Politechnika Lubelska

Barbara Surowska

WYBRANE ZAGADNIENIA Z KOROZJI I OCHRONY PRZED KOROZJĄ

Lublin 2002

Spis treści

WPROWADZENIE 6

1. PODSTAWY ZJAWISKA KOROZJI 7

1.1. KOROZJA CHEMICZNA I ELEKTROCHEMICZNA 7

1.2. PASYWACJA 13

2. RODZAJE KOROZJI 20

2.1. KOROZJA OGÓLNA 20

2.2. KOROZJA MIĘDZYKRYSTALICZNA 21

2.3. KOROZJA WŻEROWA 23

2.5. KOROZJA NAPRĘŻENIOWA I ZMĘCZENIE KOROZYJNE 28

2.6. KRUCHOŚĆ WODOROWA 32

2.7. INNE RODZAJE KOROZJI 35

2.8. KOROZJA GAZOWA 39

3. KOROZJA W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH 46

3.1. KOROZJA ATMOSFERYCZNA 46

3.2. KOROZJA ZIEMNA 48

3.2.1. Charakterystyka gleby 48

3.2.2. Wilgotność i napowietrzenie 48

3.2.3. Skład chemiczny gleby i jej pH 50

3.2.4. Przewodnictwo elektryczne gleby 51

3.2.5. Korozja mikrobiologiczna 51

3.3. KOROZJA W GAZACH SUCHYCH 51

3.4. KOROZJA W WODZIE MORSKIEJ 56

4. BADANIA KOROZYJNE 58

4.1. BADANIA LABORATORYJNE 58

4.1.1. Badania laboratoryjne przyśpieszone 59

4.1.2. Badania elektrochemiczne 59

4.1.3. Metody badań odporności na korozję międzykrystaliczną 62

4.1.4. Przygotowanie próbek do oceny po badaniach korozyjnych 63

4.2. METODY OCENY BADAŃ KOROZYJNYCH 64

4.2.1. Metody oceny odporności na korozję międzykrystaliczną 65
4.2.2. Metody oceny zmian korozyjnych występujących w wyniku korozji wżerowej .. 67
4.2.3. Metody badań żaroodporności 70
4.3. BADANIA W WARUNKACH NATURALNYCH 73
5. OCHRONA PRZED KOROZJĄ 75
5.1. INHIBITORY KOROZJI 75
5.1.1. Inhibitory anodowe 75
5.1.2. Inhibitory katodowe 77
5.1.3. Inhibitory mieszane (organiczne) 77
5.1.4. Mieszaniny inhibitorów 78
5.2. OCHRONA ELEKTROCHEMICZNA 79
5.2.1. Ochrona katodowa 79
5.2.2. Ochrona anodowa 84
5.3. POWŁOKI OCHRONNE 85
5.3.1. Powłoki malarskie 85
5.3.2. Powłoki niemetalowe 94
5.3.3. Powłoki metalowe 112
6. MATERIAŁY ODPORNE NA KOROZJĘ 124
6.1. STOPY ŻELAZA 125
6.1.1. Żelazo i stale konstrukcyjne 125
6.1.2. Stale odporne na korozję 127
6.2. MIEDŹ I STOPY MIEDZI 132
6.3. ALUMINIUM I JEGO STOPY 135
6.4. TYTAN I JEGO STOPY 137
6.5. MATERIAŁY ŻAROODPORNE 138
7. LITERATURA 143

Wprowadzenie

Zagadnienia trwałości materiałów w środowiskach naturalnych i sztucznych są niezwykle istotne w projektowaniu i stosowaniu konstrukcji i urządzeń. Niszczenie korozyjne jest jednym z głównych źródeł strat materiałowych. Przyczynia się równocześnie do zanieczyszczenia środowiska i stwarza zagrożenie zdrowia ludzkiego.

Korozja należy do zjawisk, których nie można całkowicie wyeliminować, ale można znacznie ograniczyć. Degradacja materiałów i środowiska na skutek korozji może być skutecznie obniżona przez umiejętne jej zapobieganie, głównie poprzez stosowanie metod ochrony przeciwkorozyjnej oraz właściwy dobór materiałów. Prawidłowe zaprojektowanie konstrukcji, z uwzględnieniem zagrożeń korozyjnych i metod ochrony przed korozją, w znaczący sposób obniża koszty eksploatacji.

Znajomość mechanizmów korozji oraz sposobów jej zapobiegania i zwalczania jest więc niezbędna każdemu inżynierowi, bez względu na to czy pracuje w obszarze przemysłu maszynowego, chemicznego, spożywczego, budownictwa czy rolnictwa. W krajach uprzemysłowionych edukację korozyjną prowadzi się nie tylko dla osób bezpośrednio związanych z przemysłem, ale dla szerszego gremium mającego wpływ na podniesienie świadomości społecznej w tej dziedzinie.

Książka przeznaczona jest przede wszystkim dla studentów Wydziału Mechanicznego, posiadających podstawową wiedzę z zakresu chemii i inżynierii materiałowej. Tematyka książki dobrana została głównie pod kątem przedmiotów prowadzonych w ramach specjalności Inżynieria Materiałów Konstrukcyjnych oraz Maszyny i Urządzenia dla Przemysłu Spożywczego. Książka zawiera rozdziały poświęcone zjawisku korozji elektrochemicznej, korozji w różnych środowiskach, metodom ochrony przed korozją oraz materiałom odpornym na korozję i służącym do ochrony przeciwkorozyjnej. Zamieszczono również rozdział dotyczący podstawowych metod badań korozyjnych.

Autorka pragnie podziękować dr inż. Zbigniewowi Ratajewiczowi, długoletniemu kierownikowi Zakładu Elektrochemii w Politechnice Lubelskiej oraz dr inż. Józefowi Sawie, za pomoc w opracowaniu materiałów z zakresu chemii i elektrochemii.

1. Podstawy zjawiska korozji

1.1. Korozja chemiczna i elektrochemiczna

Korozja to niszczenie materiału pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska.

Zjawisku korozji ulegają różnorodne materiały, nie tylko metaliczne. Obserwuje się niszczące działanie środowiska na ceramikę, tworzywa sztuczne, kompozyty. 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.

W środowiskach, w których brak jest przewodności jonowej, proces niszczenia materiału zachodzi według mechanizmu chemicznego. Do środowisk wywołujących korozję chemiczną metali należą: gorące gazy spalinowe, ropa naftowa i jej pochodne, stopiona siarka, szereg substancji organicznych oraz suche gazy takie jak: H_2S, H_2, CO, CO_2, Cl_2, NH_3.

Materiały przewodzące prąd elektryczny ulegają w środowiskach będących elektrolitami korozji elektrochemicznej.

Typ przewodnictwa elektrycznego i jego wielkość zależą od rodzaju nośników i składu materiału [11]. Przewodnictwo I rodzaju, czyli *elektronowe*, jest charakterystyczne dla metali (wysoka przewodność właściwa $1/\rho=10^4\ \Omega^{-1}cm^{-1}$), grafitu ($1/\rho=10^3\ \Omega^{-1}cm^{-1}$), niektórych węglików i azotków pierwiastków przejściowych, niektórych tlenków i siarczków np. FeS, PbS, CuS, Fe_3O_4, MnO_2. Przewodność dla takich związków zawiera się w przedziale $10\div10^3\ \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Przewodnictwo II rodzaju, czyli *jonowe*, występuje w przewodnikach elektrolitycznych, np. roztworach wodnych dysocjujących soli, kwasów i zasad ($1/\rho < 1\ \Omega^{-1}cm^{-1}$), roztworach stopionych dysocjujących soli i kwasów ($1/\rho<10\ \Omega^{-1}cm^{-1}$), gazach zjonizowanych, układach koloidalnych. Ponieważ przenoszenie ładunku jest związane w nich z transportem masy, materiały tego typu ulegają zmianom składu chemicznego.

Przewodnictwo III rodzaju jest charakterystyczne dla *półprzewodników*, dla których obserwuje się równocześnie przewodzenie elektronowe i jonowe, zazwyczaj z przewagą elektronowego, przy czym nośnikami ładunków są elektrony lub dziury. Wielkość przewodności jest w tym przypadku niska, rzędu $10^{-9}<1/\rho<1\ \Omega^{-1}cm^{-1}$. Materiałami półprzewodnikowymi są typowe pierwiastki półprzewodnikowe z grupy II,III,IV i V, np. krzem, german, selen, tellur, kadm i ich związki, oraz niektóre związki metali, np. tlenki i siarczki metali o silnie zdefektowanej sieci krystalicznej.

Większość procesów korozji z udziałem wody i roztworów wodnych, nazywanej korozją elektrochemiczną, daje się wyjaśnić tworzeniem mikroogniw korozyjnych. Mechanizm powstawania potencjałów na wilgotnych lub zanurzonych w wodzie powierzchniach metali jest analogiczny jak w ogniwach galwanicznych [1,18, 43].

Rozważając mechanizm korozji elektrochemicznej stopów żelaza można zapisać równanie reakcji zachodzącej na granicy faz metal – ciecz w postaci (1):

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad (1)$$

Zjawisko przechodzenia metalu do postaci jonowej jest utlenianiem a obszary, w których zachodzą te procesy nazywane są obszarami anodowymi. W warunkach idealnych (to znaczy bez żadnych zakłóceń zewnętrznych i innych zjawisk ubocznych) zjawisko opisane równaniem (1) będzie przebiegało do chwili ustalenia się stanu równowagi chemicznej na granicy faz metal – ciecz.

