

SYSTEMATYKA PROCESÓW KOROZYJNYCH

DEFINICJA PROCESU KOROZJI

Korozja – niszczenie materiału pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania otaczającego środowiska.

Korozji ulegają z różną prędkością i w różny sposób wszystkie tworzywa oraz materiały stosowane w technice i praktyce codziennej począwszy od metali, poprzez betony, żelbety, ceramikę, drewno do tworzyw plastikowych włącznie.

ZNACZENIE EKONOMICZNE

- Korozji ulega od 1/4 do 1/3 produkcji żelaza rocznie
- Straty powodowane przez korozję w krajach gospodarczo rozwiniętych szacowane są na 3-5% PKB
- Już w 1949 roku roczne koszty spowodowane korozją w Stanach Zjednoczonych oszacowano na 5,5 miliardów dolarów.

Rodzaje korozji

```
graph TD; A[Rodzaje korozji] --> B[zależnie od mechanizmu]; A --> C[zależnie od środowiska];
```

zależnie od mechanizmu

- elektrochemiczna
- chemiczna

zależnie od środowiska

- korozja wodna
- korozja atmosferyczna
- korozja wysokotemperaturowa

CZYNNIKI KOROZYJNE

Czynniki wpływające na korozję

```
graph TD; A[Czynniki wpływające na korozję] --> B[wewnętrzne]; A --> C[zewnętrzne];
```

wewnętrzne

- rodzaj metalu
- skład chemiczny
- struktura
- stan powierzchni
- obróbka cieplna
- obróbka mechaniczna
- naprężenia własne

zewnętrzne

- rodzaj środowiska
- skład środowiska
- temperatura
- ciśnienie atmosferyczne
- polaryzacja zewnętrzna

FORMY KOROZJI

- korozja ogólna
- korozja galwaniczna
- korozja szczelinowa
- korozja wżerowa
- korozja międzykrystaliczna
- korozja selektywna
- korozja naprężeniowa
- korozja zmęczeniowa
- korozja – erozja

KOROZJA OGÓLNA

Zachodzi na całej powierzchni metalu. Może zachodzić z jednakową szybkością na całej powierzchni lub niejednakową szybkością na poszczególnych powierzchniach metalu.



KOROZJA GALWANICZNA

Zachodzi skutek pracy ogniwa korozyjnego powstałego w wyniku kontaktu elektrycznego między dwoma lub kilkoma metalami w środowisku elektrolitycznym – roztwarzaniu ulega materiał o niższym potencjale (anoda).



KOROZJA GALWANICZNA, c.d.

Korozja anody w ogniwie galwanicznym:

- zależy od wielkości różnicy potencjałów między elektrodami;
- najintensywniej rozwija się w pobliżu miejsca styku elektrod;
- im większą przewodność wykazuje elektrolit tym większy jest zasięg odcinka korodującego materiału w pobliżu miejsca styku;
- ubytek korozyjny silnie zależy od stosunku powierzchni materiałów tworzących ogniwo.

KOROZJA SZCZELINOWA

Zachodzi w szczelinach, szparach i innych odsłoniętych miejscach na powierzchni metalu, które wypełnione są małymi objętościami nieruchomego elektrolitu:

- podobna do korozji wżerowej;
- niskie stężenie tlenu – obszar anodowy;
- wysokie stężenie tlenu – obszar katodowy;
- najczęściej występuje przy połączeniach śrubowych i kołnierzowych, pod osadami, kurzem itp.



KOROZJA WŻEROWA

Jest jedną z postaci korozji lokalnej. Zachodzi w pewnych miejscach na powierzchni metalu. Korozja wżerowa ma miejsce głównie w obojętnych i kwaśnych roztworach zawierających chlorki lub inne halogenki. Miejscami inicjacji korozji wżerowej mogą być wtrącenia niemetaliczne, mikroszczeliny powstające podczas obróbki mechanicznej.

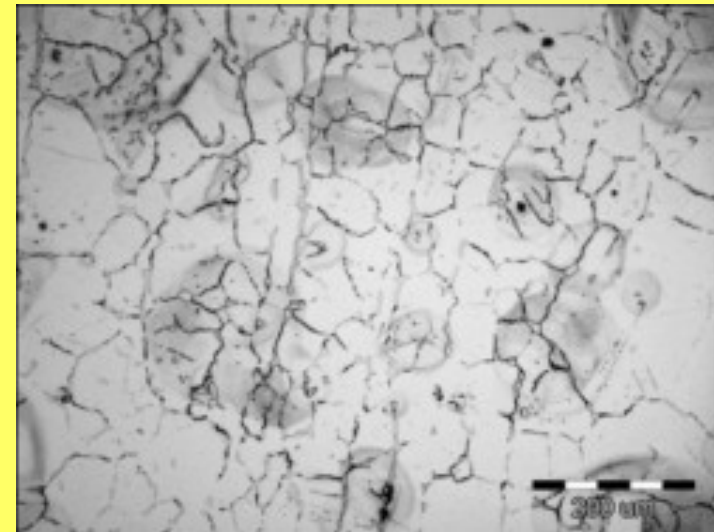


KOROZJA MIĘDZYKRystaliczna

Zachodzi wzdłuż granic ziarn metalu lub stopu. Tworzące się wewnętrzne ogniwa powodują roztwarzanie granic ziarn i pogorszenie właściwości mechanicznych metalu przy prawie niewidocznej zmianie wyglądu zewnętrznego.

