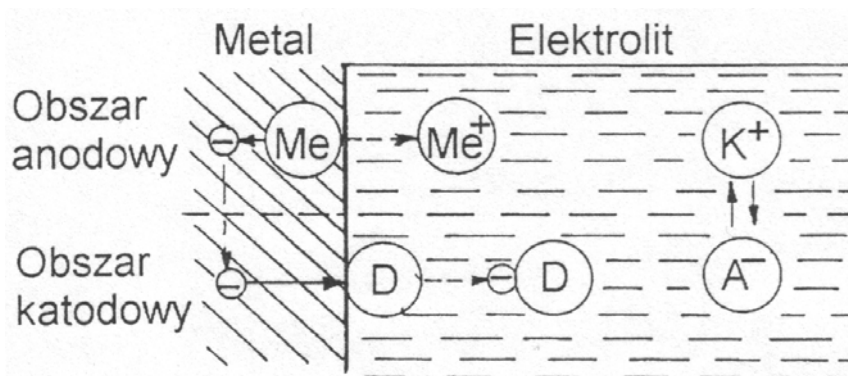


DEPOLARYZACJA NIE KORZYSTNA W PRZYPADKU KOROZJI !!!

KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

MECHANIZM: OGNIWO KOROZYJNE (MIKRO- i MAKROOGNIWO)

KRÓTKOZWARTE OGNIWO GALWANICZNE



Ogólny schemat pracy ogniwa korozyjnego:

- ⊖ - elektrony
- Me - metal w fazie stałej
- D - depolaryzator
- Me⁺ - jon metalu
- K⁺ - kation w elektrolicie
- A⁻ - anion w elektrolicie

PROCES KOROZJI ELEKTROCHEMICZNEJ:

ELEMENTARNY PROCES UTLENIANIA ANODOWEGO

(KOROZJA ZAWSZE W ZACHODZI W OBSZARZE ANODOWYM)

i KATODOWEJ REDUKCJI DEPOLARYZATORA

ANODA: METAL Z OBSZARU ANODOWEGO ODDAJE ELEKTRONY I PRZECHODZI DO ROZTWORU ELEKTROLITU W POSTACI JONÓW (UTLENIANIE), ELEKTRONY MIGRUJĄ W METALU DO OBSZARU KATODOWEGO



KATODA: ELEKTRONY MIGRUJĄCE Z OBSZARU KATODOWEGO

ŁĄCZĄ SIĘ Z DEPOLARYZATOREM (JONEM LUB ATOMEM MAJĄCYM ZDOLNOŚĆ PRZYŁĄCZANIA ELEKTRONÓW (np.: H⁺ LUB O₂) - REDUKCJA

MAKROOGNIWO - korozja kontaktowa

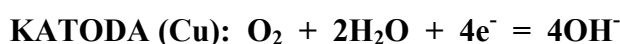
UKŁAD: styk żelazo – cynk pokryty roztworem NaCl plus tlen (rys. A).

MECHANIZM: 1. żelazo jako metal aktywny oddaje elektrony stając się anodą:

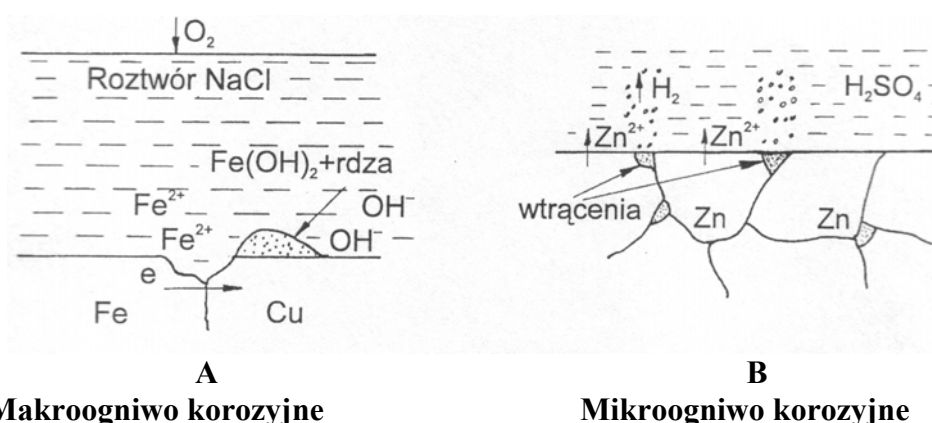
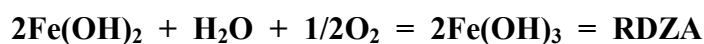


2. jony żelaza samorzutnie przechodzą do roztworu NaCl

3. elektrony migrują przez styk do miedzi (katoda) gdzie na powierzchni redukują tlen obecny w wodzie:



4. jony Fe^{2+} oraz OH^- reagują tworząc trudno rozpuszczalny wodorotlenek żelaza (II), który następnie utlenia się:



A
Makroogniwo korozyjne

B
Mikroogniwo korozyjne

MIKROOGNIWO

UKŁAD: granica faz cynk - wtrącenie w środowisku kwaśnym (rys. B).