Zależność pomiędzy stanem równowagi i potencjałem elektrody (metalu) określa w sposób ilościowy równanie Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{\left[Me^{z+}\right]}{\left[Me\right]} \qquad (2)$$

gdzie: E^0 – normalny potencjał równowagowy

R – stała gazowa

T – temperatura w [K]

z – wartościowość jonu

F – stała Faradaya

[Me] – aktywność stężeniowa metalu w materiale elektrody

$[Me^{z+}]$ – aktywność stężeniowa jonów metalu

[Me] jest zazwyczaj wielkością stałą dla czystych metali, dla stopów będzie to wielkość wyliczona ze składu chemicznego. Ponieważ ln z wartości stałej jest wielkością stałą, więc po

włączeniu tej stałej do wartości E^0 i uwzględnieniu współczynników występujących przed logarytmem otrzymamy zależność Nernsta w postaci:

$$E = E^0_{Me} + \frac{RT}{zF}\ln\left[Me^{z+}\right] \tag{3}$$

w którym E^0_{Me} jest to potencjał normalny, charakterystyczny dla każdej reakcji elektrodowej, wyznaczany empirycznie.

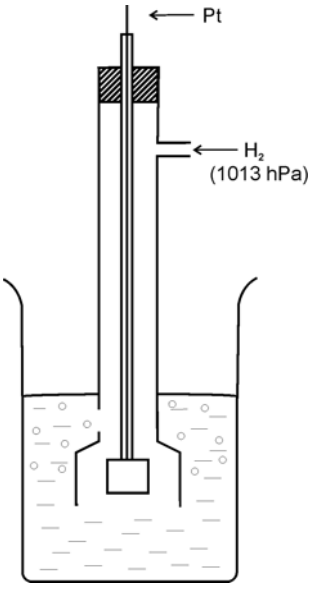
Każdy proces nabiera dynamiki, gdy następuje przepływ energii. Jest to możliwe, na przykład, w przypadku braku jednorodności powierzchni metalu. Na wilgotnych powierzchniach metalicznych mogą tworzyć się wtedy centra o różnych wartościach nadpotencjałów redukcji jonów wodorowych lub redukcji tlenu rozpuszczonego w wodzie. Zjawisko to pozwala na tworzenie się lokalnych katod (katoda jest to elektroda, na której zachodzą procesy redukcji). Reakcję katodową redukcji jonów wodorowych opisuje równanie (4):

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow \tag{4}$$

Proces ten może zachodzić tylko w obecności nadmiaru elektronów w metalu. Źródłem tych nadmiarowych elektronów jest proces anodowy (1). Ogniwa takie są zwarte przewodnikiem I rodzaju, ponieważ występują na tej samej powierzchni metalowej. Fakt zwarcia katody i anody narusza równowagę chemiczną – powoduje przepływ elektronów, powstawanie gazowego wodoru itp., a więc nadaje dynamiczny charakter zjawisku zwanemu korozją elektrochemiczną. Dynamika korozji zależy od liczności centrów katodowo – anodowych (mikroogniw) i właściwości elektrolitu (temperatury, stężenia składników rozpuszczonych w wodzie, itp.).

Potencjał równowagowy elektrody *E* jest wielkością umowną. Doświadczalnie można wyznaczyć tylko różnicę potencjałów dwóch elektrod, dlatego jedną elektrodą jest *elektroda odniesienia* o znanym potencjale. Przyjęto, że elektrodą odniesienia o potencjale zerowym w każdej temperaturze jest *normalna elektroda wodorowa* [28].

Normalna elektroda wodorowa (NEW) składa się z blaszki platynowej pokrytej czernią platynową (silnie rozdrobnioną platyną łatwo adsorbującą wodór), zanurzonej w roztworze o aktywności jonów wodorowych równej jedności, pH=0 i opłukiwanej przez gazowy wodór pod ciśnieniem 1013 hPa (1 atm) (rys.1).



Rys.1. Schemat standardowej elektrody wodorowej

Na elektrodzie tej odwracalna reakcja elektrochemiczna:

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e \qquad (5)$$

jest w stanie równowagi.

Ponieważ posługiwanie się normalną elektrodą wodorową jest w pomiarach niepraktyczne, stosuje się w układach pomiarowych inne elektrody odniesienia o znanym potencjale w stosunku do NEW. Najczęściej są to:

- *nasycona elektroda kalomelowa* (NEK): Hg, Hg_2Cl_2 (kalomel)/KCl nasycony; dla elektrody tej zachodzi reakcja: $Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$; potencjał względem NEW +0,2446 V dla T=298 K;
- *elektroda kalomelowa:* Hg, Hg_2Cl_2/KCl (0,1 M); potencjał względem NEW +0,3338 V dla T=298 K;
- *elektroda chlorosrebrowa*: Ag, $AgCl_{(s)}$/KCl (0,1 M); reakcja: $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$; potencjał względem NEW +0,2881 V dla T=298 K;
- *elektroda siarczanowo-rtęciowa*: Hg, $Hg_2SO_{4(s)}/K_2SO_4$ (1 M); reakcja: $Hg_2SO_4 + 2e^- = 2Hg + SO_4^{2-}$; potencjał względem NEW +0,6175 V dla T=298 K.

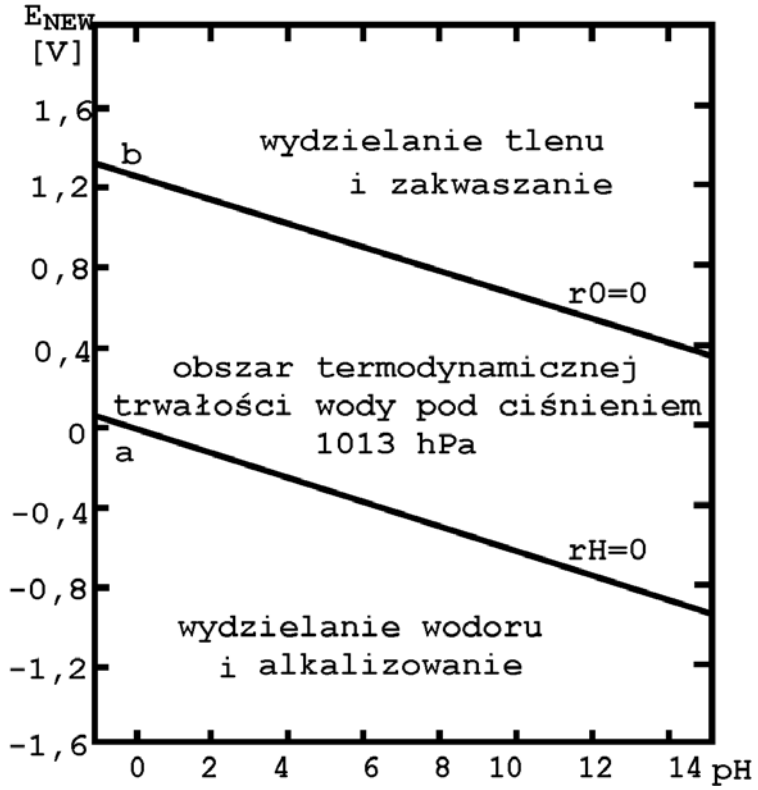
Elektrodę odniesienia łączy się z głównym, reakcyjnym roztworem za pomocą mostka elektrolitycznego, eliminującego potencjał dyfuzyjny pomiędzy roztworami. Mostek stanowi najczęściej nasycony roztwór KCl zagęszczony agar-agarem. W pomiarach z przepływem prądu mostek zakończony jest cienką kapilarą umieszczoną blisko powierzchni elektrody badanej (kapilara Habera-Ługgina, sonda Piontellego).

Warunki równowagi dla reakcji elektrodowej można przedstawić graficznie w postaci wykresu Pourbaix, wykreślając zależność potencjału równowagowego *E* od pH roztworu (rys.2).

Wykładnik stężenia jonów wodorowych czyli pH roztworu jest ujemnym logarytmem stężenia jonów H^+:

$$pH = - \log [H^+] \tag{6}$$

Skala pH obejmuje roztwory od silnie kwaśnych, o pH=0, do silnie alkalicznych, o pH=14. W roztworach obojętnych wartość pH=7.



Rys.2. Wykres zależności E = f (pH) dla wody pod ciśnieniem 1013 hPa (1 atm), w temperaturze 25°C

Na rys.2 przedstawiono wykres Pourbaix dla wody, gdy materiał przewodnika elektrycznego nie bierze udziału w procesie elektrochemicznym. Linia (a) opisuje równowagę:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \tag{7}$$

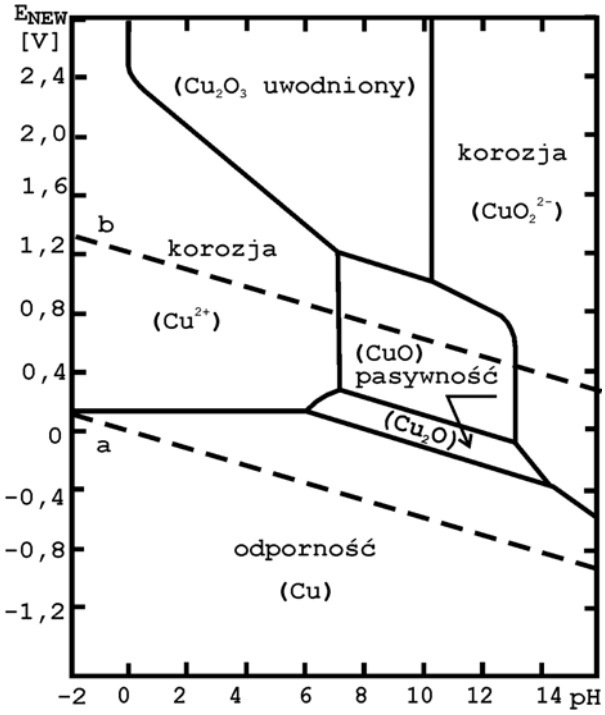
której odpowiada zależność potencjału równowagowego $E_r^H = - 0{,}059$ pH. Linia (b) opisuje równowagę:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \tag{8}$$

której odpowiada zależność $E_r^O = 1{,}23 - 0{,}059$ pH. W obszarze pomiędzy tymi liniami woda jest stabilna. Poniżej linii (a) możliwe jest wydzielanie wodoru, powyżej linii (b) – wydzielanie tlenu.

