

# Materiałoznawstwo i korozja

## Metale i korozja: korozja, cz. 1

Dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. PW

Dr inż. Marta Kasprzyk

## Szereg elektrochemiczny

(standardowe potencjały półogniw vs SHE)

|                                     |          |                                     |          |
|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|
| $\text{Li}^+/\text{Li}$             | -3,045 V | $\text{AgCl}/\text{Ag}$             | +0,222 V |
| $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$          | -2,864 V | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}$ | +0,268 V |
| $\text{Na}^+/\text{Na}$             | -2,711 V | $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$          | +0,338 V |
| $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$          | -2,370 V | $\text{I}_2/2\text{I}^-$            | +0,536 V |
| $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$          | -1,700 V | $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$  | +0,558 V |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ | -0,932 V | $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$     | +0,771 V |
| $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$          | -0,763 V | $\text{Ag}^+/\text{Ag}$             | +0,799 V |
| $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$          | -0,744 V | $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$          | +0,963 V |
| $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$          | -0,441 V | $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$           | +1,358 V |
| $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$          | -0,234 V | $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$          | +1,498 V |
| $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$          | -0,126 V | $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$     | +1,531 V |
| $\text{H}^+/\text{H}_2$             | 0,000 V  | $\text{F}_2/\text{F}^-$             | +2,866 V |

2

## Korozja

- Korozja** to ogólna nazwa procesów chemicznych i/lub elektrochemicznych niszczących materiały (zwykle metale) w wyniku styczności z otaczającym środowiskiem (a więc samorzutnie).
- Wynika z kontaktu z wilgotnym powietrzem, wodą (zwłaszcza słoną), wilgotną glebą lub niektórymi mikroorganizmami. Możliwa jest także korozja wynikająca z kontaktu z niektórymi gazami (zwłaszcza wilgotnymi) lub wynikająca z wysokich temperatur (zwłaszcza często zmieniających się).

3

## Korozja

- Korozja najczęściej wynika z procesu, w którym metal (np. żelazo) w kontakcie z wodą tworzy półogniwo ( $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ ) i rozpoczyna się roztworzenie – w wodzie znajdują się zawsze jony  $\text{H}_3\text{O}^+$  tworzące w tym momencie półogniwo  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$
- Wszystkie metale o potencjale standardowym półogniwa poniżej 0 V vs SHE będą się roztworzały w wodzie. Im bardziej kwaśna (i/lub zawierająca np. chlorki, fluorki) tym szybciej.
- Korozja może też przebiegać w zasadowych środowiskach (reagując z tlenem  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ ).

4

## Przebieg korozji

Korozja może jednak przebiegać na kilka sposobów: jony metalu które zostały już utworzone na powierzchni metalu mogą odpłynąć (oddyfundować) poza obszar powierzchni, mogą też przereagować z dostępnymi jonami, np. z jonem  $\text{OH}^-$ , tworząc wodorotlenki lub tlenki; także z siarczkami, siarczanami, chlorkami, itd. Rdza jest przykładem właśnie takiego zachowania metalu.

5

## Przebieg korozji

Inaczej zachowują się takie metale jak aluminium, miedź, czy nikiel, które również reagują z wodą lub powietrzem, ale produkt reakcji (tlenki) osadza się szczelną i jednolitą warstwą na powierzchni metalu i nie są przepuszczalne dla tlenu lub wody. Takie zachowanie nazywamy **pasywacją** metalu i powoduje, że w praktyce taki metal nie koroduje dalej (poza utworzeniem warstewki pasywnej na powierzchni i dopóki nie zostaną wprowadzone inne czynniki korozji poza wodą).

6

## Przebieg korozji

- Popularnym przykładem korozji wynikającej z chlorków jest woda królewska rozpuszczająca złoto – kwas solny dostarcza chlorków a kwas azotowy środowisko kwaśne i utleniające. Tworzące się chlorki złota są rozpuszczalne w wodzie i stąd złoto się rozpuszcza (w wodzie tworzące się wodorotlenki i tlenki tworzą normalnie warstwę pasywną).
- Innym przykładem jest patyna – miedź normalnie pasywuje, ale w obecności siarczanów (kwaśne deszcze) tworzy skomplikowane sole zawierające siarkę, które osadzają się na powierzchni i są przepuszczalne dla kolejnych jonów i wody.

7

## Rodzaje korozji

Następcami korozji jest nie tylko rozpuszczanie czy przemiana metalu w sole, ale też dalsze tego konsekwencje:

- Słabsza konstrukcja (kruchość soli);
- Zmiana objętości i w związku z tym zmiana naprężeń lub pękanie/odwarstwianie pokryć na powierzchni metalu.

8

## Rodzaje korozji

- korozja równomierna;
- korozja wżerowa;
- korozja szczelinowa;
- korozyjne pękanie (korozja naprężeniowa);
- korozja międzykrystaliczna;
- korozja selektywna;
- korozja zmęczeniowa;
- korozja wodorowa.

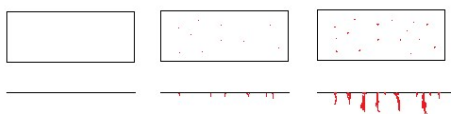
## Korozja równomierna

Przebiega równomiernie na całej powierzchni. Zakłada się tutaj jej równomierność a pomija niewielkie niejednorodności powierzchni. Ten typ korozji jest spotykany w środowisku kwaśnym, gdzie powstawanie warstw ochronnych tlenków (bądź wodorotlenków) na powierzchni metalu jest znacząco utrudnione.

## Korozja wżerowa

Korozja wżerowa jest jedną z niezwykle istotnych i niebezpiecznych typów korozji.