MECHANIZM: 1. cynk oddaje elektrony stając się anodą:



2. jony żelaza samorzutnie przechodzą do roztworu NaCl

3. elektrony migrują przez styk do wtrąceń (katoda) gdzie na reagują z jonami wodorowymi H^+ :

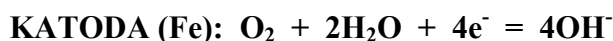


STEŻENIOWE MIKROGNIWA KOOZYJNE

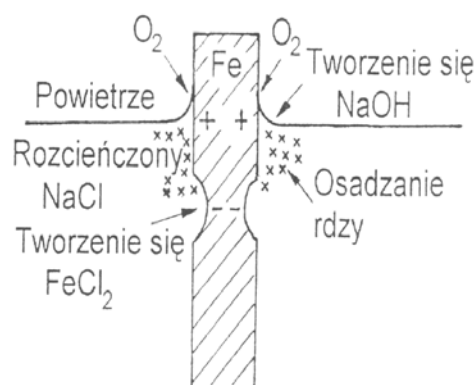
UKŁAD I: stal pokryta kroplami wody, tlen rozpuszczony w wodzie (rys. A)

MECHANIZM: wewnątrz kropli jest mniej napowietrzane niż jej obrzeże (zawiera więcej tlenu) i staje się anodą, jej obrzeże zaś katodą (elektrodą tlenową).

Proces tworzenia rdzy przebiega analogicznie jak w przypadku makrogniwa kontaktowego Fe – Cu:



A



B

UKŁAD II: stal zanurzona częściowo w wodzie morskiej (rys. B)

MECHANIZM: stal na granicy powietrze woda, poniżej lustra wody staje się anodą, zaś powyżej lustra jest bardziej napowietrzana i tam tworzą się obszary katodowe.

Mechanizm tworzenia rdzy jest analogiczny do układu I, z tym, że dodatkowo powstają: chlorek żelaza (II) i NaOH

OCENA SZYBKOŚĆ KOROZJI

I. JEDNOSTKA UBYTKU MASY - V_c

V_c – ubytek jednego grama metalu na metr kwadratowy powierzchni na dobę.

Średnią szybkość korozji V_c oblicza się ze wzoru:

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

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

S - powierzchnia próbki, [m^2]

t - czas trwania próby korozyjnej, [doba]

II. JEDNOSTKA SZYBKOŚCI PRZECIETNEGO ZUŻYCIA PRZEKROJU - V_p

V_p – zmniejszenie wymiaru poprzecznego próbki o 1mm w ciągu roku.

Średnią szybkość korozji V_p oblicza się ze wzoru:

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

d - gęstość materiału, [g/cm^3]

Jednostka V_p jest podstawą skali odporności metali na korozję równomierną.

GRUPA	ŚREDNIA SZYBKOŚĆ KOROZJI V_p , [mm/rok]	ODPORNOŚĆ MATERIAŁU
I	0.001	całkowicie odporny
II	0.001 - 0.01	bardzo odporny
III	0.01 - 0.1	odporny
IV	0.01 - 1.0	mniejsza odporność
V	1.0 - 10.0	mało odporny
VI	>10.0	nieodporny