Przy sporządzaniu wykresów Pourbaix rozpatruje się warunki równowagi układu metal (lub niemetal)-roztwór dla różnych wartości pH, uwzględniając tylko jony H^+ i OH^-. Zakłada się, że pozostałe jony, bez których niemożliwe jest uzyskanie wodnych roztworów w całym zakresie pH, nie biorą udziału w ustalaniu warunków równowagi i rozpuszczalności produktów reakcji, co w ogólnym przypadku nie zawsze jest prawdziwe.

Wykres równowagowy potencjał-pH daje możliwość przewidywania warunków korozji, odporności i pasywacji metali. W praktycznych zastosowaniach korzysta się w wykresów, na których powierzchnia podzielona jest na obszary korozji (trwałe są wtedy substancje rozpuszczone i gazowe), obszary odporności (trwały jest metal) i obszary pasywacji (trwały tlenek lub inny związek stały). Jako przykład przedstawiono na rys.3 wykres Pourbaix dla miedzi, na którym zaznaczono obszary odporności, korozji i pasywności tego metalu w środowiskach o różnych wartościach pH.



Rys.3. Teoretyczne warunki korozji, odporności i pasywności miedzi w temperaturze 25^0C

Obszar odporności, to obszar trwałości termodynamicznej miedzi. Ponieważ linie ograniczające ten obszar od góry leżą powyżej linii a (będącej linią równowagi elektrody wodorowej – rys.2), miedź nie może korodować z wydzielaniem wodoru. W odtlenionym środowisku wodnym miedź nie ulega więc rozpuszczaniu (istnieje w tym obszarze w postaci metalicznej).

Obszar korozji to dwa pola, w których przy niskich wartościach pH miedź tworzy jony Cu^{2+}, natomiast przy wysokich wartościach pH – jony CuO_2^{2-}. W obszarze korozji miedź jest termodynamicznie nietrwała i ulega korozji z wytworzeniem rozpuszczalnych produktów koro-

zji.

Obszar pasywności to pola trwałości CuO i Cu_2O. Oba tlenki są nierozpuszczalne w wodzie i mogą spowalniać szybkość korozji. Nie stanowią jednak wystarczająco szczelnej warstwy dla dobrej ochrony przed dalszym wpływem środowiska, a więc nie powodują całkowitej pasywacji. W przypadku innych metali powstające tlenki mogą całkowicie hamować korozję poprzez pasywację. Pole, w którym powstaje uwodniony tlenek Cu_2O_3 można traktować jako obszar pasywności, ale ze znikomo małym efektem pasywacji.

Teoretycznie [29], korozja metalu w roztworze nie zawierającym początkowo jonów tego metalu będzie zachodzić wtedy, gdy ilość metalu mogąca przejść do roztworu, wynikająca z warunków termodynamicznych, będzie większa od 10^{-6} mol/dm^3 . Jeśli metal może tworzyć lotny tlenek lub wodorek, to możliwa jest również korozja z przechodzeniem metalu w stan gazowy. Za umowne równowagowe ciśnienie cząstkowe lotnych produktów korozji przyjmuje się wartość 0,1013 Pa (10^{-6} atm).

W obszarze odporności metal jest trwały, ponieważ reakcja korozji jest energetycznie niemożliwa. W obszarze pasywności trwałą postacią stałą jest tlenek, wodorotlenek, wodorek lub sól, które tworzą na powierzchni metalu warstewkę o różnym stopniu porowatości i przyczepności. Od szczelności takiej warstwy lub osadu będzie zależeć stopień pasywacji metalu.

1.2. Pasywacja

Krzywą polaryzacyjną nazywamy zależność graficzną pomiędzy gęstością prądu na elektrodzie (j) a potencjałem tej elektrody (E). Zmieniając potencjał elektrody, to znaczy polaryzując ją, zmieniamy równocześnie szybkość reakcji elektrodowej (v_c), gdyż:

$$v_c = \frac{dc}{dt} = j \cdot k \qquad (9)$$

gdzie: c – stężenie reagentu w [mol/dm^3]

t – czas w [s]

j – gęstość prądu w [A/m^2] lub [mA/cm^2]

k – współczynnik proporcjonalności

W przypadku prostych reakcji elektrodowych równanie opisujące przebieg krzywej polaryzacyjnej ma postać wykładniczą:

$$j = A\exp\left(\frac{\eta}{b}\right) \qquad (10)$$

gdzie: A – stała charakterystyczna dla danej reakcji elektrodowej

b – stała zależna od typu reakcji (współczynnik Tafela)

$\eta = E - E_r$ - nadpotencjał (nadnapięcie)

Gdy $\eta = 0$, układ jest w stanie równowagi, w którym szybkości procesów anodowego i katodowego są równe i wynoszą (z równania (10)): $j_a = j_k = j = A$. W tym przypadku gęstość prądu j nazywa się gęstością prądu wymiany i oznacza symbolem j^0. Stąd równanie (10) przyjmuje postać:

$$j = j^0 \exp\left(\frac{\eta}{b}\right) \tag{11}$$

a po zlogarytmowaniu:

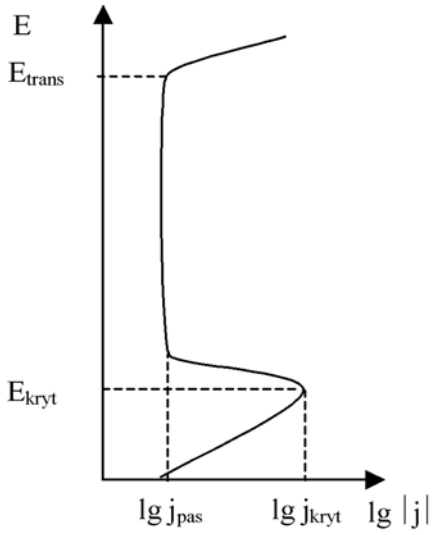
$$\eta = a \pm b \lg j \tag{12}$$

Równanie (12) jest zależnością Tafela, spełnioną tylko dla niektórych etapów procesu elektrolizy (np. transportu masy ku elektrodzie, wymiany ładunku na elektrodzie).

Praktycznie krzywe polaryzacyjne otrzymuje się metodą galwanostatyczną, mierząc wartość potencjału metalu przy różnych ustalonych wartościach natężenia prądu w obwodzie albo metodą potencjostatyczną, mierząc gęstość prądu katodowego lub anodowego przy różnych ustalonych wartościach potencjału. Analiza danych pomiarowych wyrażonych w skali półlogarytmicznej ($\lg j - E$) pozwala na stwierdzenie, w jakim przedziale potencjałów spełnione jest równanie Tafela.

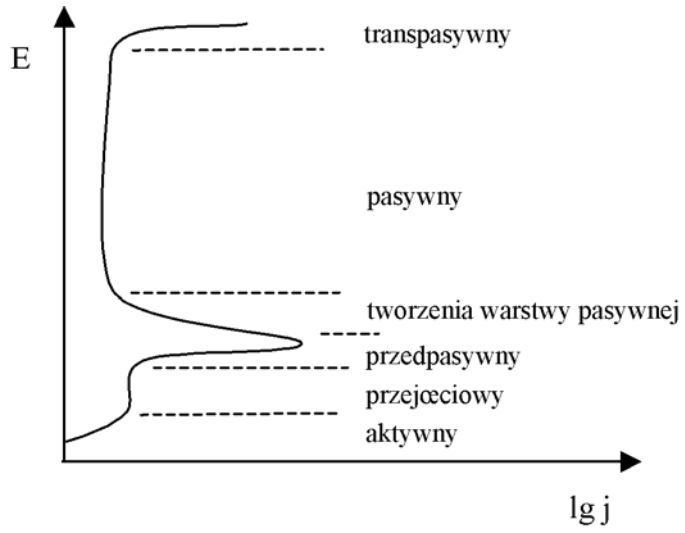
W przypadku takich metali jak Fe, Cr, Ni, Co, Al i in. w trakcie polaryzacji anodowej może tworzyć się cienka warstewka tlenków izolująca powierzchnię elektrody tak, że proces anodowej jonizacji metalu ustaje prawie całkowicie. Krzywa polaryzacji anodowej ma wtedy charakterystyczny przebieg, przedstawiony schematycznie na rys.4.

Przy pewnym potencjale zaczyna się proces utleniania metalu i początkowo produkt tej reakcji jest rozpuszczalny. Jest to zakres aktywny, spełniona jest w nim zależność Tafela. Gdy potencjał osiąga pewną wartość E_{kryt} , szybkość rozpuszczania gwałtownie spada do wartości określonej gęstością prądu pasywacji j_{pas}. Na powierzchni metalu tworzy się warstwa pasywna. Stan taki utrzymuje się w pewnym zakresie potencjałów, nazywanym obszarem pasywnym.



Rys.4. Krzywa polaryzacji anodowej dla metalu pasywującego się (opis w tekście)

Przy dostatecznie wysokim potencjale, określanym jako transpasywny E_{trans}, prąd zaczyna wzrastać ponownie na skutek wydzielania tlenu, utleniania substancji obecnych w warstwie pasywnej z utworzeniem produktów rozpuszczalnych lub obu tych procesów równocześnie. Niekiedy [9] wyodrębnia się na krzywej polaryzacji kilka zakresów poprzedzających stan pasywny: obszar aktywny, przejściowy, przedpasywny i obszar tworzenia warstwy pasywnej (rys.5).