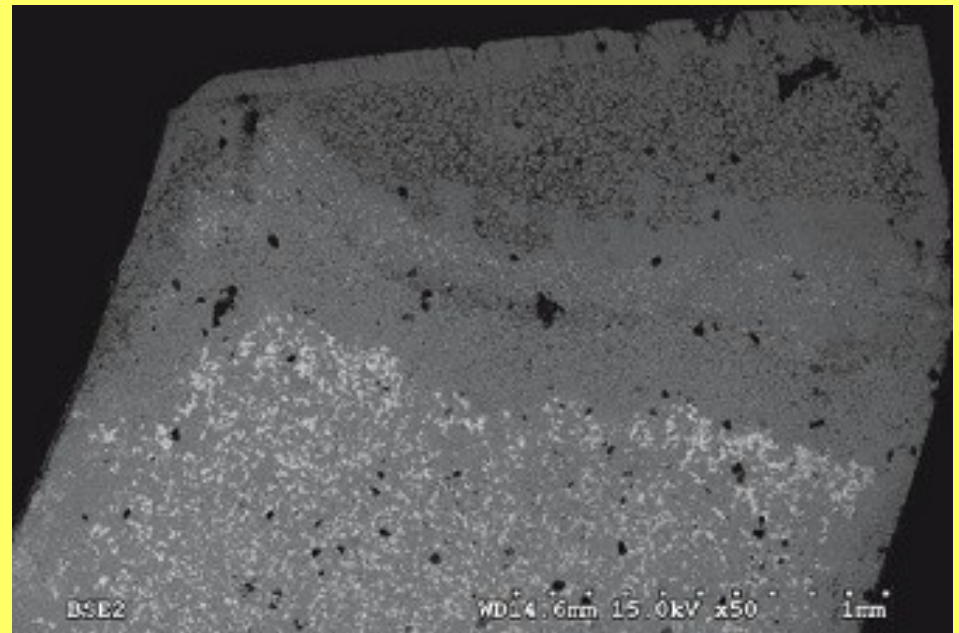
Zapobieganie:

- użycie stali stopowych o niskiej zawartości węgla;
- użycie stali stabilizowanych, zawierających pierwiastki łatwo tworzące węgliki (Nb lub Ti) w celu związania węgla;
- dla istniejących konstrukcji, obróbka cieplna w celu wyrównania stężenia chromu w stali.



KOROZJA SELEKTYWNA

Zachodzi w żeliwach szarych, mosiądzach, brązach aluminiowych oraz w niektórych innych stopach wielofazowych. Polega na rozтворzeniu jednego ze składników strukturalnych stopu powodując osłabienie właściwości mechanicznych bez widocznej zmiany kształtu.



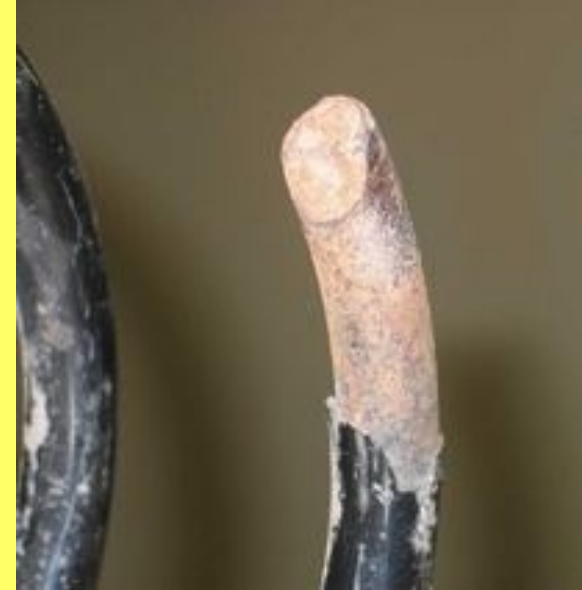
KOROZJA NAPRĘŻENIOWA

Jest wynikiem współdziałania statycznych naprężeń rozciągających i środowiska korozyjnego.



KOROZJA ZMĘCZENIOWA

Jest wynikiem współdziałania zmiennych naprężeń mechanicznych i środowiska korozyjnego.