III. JEDNOSTKA PROCENTOWA SZYBKOŚCI KOROZJI - V_t

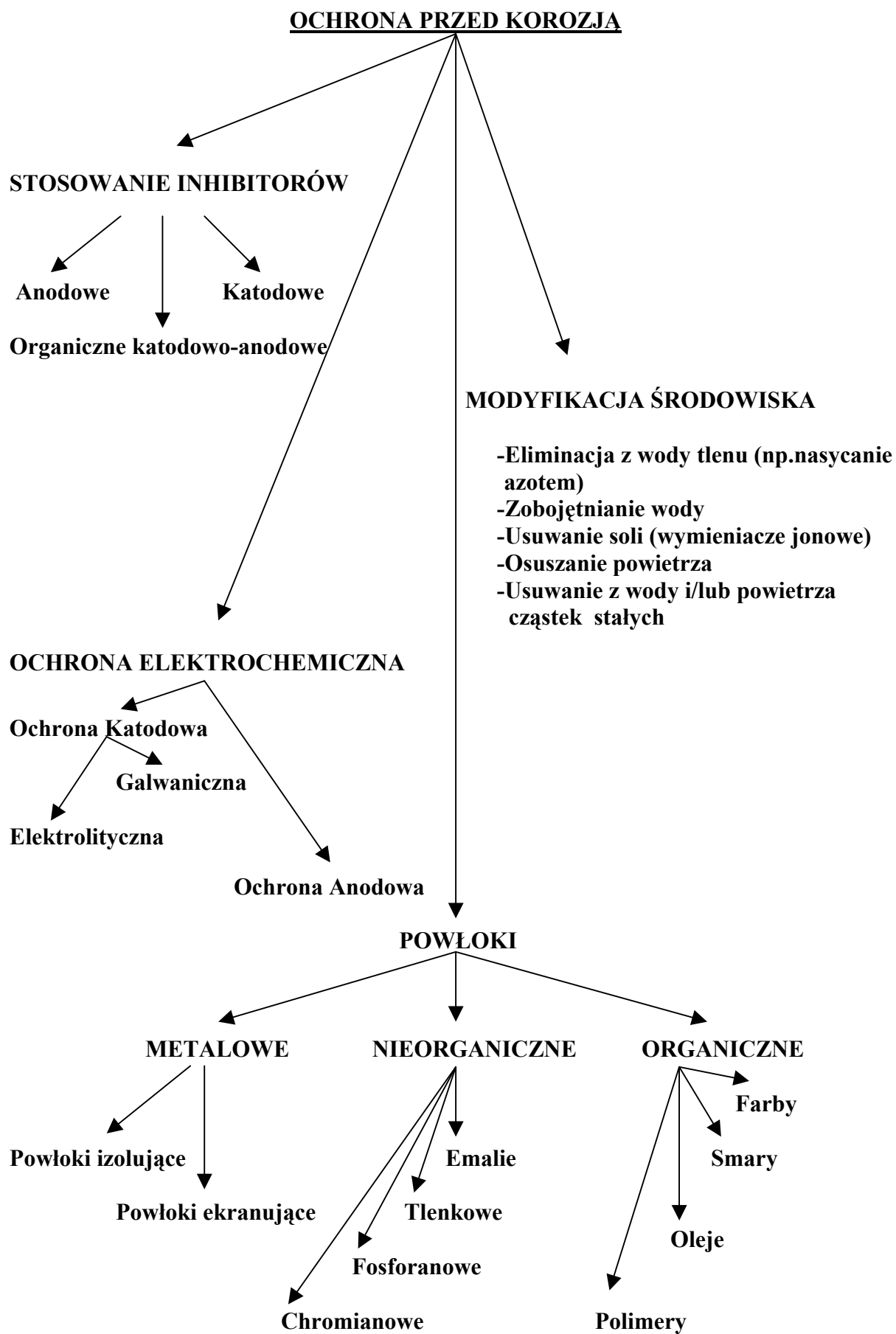
Średnią szybkość korozji miejscowej V_t w oblicza się procentach:

$$V_t = \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot t} \cdot 100 \quad [\%]$$

W_0 - wartość badanej własności fizycznej przed próbą

W - wartość badanej własności fizycznej po próbie

t - czas trwania próby



OCHRONA ELEKTROCHEMICZNA

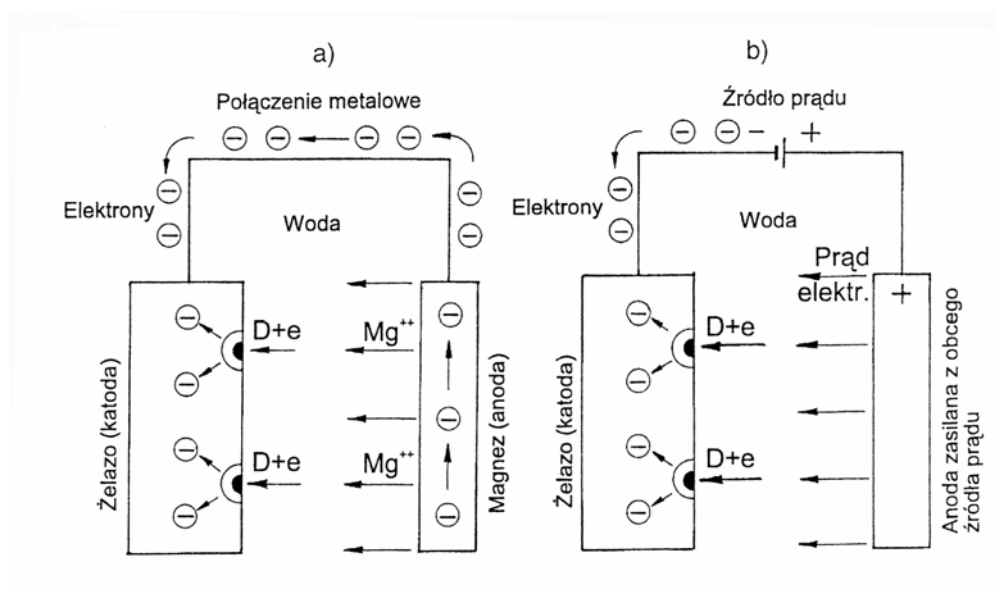
ZASADA: Przesunięcie potencjału elektrodowego chronionego metalu do zakresu pasywnego.