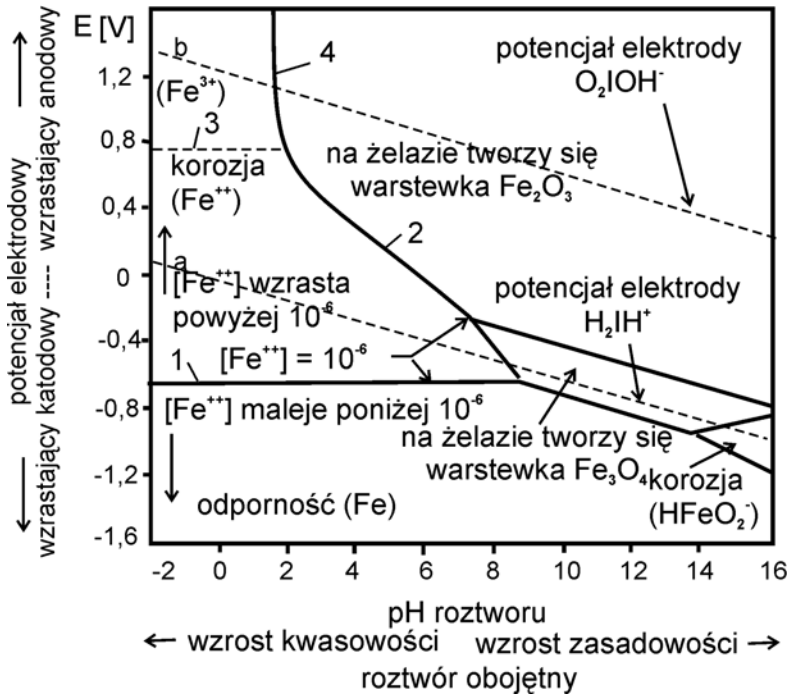


Rys.5. Schematyczna krzywa polaryzacji anodowej żelaza w słabo kwaśnym roztworze z wyodrębnionymi zakresami wg Lorena i Heuslera

Warstwy pasywne zbudowane z tlenków lub oksywodorotlenków mogą wytwarzać się również na niektórych metalach samorzutnie w naturalnym środowisku. W wyniku utworzenia tych warstw szybkość korozji radykalnie zmniejsza się, w niektórych przypadkach może ona

odpowiadać zaledwie kilku warstwom monoatomowym na rok. Dzięki pasywacji możliwe jest stosowanie metali w wielu agresywnych środowiskach.

Warunki termodynamiczne występowania stanu aktywnego (tworzenie rozpuszczalnych produktów korozji) i występowania pełnej odporności przedstawione są dla żelaza na wykresie potencjał-pH (wykres Pourbaix) (rys.6).



Rys.6. Termodynamiczne warunki korozji, pasywacji i odporności żelaza w zależności od potencjału elektrodowego E i pH (wykres Pourbaix)

Na wykresie tym linia 1 określa górną granicę odporności żelaza na korozję, linia 2 oddziela obszar korozji od obszaru tworzenia się ochronnej warstwy tlenkowej. Linia przerywana 3 oddziela obszar tworzenia się jonów Fe^{2+} od obszaru z przewagą jonów Fe^{3+}. Linia 4 oddziela obszar korozji z tworzeniem się jonów Fe^{3+} od obszaru pasywności żelaza z tworzeniem się tlenku Fe_2O_3. Linie przerywane a i b to linie wydzielania wodoru (a) i redukcji tlenu (b).

Wykresy potencjał - pH podają zakresy stabilności termodynamicznej różnych tlenków, które mogą występować w warstwach pasywnych, jednak nie przedstawiają rzeczywistego składu tych warstw.

Wyróżnia się trzy zasadnicze mechanizmy tworzenia warstw pasywnych:

a) elektrochemiczne utlenianie - warstwa narasta w wyniku bezpośredniej reakcji utleniania powierzchni metalu:

$$Me \Rightarrow MeO \qquad (13)$$

b) roztwarzanie i wytrącanie - metal najpierw ulega roztworzeniu, a następnie z roztworu wytrąca się osad i powstaje warstwa ochronna zawierająca stałe produkty korozji:

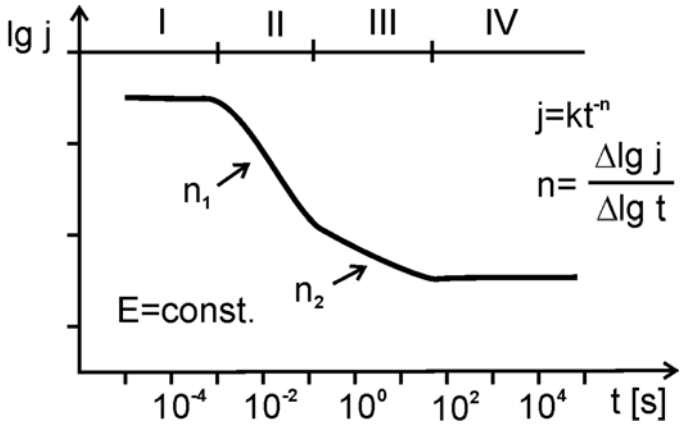
$$Me \Rightarrow Me_{aq}^{n+} \Rightarrow MeO \text{ lub } MeA \text{ (sól)} \qquad (14)$$

c) anodowe osadzanie - anodowe utlenianie produktów korozji do wyższej wartościowości powoduje wytworzenie ochronnego tlenku:

$$Me \Rightarrow Me\ (\ II\ ) \Rightarrow Me\ (\ III\ ) \qquad (15)$$

$$\text{np. } Fe \Rightarrow Fe(OH)_2 \Rightarrow FeOOH$$

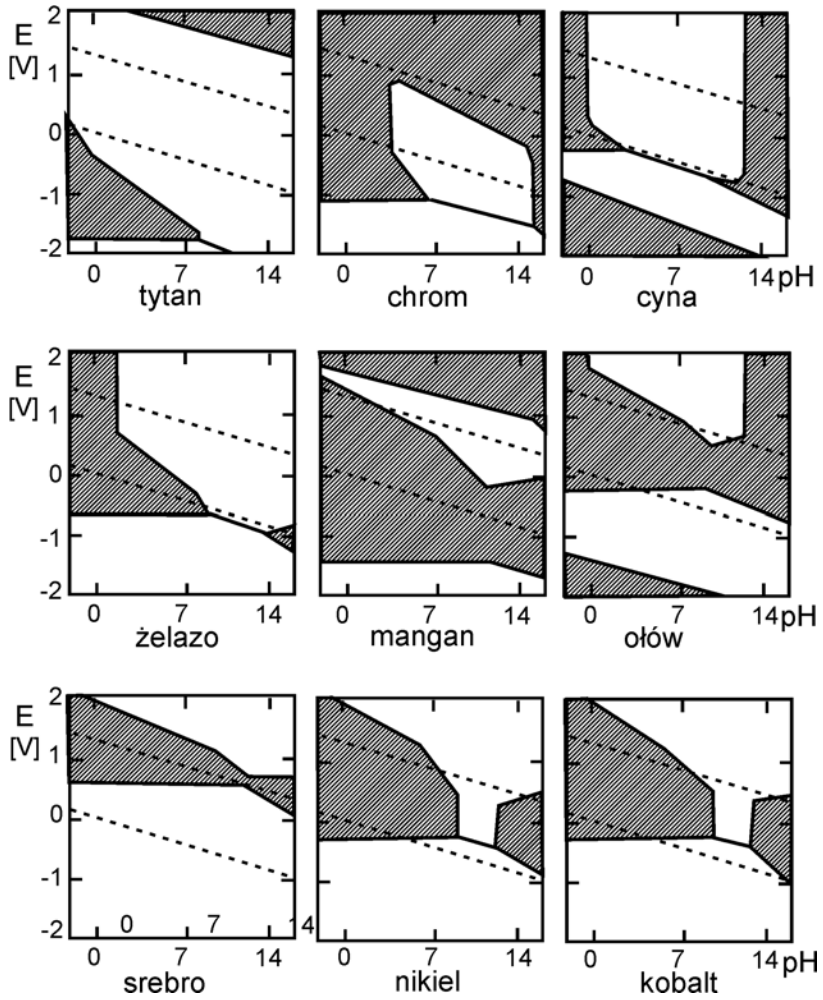
W czystej formie mechanizmy te występują raczej rzadko, gdyż w realnych układach na powierzchni metalu mogą zachodzić wszystkie powyższe procesy. Obserwuje się to podczas polaryzacji przy stałym potencjale (rys.7).



Rys.7. Typowy przebieg prądu anodowego w funkcji czasu po przyłożeniu potencjału z obszaru pasywacji dla żelaza

Stałość prądu w stadium I wskazuje, że metal roztwarza się w stanie aktywnym; spadek prądu w stadium II oznacza narastanie warstwy ochronnej (w wyniku reakcji powstałych jonów z substancjami zawartymi w roztworze); mniej stromy spadek prądu w stadium III wskazuje na powolniejsze narastanie tej warstwy. Ustalony prąd w stadium IV oznacza, że istnieje równowaga między szybkością tworzenia a rozpuszczania warstwy. Najbardziej ochronna część warstwy tworzy się w stadium II - prawdopodobnie w tym okresie narasta ona według mechanizmu elektrochemicznego utleniania. Jej zapoczątkowanie mogło nastąpić po wytrąceniu osadu w wyniku rozpuszczania w stadium I, a więc według mechanizmu roztwarzanie/wytrącanie. W stadium III zachodzi jednocześnie roztwarzanie metalu, więc możliwe jest wytrącanie produktów korozji i narastanie warstwy osadów. Sprawia to, że warstwy są niejednorodne i mają zmienny skład.

Metale, których tlenki na wyższym stopniu utlenienia są mniej rozpuszczalne od tlenków na niższym stopniu utlenienia, ulegają pasywacji w wyniku utleniania i aktywacji w wyniku redukcji. Do tej grupy metali należą (w kolejności malejącej podatności do pasywacji): tytan, chrom, cyna, żelazo, mangan, ołów, srebro, nikiel, kobalt (rys.8).