KOROZJA – EROZJA

Jest wynikiem jednoczesnego oddziaływania mechanicznego i korozyjnego.

KOROZJA METALI W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH

- korozja metali w ziemi;
- korozja metali w wodach;
- korozja atmosferyczna metali;
- korozja gazowa metali.

KOROZJA METALI W ZIEMI

Czynniki wpływające na agresywność gleby:

- struktura i wilgotność gleby
- stopień natlenienia
- zawartość związków chemicznych
- kwasowość
- przewodnictwo elektrolityczne
- obecność mikroorganizmów

KOROZJA METALI W ZIEMI

- struktura i wilgotność gleby

Gleby:

- lekkie (piaszczyste) – duże pory, łatwo przepuszczają wodę i gazy, łatwy dostęp tlenu do zakopanych konstrukcji;
- ciężkie (gliniaste) – cienkie kapilarne pory, długo utrzymują wilgoć, utrudniony dostęp tlenu do zakopanej konstrukcji.

Wilgotność:

- maksymalna wartość korozji (wilgotność krytyczna):
 - gleby gliniaste 12-25%;
 - gleby piaszczyste 10-20%;
- dalszy wzrost wilgotności powoduje zmniejszenie dopływu tlenu.

KOROZJA METALI W ZIEMI

- stopień natlenienia

Dopływ tlenu (do podziemnej konstrukcji):

- z atmosfery (dyfuzja);
- z wód:
 - deszczowych;
 - powierzchniowych;
 - gruntowych.

Szybkość dopływu tlenu do konstrukcji podziemnej zależy od rodzaju gleby i zawilgocenia.

KOROZJA METALI W ZIEMI

- zawartość związków chemicznych

Gleby zawierają różnego rodzaju substancje: chlorki, siarczany, węglany, wodorowęglany, azotany, azotyny, kwasy organiczne, siarkowodór, dwutlenek węgla:

• SO₄²⁻ :	mg/kg (<i>gruntu</i>)	agresywność	BN-852320-01
	<200	mała	
	200-1000	średnia	
	>1000	duża	
• Cl⁻ :	mg/kg (<i>gruntu</i>)	agresywność	
	<100	mała	
	100-200	średnia	
	>200	duża	

KOROZJA METALI W ZIEMI

- kwasowość

Większość gleb wykazuje odczyn obojętny lub zbliżony do obojętnego (pH 5-8):

- obecność kwasu węglowego oraz kwasów organicznych zmienia odczyn na kwaśny (pH 3-4) – możliwa depolaryzacja wodorowa;
- obecność wapna, węglanów sodu i potasu zmienia odczyn na zasadowy (pH 10-12).

pH:

7-7,9

6-6,9

5-5,9

<5 i >8

agresywność

niska

średnia

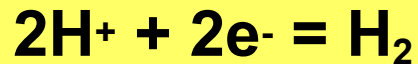
wysoka

bardzo wysoka

PN-91/B-10703

DEPOLARYZACJA WODOROWA

Polega na redukcji jonu wodorowego do wodoru gazowego wg reakcji:



Reakcja ta zachodzi łatwo w środowiskach kwaśnych, a znacznie wolniej w środowiskach obojętnych i alkalicznych.

DEPOLARYZACJA TLENOWA

Polega na reakcji tlenu cząsteczkowego, rozpuszczonego w elektrolicie do jonu wodorotlenkowego w/g reakcji:



Reakcja ta przebiega w roztworach obojętnych i alkalicznych, przy swobodnym dostępie powietrza.

KOROZJA METALI W ZIEMI

- przewodnictwo elektrolityczne

Duża zawartość rozpuszczonych związków chemicznych oraz duża wilgotność powodują wzrost przewodnictwa.

KOROZJA METALI W WODACH NATURALNYCH

Wody naturalne:

- rzeki
- jeziora
- sztuczne zbiorniki wodne
- wody podziemne

Korozja w wodach naturalnych w większości przypadków zachodzi z depolaryzacją tlenową, czyli szybkość korozji zależy będzie od szybkości transportu tlenu do powierzchni reakcyjnej.

KOROZJA METALI W WODACH NATURALNYCH

Dwutlenek węgla w wodzie słodkiej:

- CO₂ rozpuszczony w wodzie naturalnej powoduje obniżenie pH i zwiększenie agresywność korozyjnej wody
- nadmiar CO₂ uniemożliwia tworzenie się warstewek ochronnych węglanu wapniowego i może powodować rozpuszczenie się już istniejących
- wzrost temperatury wody i ilości rozpuszczonych soli powodują obniżenie się rozpuszczalności CO₂

KOROZJA METALI W WODACH MORSKICH

Woda morska jest to roztwór wielu soli (chlorki, siarczany, węglany, itp.). Występują w niej zanieczyszczenia organiczne, rozpuszczone gazy oraz ślady niemal wszystkich pierwiastków. Średnie zasolenie wód oceanicznych wynosi około 3,5% (Bałtyk 1%).