OCHRONA KATODOWA: metal chroniony jest katodą -
potencjał metalu jest przesunięty w kierunku ujemnych wartości – ograniczone utlenianie.

Galwaniczna ochrona katodowa: chroniony metal jest pokrywany lub łączony z metalem o niższym potencjale standardowym (mniej szlachetnym) – protektorem stanowiącym anodę ogniwa zwartego. Rys. 2 a.

W przypadku żelaza stosuje się Mg, Zn, Al.
Metale te przechodzą do roztworu (woda gruntowa, morska) i są co pewien czas wymieniane.

Elektrolityczna ochrona katodowa: chroniony metal jest katodą ogniwa zasilanego z zewnętrznego źródła prądu. Rys. 2. b.
Anoda w takich przypadkach nie ulega roztwarzaniu. Materiał anody: C, Ni, Pb.



Rys. 2. Zasada ochrony katodowej za pomocą: a) protektora i b) prądu zewnętrznego

Ochrona anodowa: Wytworzenie trwałej warstewki tlenku lub soli na powierzchni chronionego metalu. Pasywacja chronionego metalu.

Otrzymywanie warstw pasywacyjnych:

- I anodowa polaryzacja elektrolityczna
- II reakcje chemiczne.

POWŁOKI

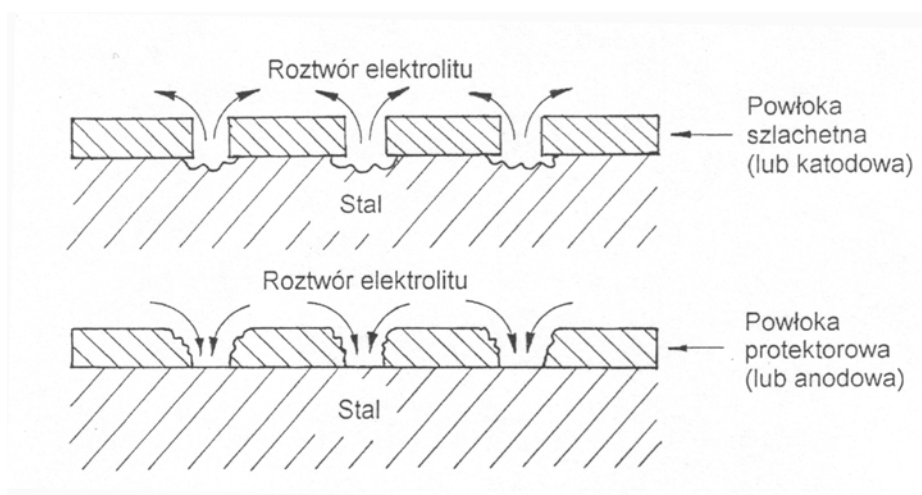
POWŁOKI METALOWE : Pokrywanie chronionego metalu warstwą metalu bardziej lub mniej szlachetnego.

Powłoki izolujące (katodowe): powłoki z metalu bardziej szlachetnego - metalu o wyższym niż metal chroniony potencjale standardowym.

Dla stali- powłoki z Cu, Ni, Cr

Powłoki ekranujące (anodowe): powłoki z metalu mniej szlachetnego. Dla stali cynkowanie.

UWAGA: Skuteczność ochrony ściśle zależy od jakości powłoki (Rys. 3.)



Rys. 3. Mechanizm powstawania mikro-ogniw po uszkodzeniu powłok metalowych.

WYTWARZANIE POWŁOK METALOWYCH: 1. pokrywanie ogniowe
2. pokrywanie elektrolityczne
3. metalizacja natryskowa

POWŁOKI NIEORGANICZNE

Emalie szkliste: duża odporność na alkalia, kwasy, ścieranie, temperaturę wady: duża kruchość

Powłoki tlenkowe: anodowanie Al.
czernienie (oksydowanie) stali.