Rys.8. Metale ulegające pasywacji i aktywacji; obszar zakreskowany - teoretyczny obszar korozji, obszary nie zakreskowane - teoretyczne obszary: odporności (dolne) i pasywacji (górne)

Tytan, chrom i cyna ulegają pasywacji bardzo łatwo, najczęściej samorzutnie, nawet przy braku utleniaczy. Żelazo ulega pasywacji w obecności słabego utleniacza (dla pH 9 ÷ 13) i silniejszego utleniacza dla innych wartości pH. Pięć pozostałych metali ulega pasywacji tylko w obecności utleniaczy silnych.

Stopy metali odporne na korozję to głównie materiały o strukturze roztworu stałego. Najczęściej podstawowy składnik stopu trudniej ulega pasywacji i jest mniej odporny w stanie pasywnym niż główny dodatek stopowy (np. w stopach Fe-Cr, Co-Cr, Ni-Cr). Dodatek stopowy

łatwiej ulegający pasywacji równomiernie wzbogaca warstwę pasywną podnosząc odporność na korozję stopu przez podwyższenie zdolności do pasywacji (poszerzenie obszaru pasywacji, obniżenie gęstości prądu). Z tego względu przewidywanie zachowania się konkretnych stopów musi być prowadzone z uwzględnieniem oddziaływania wszystkich głównych dodatków stopowych [40].

2. Rodzaje korozji

Biorąc pod uwagę geometrię i lokalizację obszarów zmian korozyjnych oraz uwarunkowania zachodzących zjawisk można wyróżnić następujące podstawowe rodzaje korozji:

– korozja ogólna (równomierna),
– korozja międzykrystaliczna,
– korozja wżerowa (pitting),
– korozja selektywna,
– pękanie korozyjne,
– korozja wodorowa,
– korozja szczelinowa,
– korozja gazowa (wysokotemperaturowa).

2.1. Korozja ogólna

Korozja ogólna charakteryzuje się równomiernym ubytkiem materiału warstwy wierzchniej na skutek reakcji składników tworzywa metalicznego z agresywnymi składnikami środowiska. Ulegają jej materiały o niskiej odporności na korozję, np. stale zwykłej jakości oraz niestopowe i niskostopowe stale wyższej jakości w atmosferze i w wodzie, większość stopów metali w środowiskach kwaśnych.

Tworzące się produkty korozji są słabo związane z podłożem i nie stanowią bariery ochronnej zapobiegającej dalszemu utlenianiu.

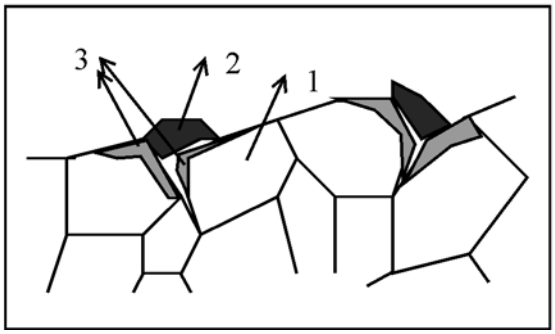
Korozji ogólnej zapobiega się poprzez:

- właściwy dobór materiału do warunków eksploatacji;
- stosowanie powłok ochronnych, np. malarskich;
- stosowanie inhibitorów korozji;
- ochronę elektrochemiczną.

Z wymienionych sposobów, do ochrony materiałów uważanych za nieodporne na korozję, najczęściej stosuje się powłoki ochronne lub inhibitory korozji.

2.2. Korozja międzykrystaliczna

Korozja międzykrystaliczna przebiega wzdłuż granic ziaren. 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. 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 [17, 41]. 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 (rys.9).



Rys.9. Schemat korozji międzykrystalicznej: 1 - wnętrze ziarna, 2 - wydzielona faza, 3- obszar zubożony

W stopach Al-Cu wydzielenia fazy Al_2Cu na granicach ziaren powodują zubożenie w miedź roztworu stałego w strefach przylegających do granic ziaren. W rezultacie obszary te stają się bardziej anodowe niż wnętrze ziaren bogatszych w miedź i wydzielenia Al_2Cu, co powoduje szybką korozję (rozpuszczanie selektywne) tych obszarów.

Istotnym problemem jest korozja międzykrystaliczna stali austenitycznych odpornych na korozję [1,6,19,31,40]. Jest ona wywołana powstawaniem na granicach ziaren węglików chromu $Cr_{23}C_6$, które tworząc się zubożają w chrom strefę przygraniczną. Dla stali Cr-Ni i Cr-Ni-Mn odporność na korozję międzykrystaliczną maleje wraz ze wzrostem w nich zawartości węgla, gdyż rozpuszczalność węgla w austenicie jest ograniczona. W czasie nagrzewania tych stali (po przesycaniu) do temperatur powyżej 450°C, z przesyconego roztworu austenitu wydziela się węgiel tworząc na granicach ziaren węgliki $(FeCr)_{23}C_6$, co powoduje zubożenie granic w chrom. Jeśli zawartość chromu w austenicie ulegnie obniżeniu poniżej 12%, stal austenityczna ulega korozji jak zwykła stal. W przemyśle chemicznym instalacje są często wykonywane z elementów spawanych. W tym przypadku nie można przeprowadzić obróbki cieplnej gotowych

elementów i często obserwuje się korozję międzykrystaliczną na skutek tworzenia się węglików w strefie wpływu ciepła.

Teoria dechromizacji jest podstawową teorią wyjaśniającą przyczyny korozji międzykrystalicznej stali austenitycznych. Słuszność teorii dechromizacji potwierdziła praca Schafmeistera, w której stwierdzono znaczne obniżenie zawartości chromu w obszarze w pobliżu granic ziaren. Również Chevanard potwierdził tę teorię za pomocą analizy termomagnetycznej. Dla ferromagnetycznych stali austenitycznych typu 36%Ni, 11%Cr omówiona teoria wyjaśnia wiele zjawisk towarzyszących zmniejszaniu się zawartości chromu w przygranicznych strefach ziaren. Oprócz teorii dechromizacji podejmowano inne próby wyjaśnienia przyczyn korozji międzykrystalicznej. Haudremont uważa, że naprężenia pojawiające się w metalu w wyniku wydzielania się węglików, niezależnie od ich rodzaju, mogą wystarczyć, aby stal w sprzyjających warunkach uległa działaniu korozji międzykrystalicznej. Beckett przypuszcza, że korozja międzykrystaliczna stali typu 18.8 związana jest z procesem międzykrystalicznego wydzielania się ferrytu z austenitu w wyniku działania naprężeń, istniejących na granicach ziaren. Według Becketta naprężenia te odgrywają podobną rolę do zgniotu, który nietrwały austenit przemienia w trwały ferryt. Ponieważ ferryt zawiera małą ilość węgla, więc mogą się w międzykrystalicznych przestrzeniach ziaren wydzielać węgliki żelaza lub innych składników stali, które razem z ferrytem tworzą strukturę podobną do struktury troostytu.

Miller przyjmuje, że korozja międzykrystaliczna stali austenitycznej spowodowana jest powstawaniem węglików żelaza, z których dopiero po dłuższym procesie wygrzewania stali w zakresie temperatur niebezpiecznych tworzą się węgliki chromu. Główną przyczyną powstawania węglików jest różnica w rozpuszczalności węgla w austenicie i ferrycie. Colombier przyjmuje, że korozja międzykrystaliczna stali austenitycznych może być spowodowana segregacją węgla na granicach ziaren, pojawiającą się w wyniku wygrzewania stali w wysokich temperaturach (powyżej 950^{o}C).

Wymienione zjawiska powodują lokalne zubożenie tworzywa metalicznego w pierwiastki stopowe (zwłaszcza w chrom) oraz tworzenie mikroogniw korozyjnych, w których węglik jest katodą a przyległy metal anodą. Pojawienie się wysokich naprężeń w miejscach tworzenia się nowych faz może ponadto niszczyć warstwę pasywną.

W celu ustabilizowania struktury stali, tzn. związania węgla w stabilne węgliki pierwotne, dodaje się Ti oraz Nb. Korzystne są struktury drobnoziarniste. Obserwuje się niekorzystny z reguły wpływ zgniotu, ponieważ zwiększa on energię wewnętrzną i przez to zmniejsza stabilność struktury.

Korozji międzykrystalicznej stali austenitycznych zapobiega się przez:

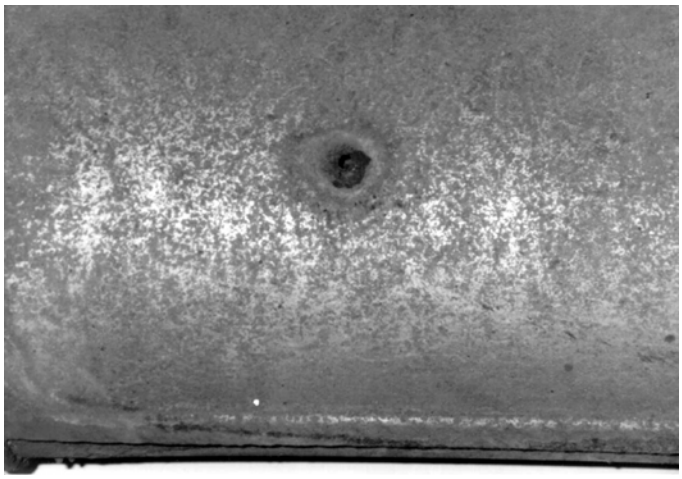
- ograniczenie zawartości węgla do 0,02-0,03%,
- stosowanie przesycania stali z temp. 1000-1100^{o}C, przez co osiąga się równomierne rozmieszczenie węgla w roztworze,
- unikanie nagrzewania stali do temp. 500-800^{o}C, przy której wydzielają się węgliki chromu (jest to niemożliwe do osiągnięcia gdy stale muszą być spawane),
- wprowadzenie do stali tytanu lub niobu w ilości 5- lub 10-krotnej zawartości węgla. Dodatki te tworzą trwałe węgliki MC, usuwając węgiel z roztworu stałego i uodporniają stal całkowicie na korozję międzykrystaliczną. Stale są spawane bez konieczności ich przesycania. Niob chociaż droższy daje lepsze efekty, gdyż nie obniża odporności na korozję i nie wypala się przy spawaniu.