Czynniki wpływające na zasolenie wód morskich:

- intensywność parowania;
- wielkość dopływu słodkich wód rzecznych.

Różnice w natlenieniu i temperaturze pomiędzy warstwami powierzchniowymi wody, a warstwami głębszymi sprzyjają powstawaniu ogniw korozyjnych.

KOROZJA ATMOSFERYCZNA METALI

sucha – przebiega przy całkowitej nieobecności wilgoci na powierzchni metalu – mechanizm podobny do korozji chemicznej, w wyniku wzajemnego oddziaływania chemicznego składników powietrza z powierzchnią metalu tworzy się warstewka produktów korozji (proces powolny, z czasem ustaje)

wilgotna – przebiega przy wilgotności względnej powietrza poniżej 100%, na powierzchni metalu cienka, niewidoczna warstewka elektrolitu (mechanizm elektrochemiczny, depolaryzacja tlenowa)

mokra – przebiega przy wilgotności względnej powietrza równej 100%, na powierzchni metalu widoczna skondensowana para wodna w postaci kropeł (mechanizm elektrochemiczny, depolaryzacja tlenowa)

KOROZJA ATMOSFERYCZNA METALI

- klimat

umiarkowany –

średnia maksymalna temperatura poniżej 40°C

średnia minimalna temperatura powyżej - 40°C

tropikalno-wilgotny –

wysoka temperatura i wilgotność względna

tropikalno-suchy –

wysoka temperatura i niska wilgotność względna

morski –

obszar mórz i oceanów

polarny –

niewielka ilość opadów, temperatury od -70°C do 6°C

KOROZJA ATMOSFERYCZNA METALI

- rodzaj atmosfery

przemysłowa –

okolice zakładów przemysłowych (wysokie zapylenie, wysokie stężenie SO₂) – wysoka korozyjność

miejska –

zanieczyszczenia jak w atmosferze przemysłowej, lecz o mniejszym stężeniu, zależnym od pory roku i dnia

wiejska –

nieznaczne zanieczyszczenia w pobliżu zabudowań gospodarskich – niewielka korozyjność

morska –

duża wilgotność i zawartość chlorków – wysoka korozyjność

kopalniana –

możliwa duża wilgotność i podwyższona temperatura, wyższe stężenie gazów agresywnych – wysoka korozyjność

KOROZJA BETONU

Beton jest tworzywem sztucznym uzyskiwanym przez związanie kruszywa za pomocą zaczynu cementowego (piasek, spoiwo, woda) nazywanego po stwardnieniu kamieniem cementowym. Jako materiał budowlany, beton podlega korozji, co związane jest z jego ekspozycją na warunki atmosferyczne.



KOROZJA BETONU ługująca

Wywołana jest przez bardzo miękką wodę, która zawiera mało soli rozpuszczalnych. Korozja następuje w skutek rozpuszczania i wyługowywania wodorotlenku wapnia (CaCO_3). Największą wrażliwość na tego typu niszczenie wykazuje beton w pierwszym okresie po wykonaniu, kiedy jeszcze CaCO_3 występuje w słabo wykrystalizowanej postaci.

KOROZJA BETONU

kwasowa

Wywołana jest przez wody o kwaśnym odczynie. Niebezpieczne dla betonu wody posiadają $\text{pH} < 4,0$ oraz zawierają sole bardzo silnych kwasów. Agresywne działanie kwaśnych wód polega na eliminowaniu CaCO_3 , a następnie po jego zmniejszeniu lub usunięciu, rozkładu uwodnionych krzemianów i glinianów. Kwaśne wody mogą atakować spoiwo, kruszywo jak i stal w żelbecie.

KOROZJA BETONU węglanowa

Wywołana jest obecnością w powietrzu i w wodzie agresywnego CO_2 występującego w nadmiarze względem ilości koniecznej do utworzenia węglowodanu wapnia i utrzymania go w roztworze. Wolny CO_2 może inicjować reakcje destrukcyjne wielu składników stwardniałego zaczynu.

KOROZJA BETONU siarczanowa

Jest najpopularniejszym i najgroźniejszym typem korozji betonu. Polega na tworzeniu się w porach betonu trudno rozpuszczalnych soli, które charakteryzują się znacznym zwiększeniem objętości prowadzącym do koncentracji naprężeń, a z czasem do zniszczenia betonu. W wyniku działania kwasów siarczanowych tworzy się gips.

KOROZJA BETONU chlorkowa

Występuje jako reakcja na działanie wody morskiej, wód kopalnianych oraz środków odladzających. W wyniku takich działań powstają ekspansywne sole podwójne powodujące liczne destrukcyjne procesy w strukturze betonu.

KONIEC