Powierzchnia metalu tylko na pozór wygląda dobrze, jednak wewnątrz metalu postęp korozji może być znaczący, co istotnie wpływa m.in. na wytrzymałość materiału.



## Korozja wżerowa – c.d.

W przypadku tej korozji niezwykle trudno jest określić stan metalu - jak długo może być wykorzystany zanim np. produkty korozji będą widoczne po drugiej stronie płyty metalowej? Jest to niezwykle istotne w przypadku układów, gdzie metal stanowi o szczelności np. reaktorów, statków, itp. Ulegają jej wszystkie typy metali użytkowych (stal zwykła, chromowa, glin, tytan i ich stopy). Wynika ona ze struktury metalu/stopu i/lub przetwórstwa, ew. wykończenia powierzchniowego. Zwłaszcza jeśli warstwa ochronna została naruszona lub jej nie było.

## Korozja szczelinowa

Pojawia się wszędzie tam, gdzie dostęp tlenu jest utrudniony. Najczęściej występuje w miejscach łączenia elementów ze sobą: spoiwa, śruby, podkładki, wkręty. Może również wystąpić pod powłokami metalicznymi, powłokami z tworzyw sztucznych, czy pod powłokami malarskimi (powszechnie spotykana). Zwłaszcza nieszczelne pokrycia metalu (pokrycia zwykle mają zabezpieczać przed korozją) mogą powodować korozję szczelinową.

## Korozja szczelinowa c.d.

Niekiedy naniesione na powierzchnię zanieczyszczenia w postaci piasku, produktów korozji, czy innych ciał stałych mogą prowadzić do tego typu korozji.

Nierównomierny dostęp tlenu powoduje korozję metalu w szczelinie (metal roztwarza się). Produkty korozji pojawiają się na powierzchni u wylotu szczeliny, gdzie dostęp tlenu jest już możliwy. Stąd środowisko cieczy w szczelinie ulega zakwaszeniu.

## Korozja szczelinowa – szczególny przypadek

Szczególnym przypadkiem korozji szczelinowej jest tzw. korozja nitkowa.

Może się tworzyć w wyniku miejscowego uszkodzenia powłoki malarskiej na stali, aluminium, czy magnezie.



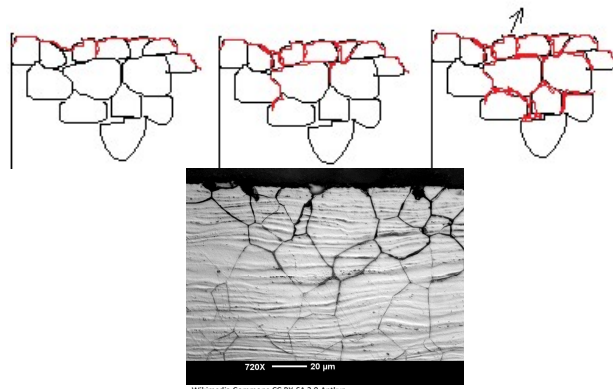
## Korozyjne pękanie

Jest obserwowane wtedy, gdy na metal działają dwa czynniki: stałe naprężenie (zwykle rozciągające) oraz czynniki korozyjne. Wówczas metal zaczyna pękać w miejscu o największym naprężeniu. Naprężenia mogą wynikać nie tylko z obecnego obciążenia, ale np. z naprężeń wewnętrznych wynikających z wcześniejszej obróbki metalu.

## Korozja międzykrystaliczna

Podlegają jej materiały (szczególnie stopy), które zawierają ziarna różnych metali. Na granicy ziaren pojawiają się obszary, w których jest wyraźnie inny skład chemiczny niż wewnątrz ziaren. Środowisko korozyjne atakuje szczególnie ten obszar stopu, powodując jego zniszczenie. Jeżeli metal ulegający temu typowi korozji wydaje głuchy dźwięk przy uderzeniu, to może to świadczyć o ogromnych uszkodzeniach strukturalnych (inne niż w nieskorodowanym materiale rozprzestrzenianie się fononów).

## Korozja międzykrystaliczna



## Korozja selektywna

Ulega jej stop, którego jeden ze składników koroduje szybciej w danym środowisku niż drugi. Temu typowi korozji ulegają stale austenitowo-ferrytyczne, dwufazowe mosiądze oraz żeliwo i niektóre materiały kompozytowe (np. nikiel – włókna wolframowe). Materiał o niższym potencjale staje się anodą (ulega rozwarzaniu).

## Korozja selektywna

Bardzo często na to, który metal będzie się rozwarzał ma wpływ pH środowiska.

Na przykładzie kompozytu Ni-W (nikiel – wolfram):

- w środowisku kwaśnym rozpuszczać się będzie nikiel;
- w środowisku alkalicznym z dodatkiem utleniaczy rozpuszczać się będzie wolfram.

## Korozja zmęczeniowa

Temu typowi korozji ulegają metale, które są poddawane zmiennemu naprężeniu w środowisku korozyjnym.

Etapy tworzenia pęknięcia:

- powstanie pasm poślizgu; tworzą się intruzje/ekskluzje;
- zarodki pęknięć o długości ok. 10  $\mu\text{m}$ ;
- rozwój zarodków pęknięć;
- powstanie i rozwój pęknięć.

## Korozja wodorowa

Jest wynikiem występowania wodoru w metalu. Wodór wnika w metal w wysokich temperaturach i wysokich ciśnieniach albo w trakcie procesów elektrochemicznych związanych z wydzielaniem wodoru.

Gromadzenie się wodoru w przestrzeniach międzykrystalicznych prowadzi do powstawania pęcherzy wodorowych, a co za tym idzie pogorszenie właściwości mechanicznych metalu (kruchość wodorowa, spadek plastyczności, opóźnione pękanie).