Stale martenzytyczne są również podatne na korozję międzykrystaliczną, najbardziej niebezpiecznym zakresem temperatur pracy jest ok. 500^{o}C. Odpuszczanie w wysokich temperaturach np.700^{o}C ogranicza ich podatność na korozję. W stalach ferrytycznych wysokochromowych występowanie korozji międzykrystalicznej jest związane głównie z obecnością węglików na granicach ziaren. Korozja pojawia się po pracy w temperaturach wyższych od 900^{o}C i po schłodzeniu. Podobny efekt może dawać spawanie. Metoda ograniczania korozji w tej grupie stali polega na wygrzaniu w temp. ok. 800^{o}C.

2.3. Korozja wżerowa

Korozja wżerowa jest rodzajem korozji lokalnej. Występuje głównie na metalach w stanie pasywnym w środowiskach zawierających jony halogenkowe.

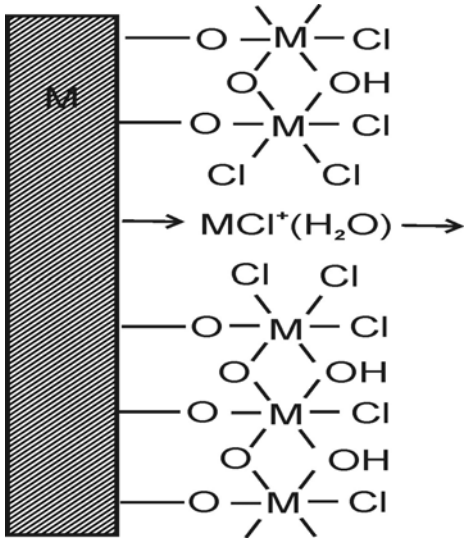
Powstające wżery często są niewidoczne na etapie powstawania, ubytek masy w porównaniu z korozją ogólną jest niewielki, ale postępujące lokalne uszkodzenia mogą doprowadzić do zniszczenia w wyniku perforacji elementu (rys.10).



Rys.10. Korozja wżerowa obudowy zewnętrznej układu wydechowego samochodu

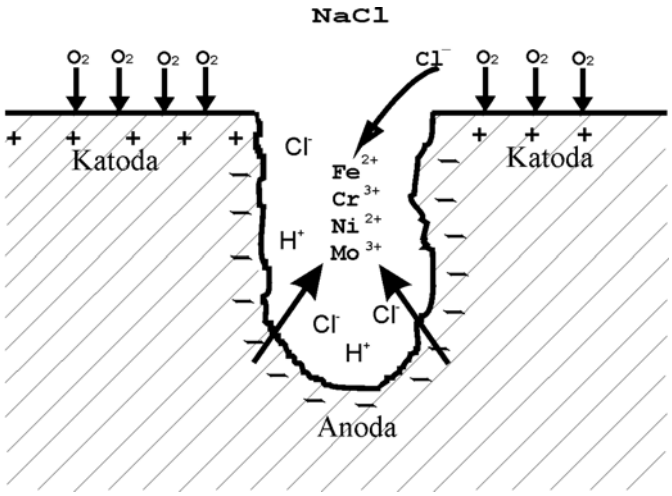
W procesie korozji wżerowej można wyróżnić dwa etapy: zarodkowanie wżerów na powierzchni metalu oraz rozwój wżerów [38].

Zarodkowanie wżerów zachodzi w najsłabszych miejscach warstwy pasywnej: w miejscach uszkodzeń mechanicznych, w pobliżu niektórych wtrąceń niemetalicznych, na przykład siarczków, na uskokach dyslokacyjnych, na granicach ziaren itp. Zarodkowanie poprzedzone jest adsorpcją jonów agresywnych, przede wszystkim Cl^-, na powierzchni. Następnie jony przenikają przez warstwę pasywną drogą migracji lub penetracji. Według modelu Okamoto [38] zastępowanie cząsteczek wody jonami chlorkowymi i łączenie się jonów chlorkowych z metalem utrudnia wbudowanie się jonów metalu w warstwę pasywną a ułatwia przechodzenie ich do roztworu (rys.11). Warstwa pasywna nie ulega wtedy repasywacji.



Rys.11. Model Okamoto niszczenia warstwy pasywnej w środowisku zawierającym jony chlorkowe: zastępowanie cząsteczek wody jonami chlorkowymi i przechodzenie jonów metalu do roztworu

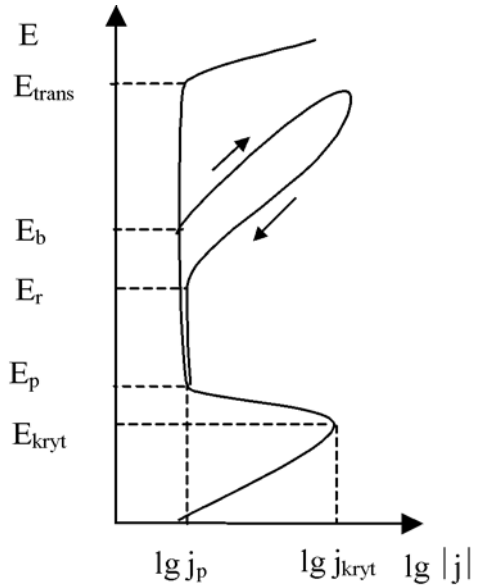
Rozwój korozji wżerowej zachodzi przez rozrost wżerów powstałych w etapie zarodkowania i tworzenie nowych zarodków. Kształt i wielkość wżerów oraz ich udział objętościowy zmienia się w zależności od warunków korozji. Na stopach łatwo pasywujących się tworzą się wżery przykryte warstwą pasywną, na trudniej pasywujących się - wżery otwarte. Mogą one przybierać różne kształty - od półkulistych do walcowych, zależnie od rodzaju materiału, środowiska, warunków polaryzacji. Powierzchnia wżeru jest anodą więc we wnętrzu wżeru zachodzi rozpuszczanie się metalu (rys.12).



Rys.12. Rozwój wżeru jako ogniska aktywno-pasywnego w środowisku chlorków

Otoczenie wżeru jest katodą i zachodzi tam redukcja tlenu. Wewnątrz wżeru następuje wzrost stężenia jonów agresywnych i znaczne obniżenie pH. Na dnie wżeru tworzy się warstwa produktów korozji. Wymiana elektrolitu między wżerem i otoczeniem zachodzi przez otworki i pory warstwy pasywnej. Skład tej warstwy, jej grubość i porowatość wpływają na ilość i wielkość wżerów oraz na szybkość ich rozrostu.

Analizując krzywą polaryzacji anodowej dla metalu pasywującego się, który uległ korozji wżerowej stwierdza się, że w danym środowisku dla zainicjowania korozji wżerowej musi zaistnieć minimalny potencjał, zwany potencjałem przebicia (E_b), leżący na granicy obszaru pasywnego (rys.13). Przy potencjale wyższym od E_b obserwuje się wzrost gęstości prądu na skutek przebicia warstwy pasywnej oraz zarodkowania i rozrostu wżerów. Przy obniżaniu wartości potencjału (już po zainicjowaniu korozji wżerowej) może zachodzić odbudowa warstwy pasywnej (repasywacja) metalu. Potencjał, przy którym gęstość prądu obniży się do wartości zbliżonych do gęstości prądu pasywacji, nazywany jest potencjałem repasywacji (E_r) (rys.13). Wielkość pętli histerezy oraz wartość potencjału E_r są miarą zdolności metalu do repasywacji. W wyniku repasywacji proces korozji wżerowej zostaje zahamowany.

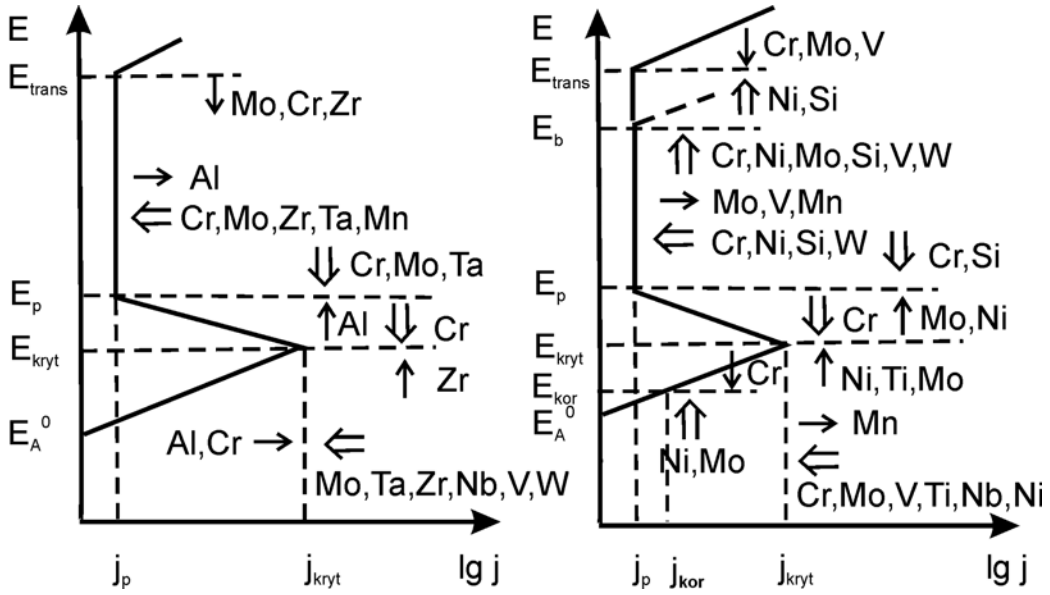


Rys.13. Wpływ korozji wżerowej na kształt krzywej polaryzacji anodowej dla metalu ulegającego pasywacji; E_{kryt} – krytyczny potencjał pasywacji, E_p – potencjał pełnej pasywacji, E_b – potencjał przebicia, E_r – potencjał repasywacji, E_{trans} – potencjał transpasywny, j_p – gęstość prądu pasywacji, j_{kryt} – gęstość krytycznego prądu pasywacji

Odporność na korozję wżerową zależy od rodzaju i właściwości materiału korodującego oraz właściwości elektrochemicznych i chemicznych środowiska.