Powłoki fosforanowe: otrzymywanie na powierzchni stali i/lub metali nieżelaznych z kąpeli zawierających związki fosforu ściśle przylegających warstw nierozpuszczalnych fosforanów.

POWŁOKI ORGANICZNE

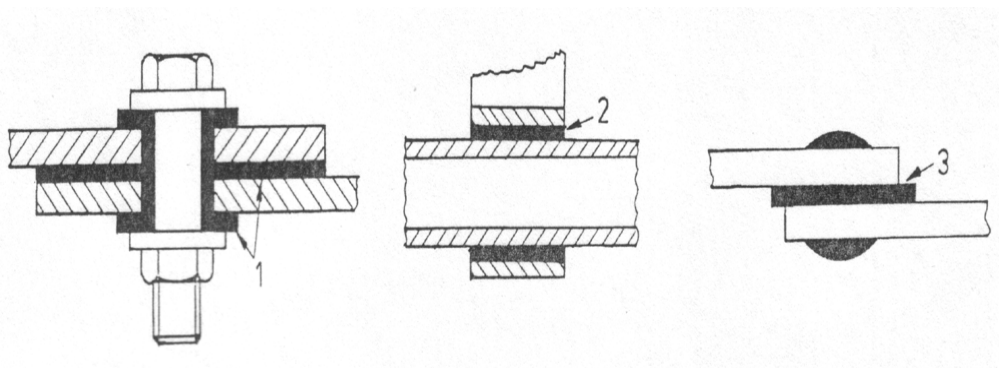
Nanoszenie warstw polimerów, lakierów, olei i smarów

OCHRONA PRZED KOROZJĄ

UWAGI KOŃCOWE

OGRANICZANIE KOROZJI KONTAKTOWEJ NA ETAPIE PROJEKTOWANIA

1. STOSOWANIE MATERIAŁÓW IZOLACYJNYCH (RYS.)



Stosowanie izolacji przy połączeniach różnych gatunków metali:

1. wkładka izolacyjna i tuleja, 2. tuleja izolacyjna, 3. wkładka izolacyjna

2. STOSOWANIE MATERIAŁÓW BARDZIEJ SZLACHETNYCH DLA ZŁĄCZY

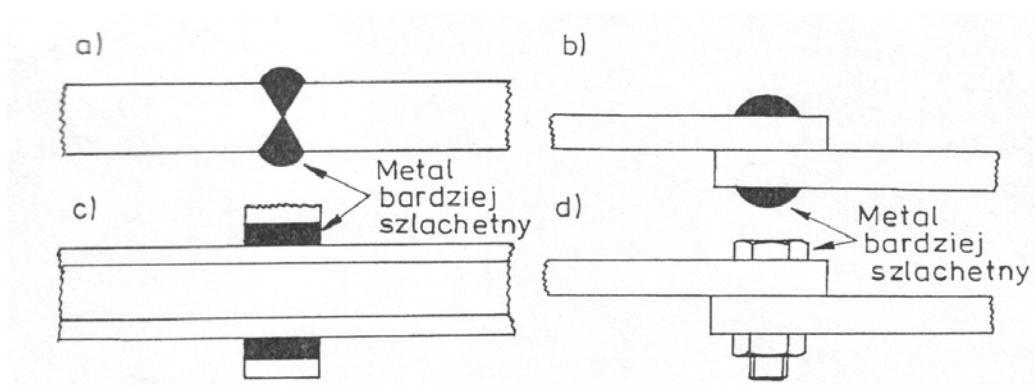
W PRZYPADKU:

SPAWANIA

NITOWANIA

LUTOWANIA

SKRĘCANIA



Przykłady połączeń różnych gatunków metali:

a. złącze spawane; b. złącze nitowane; c. złącze lutowane; d. złącze skręcane

Przy opracowaniu wykorzystano:

A. PIOTROWSKI, M. KLIMEK: Ćwiczenia z chemii dla mechaników, AGH, 1987

K.M. PAZDRO: Chemia dla kandydatów na wyższe uczelnie, PWN 1983

G. KORTUM: Elektrochemia, PWN, 1966

KOROZJA, praca pod reakcją L.L. Shreira, WN-T, 1966

S. GLASTONE: Podstawy elektrochemii, PWN, 1956

ĆWICZENIA LABORATORYJNE Z CHEMII Z ELEMENRTAMI TEORII I

OBLICZEŃ DLA MECHANIKÓW, Praca zbiorowa, pod redakcją K. Moskwy, AGH, 1997.