Wpływ składu chemicznego stopów wieloskładnikowych na ich odporność na korozję wżerową jest zagadnieniem bardzo złożonym. Ten sam pierwiastek może wpływać w różny sposób na położenie punktów charakteryzujących krzywe polaryzacji anodowej w zależności od składu stopów (rys.14). Istotny jest zwłaszcza wpływ na położenie potencjałów przebicia (E_b) i pasywacji (E_p), oraz wartości gęstości prądu pasywacji (j_p) i prądu krytycznego pasywacji (j_{kryt}). Porównując schematyczne wykresy dla stopów tytanu i stali chromowej z rys.14 (wg. [40]) można stwierdzić, że chrom jako dodatek stopowy wpływa korzystnie pod względem odporności na korozję wżerową na oba gatunki stopów. Oddziaływanie molibdenu nie jest tak jednoznacznie korzystne, zwłaszcza dla stali w środowisku kwasu siarkowego (w środowisku zawierającym jony chloru jest z kolei korzystne), natomiast aluminium jako dodatek stopowy w stopach tytanu ma wyraźnie szkodliwy wpływ na odporność na korozję w roztworach kwasów nieutleniających. Dlatego projektując materiał odporny na korozję należy uwzględniać wpływ poszczególnych pierwiastków na właściwości elektrochemiczne w wybranych środowiskach.

a) b)



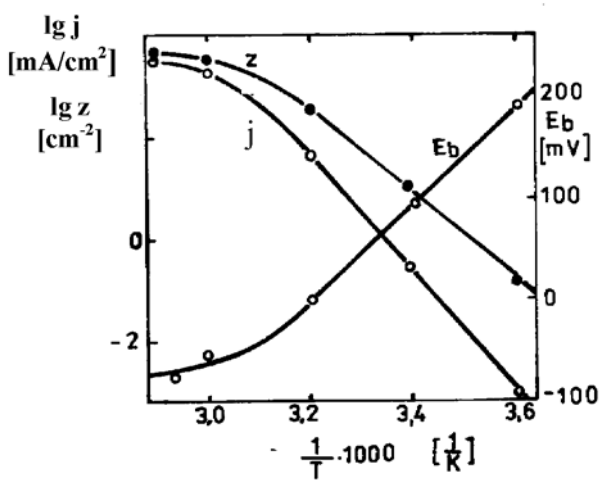
Rys.14. Wpływ dodatków stopowych na położenie punktów charakteryzujących krzywą polaryzacji anodowej stopów: a) Ti w roztworach kwasów nieutleniających, np. H_2SO_4, HCl, b) stopu Fe-Cr w roztworach H_2SO_4 bez jonów Cl^- i Br^-; ← działanie niekorzystne, ⇐ działanie korzystne; E_A^0 – potencjał anodowy równowagowy, E_{kor} – potencjał korozji, E_{kryt} – potencjał krytyczny pasywacji, E_p – potencjał pełnej pasywacji, E_b – potencjał przebicia, E_{trans} – potencjał transpasywny, j_p – gęstość prądu pasywacji, j_{kor} – gęstość prądu korozji, j_{kryt} – gęstość prądu krytycznego pasywacji

Podstawowymi parametrami środowiska, wpływającymi na stopień odporności na korozję wżerową są: stężenie jonów chlorkowych, stężenie jonów obcych i jonów wodorowych oraz temperatura i szybkość przepływu roztworu. Stwierdzono, że istnieje minimalne graniczne stężenie jonów Cl^- wywołujące korozję wżerową z tym, że wartość tego stężenia waha się w dość szerokich granicach zależnych od innych parametrów środowiskowych i materiałowych oraz maksymalne graniczne stężenie tych jonów, powyżej którego szybkość korozji ustala się bądź maleje. Ponadto stężenie jonów Cl^- ma wpływ na czas inkubacji korozji wżerowej. Im wyższe to stężenie i im wyższy potencjał krytyczny zarodkowania wżerów, tym okres inkubacji krótszy.

Gdy w roztworze zawierającym halogenki znajdują się aniony azotanów, azotynów lub siarczanów, to obniżają one podatność materiału na korozję wżerową. Natomiast wpływ stężenia jonów H^+, czyli pH roztworu nie jest jednoznaczny. Dla metali o wysokiej odporności na korozję obserwuje się tworzenie wżerów w całym zakresie pH, z największą podatnością dla

roztworów obojętnych i słabo zasadowych oraz słabo kwaśnych zawierających jony halogenków.

Wzrost temperatury środowiska wpływa jednoznacznie ujemnie na odporność na korozję wżerową (rys.15). Wraz z temperaturą wzrasta gęstość prądu korozji i udział powierzchniowy wżerów, natomiast potencjał przebicia maleje.



Rys.15. Wpływ temperatury na potencjał przebicia (E_b), gęstość powierzchniową wżerów (z) oraz gęstość prądu (j); stal austenityczna Cr-Ni

Zapobieganie korozji wżerowej polega na właściwym doborze materiału, technologii warstwy wierzchniej oraz, jeśli to możliwe, stosowaniu metod ochrony przed korozją.

W stalach odpornych na korozję dla obniżenia ich skłonności do korozji wżerowej stosuje się dodatek molibdenu w ilości do 5%, podwyższanie stopnia czystości stali (obniżanie zawartości węgla, siarki, fosforu, azotu), pasywację chemiczną jako ostatni etap wykończenia powierzchni.

Skuteczne jest stosowanie ochrony elektrochemicznej katodowej lub protektorowej, z potencjałem utrzymywanym poniżej potencjału przebicia lub inhibitorów zawierających aniony OH^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, SiO_3^{2-} (dodając je w odpowiednich stężeniach do środowiska).

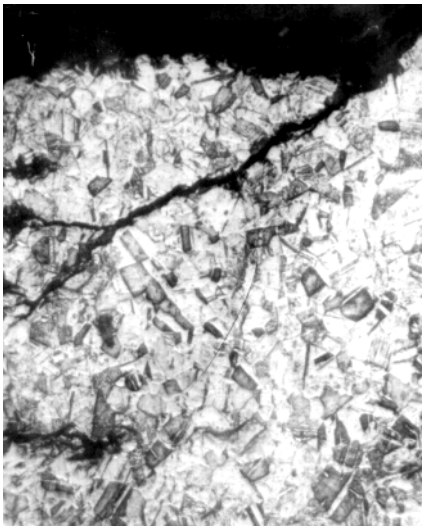
2.5. Korozja naprężeniowa i zmęczenie korozyjne

Wiele metali i konstrukcji ulega uszkodzeniom korozyjnym na skutek agresywności środowiska i jednoczesnego działania czynników mechanicznych. Do tego typu uszkodzeń należą korozja naprężeniowa, zmęczeniowa, kawitacyjna i erozyjna.

Pękanie naprężeniowe i zmęczeniowe wywołane są głównie naprężeniami pierwszego rodzaju, to znaczy naprężeniami w makroskali, występującymi w całej objętości i współmiernymi z wielkością elementu. Jeśli naprężenia zginające, rozciągające lub ściskające, będące efektem oddziaływań zewnętrznych lub przemian strukturalnych leżą z zakresie odkształceń sprężys-

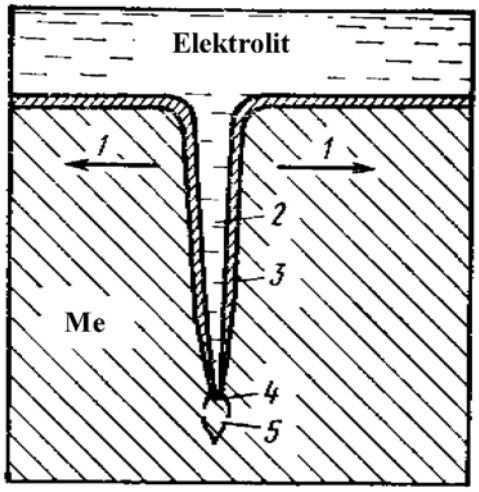
tych, to wpływają na obniżenie odporności materiału na korozję w wyniku dwóch procesów: obniżania stabilności termodynamicznej metalu na skutek dostarczenia energii (wpływ tego procesu jest bardzo mały) oraz naruszenia ciągłości warstwy pasywnej, powodującego obniżenie właściwości ochronnych tej warstwy. Takie naprężenia najczęściej sprzyjają korozji ogólnej, ale nie prowadzą do powstawania zlokalizowanych pęknięć materiału.

Pękanie korozyjne pod wpływem naprężenia może zachodzić tylko przy równoczesnym oddziaływaniu środowiska korozyjnego i naprężeń rozciągających. Mikronaprężenia i niejednorodność strukturalna materiału zakłócają w różnym stopniu przebieg pękania. Pęknięcia korozyjne rozwijają się zarówno po granicach ziaren (w przypadku niższych naprężeń) jak i śródkrystalicznie (rys.16). Przełomy, nawet w materiałach plastycznych, mają charakter kruchego pękania.



Rys.16. Pęknięcie w wyniku korozji naprężeniowej stali austenitycznej [26]

Mechanizm pękania korozyjnego, mimo wielu prac doświadczalnych i rozważań teoretycznych nie jest ostatecznie wyjaśniony [46]. Najogólniejszą i popartą największą liczbą badań jest teoria elektrochemiczna. Zgodnie z tą teorią podstawowym czynnikiem rozwoju pęknięcia jest przyspieszone anodowe rozpuszczanie materiału na czole w szczelinie pęknięcia. Zarodkowanie pęknięcia następuje w środowisku sprzyjającym korozji lokalnej. Przyłożone naprężenie może uszkodzić lokalnie warstwę pasywną, dając początek pęknięciu. Pęknięcie może być również zainicjowane na wżerze. Rozwój pęknięcia można rozpatrywać jako proces elektrochemiczny przyspieszony działaniem przyłożonego naprężenia, to znaczy jako pracę układu: słabo spolaryzowana anoda będąca depasywowanym wierzchołkiem pęknięcia i katoda będąca powierzchnią boczną szczeliny (rys. 17).



Rys.17. Schemat pękania korozyjnego: 1-kierunek naprężeń, 2-szczelina zawierająca elektrolit i produkty korozji, 3-warstwa pasywna (katoda), 4-przemieszczający się wierzchołek pęknięcia (anoda), 5-strefa maksymalnych naprężeń (przed czołem pęknięcia

Ponieważ wierzchołek pęknięcia znajduje się w stanie aktywnym i w strefie bezpośrednio przed nim koncentrują się naprężenia, atomy metalu mają w tym miejscu maksymalną energię i łatwo przechodzą do roztworu. Na szybkość rozwoju pękania korozyjnego wpływają też czynniki strukturalne - mikroniejednorodności, rodzaj i liczba dyslokacji, mikroodkształcenia, dyfuzja wodoru i adsorpcja anionów roztworu. W końcowym etapie niszczenia korozyjnego następuje pękanie lawinowe, prowadzące do przełomu.

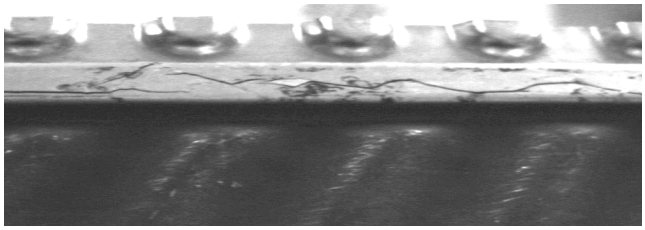
Skłonność do korozji naprężeniowej wykazują stale niskowęglowe, stale austenityczne, niektóre stale i stopy wysokowytrzymałe, stopy metali nieżelaznych (tab.1).

Zmęczenie korozyjne materiału to proces uszkodzenia w wyniku powstawania pęknięć pod wpływem środowiska korozyjnego i cyklicznych obciążeń, najczęściej nie przekraczających granicy plastyczności materiału (rys.18).

Tablica 1. Przykłady korozji naprężeniowej materiałów konstrukcyjnych

Materiał	Środowisko	Sposób pękania
Stale niskowęglowe	roztwory NO_3^-, OH^-, CO_3^-, bezwodny ciekły NH_3+O_2	międzykrystalicznie
	$H_2O \cdot CO \cdot CO_2$, bezwodny ciekły NH_3+O_2	śródkrystalicznie
Stale wysokowytrzymałe średniowęglowe i stopowe	kwasy, ługi, sole, wilgotne powietrze	między- i śródkrystalicznie

Stale austenityczne	roztwory OH^-, H_2O+O_2, $H_2SO_4+Cl^-$	międzykrystalicznie
	roztwory Cl^-, OH^-, $H_2SO_4+Cl^-$	śródkrystalicznie
Stopy tytanu	wodne i bezwodne roztwory Cl^-, Br^-, dymiący HNO_3, ciekły N_2O_4	między- i śródkrystalicznie
Miedź i stopy miedzi	roztwory i pary NH_3, aminy, woda, powietrze	między- i śródkrystalicznie
Stopy aluminium	roztwory Cl^-+O_2 (lub inny utleniacz), woda, powietrze	międzykrystalicznie
Nikiel i stopy niklu	stężone roztwory z OH^-, stopiony NaOH, H_2O+O_2, HF	między- i śródkrystalicznie
Stopy złota	roztwory Cl^-, $FeCl_3$, woda królewska, NH_4OH, HNO_3	między- i śródkrystalicznie



Rys.18. Pękanie w wyniku korozji zmęczeniowej płyty wymiennika ciepła [26]

Środowisko korozyjne przyspiesza zmęczenie materiału przy takiej samej intensywności naprężeń cyklicznych w porównaniu z badaniami w powietrzu czy suchej atmosferze gazowej. Na pprzykład dla stopów aluminium wytrzymałość zmęczeniowa obniża się w stosunku do badań na powietrzu o 30 ÷ 50% w środowisku wodnym i o ponad 200% w 3% roztworze NaCl.

Mimo intensywnych badań nad mechanizmem zmęczenia korozyjnego brak określenia zależności pomiędzy odpornością na korozję, zmęczeniem korozyjnym i odpornością na pękanie. W niektórych środowiskach stale wysokowytrzymałe odporne na korozję mają granicę zmęczenia zbliżoną do stali konstrukcyjnych.

Rozpatrując proces niszczenia w wyniku zmęczenia korozyjnego na poziomie zmian w mikro- i substrukturze podstawową rolę trzeba przypisać naprężeniom pojawiającym się w wyniku odkształceń sprężystych sieci krystalicznej na skutek wzrostu gęstości dyslokacji. W obszarach, w których na skutek poślizgu gęstość dyslokacji przekroczy wartość krytyczną, pojawiają

się mikropęknięcia. Linie poślizgu wychodzące na powierzchnię mogą też być miejscami inicjacji wżerów, od których rozpoczyna się mikropęknięcie. Przy dalszym cyklicznym obciążaniu mikropęknięcia przechodzą w makropęknięcia, które rozwijając się prowadzą do kruchego pękania materiału.

Korozji zmęczeniowej można częściowo zapobiegać stosując obróbkę warstwy wierzchniej wprowadzającą naprężenia własne ściskające lub korzystne zmiany strukturalne (np. przez azotowanie).

2.6. Kruchość wodorowa

Wodór w postaci cząsteczkowej nie dyfunduje w sieć żelaza ze względu na rozmiar cząsteczki, ale może pozostawać w nieciągłościach materiału, na przykład w mikroporach, pęknięciach itp.

Atomowy wodór tworzy z żelazem roztwór stały międzywęzłowy. Współczynnik dyfuzji wodoru w sieci żelaza zależy od czystości metalu i rodzaju sieci krystalicznej. Dla czystego α-Fe: $D_H = 10^{-5} cm^2/s$, dla stali o osnowie ferrytycznej: $D_H = 10^{-7} \div 10^{-9} cm^2/s$, dla stali o osnowie austenitycznej: $D_H = 10^{-11}\ cm^2/s$ [34].

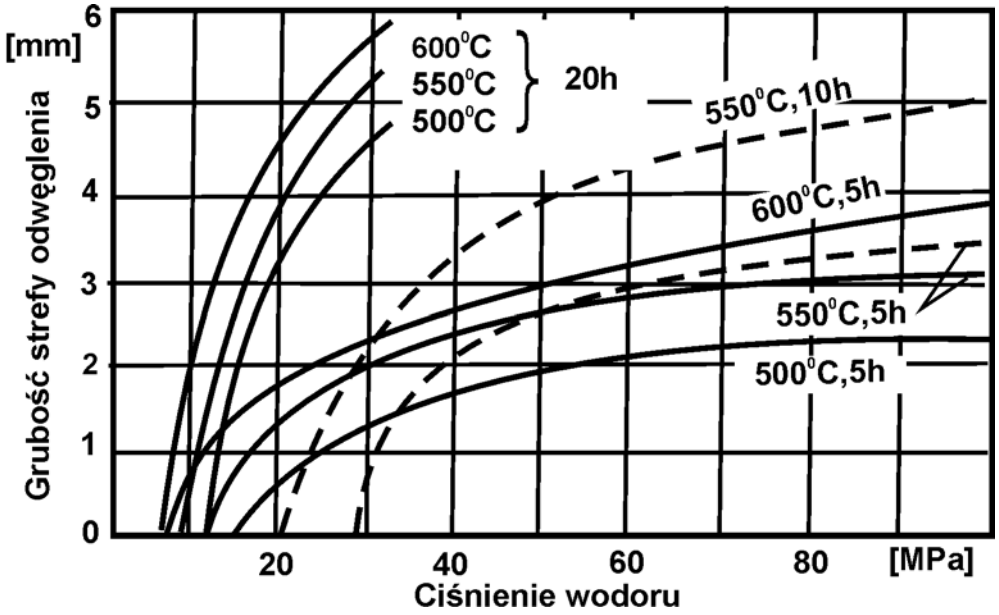
Dysocjacja $H_2 \rightarrow 2H$ wymaga pobrania z otoczenia energii 105 kcal/mol H_2, a więc może zachodzić tylko w wysokiej temperaturze.

W temperaturze pokojowej za szkodliwe oddziaływanie wodoru odpowiedzialne są dwa czynniki [24]:

- wystarczająca trwałość atomów wodoru na to, by po znalezieniu się na powierzchni metalu zdążyły w niego wniknąć;
- zdolność cząsteczek wodoru oraz innych gazów i par zawierających wodór do dysocjacyjnej chemisorpcji na powierzchni metalu; siły wiązania chemisorpcyjnego niektórych cząsteczek gazów i par z czystą powierzchnią metalu są tak duże, że przezwyciężają wzajemne przyciąganie się atomów w cząsteczkach, czego rezultatem jest odszczepianie się atomów wodoru, które ulegają adsorpcji na powierzchni metalu a następnie przenikają w głąb.

Rozpuszczalność atomów wodoru w żelazie wynosi 2 ÷ 8 ppm i zależy od odmiany alotropowej żelaza oraz parametrów procesu. Rozpuszczalność wodoru w fazie α-Fe oraz w ferrycie jest niższa niż w fazie γ-Fe oraz austenicie i wzrasta ze wzrostem temperatury i ciśnienia. W wyniku wygrzewania w wysokiej temperaturze może nastąpić znaczne nasycenie wodorem, który przy obniżaniu temperatury wydyfundowuje tylko częściowo. Wodór pozostający w roz-

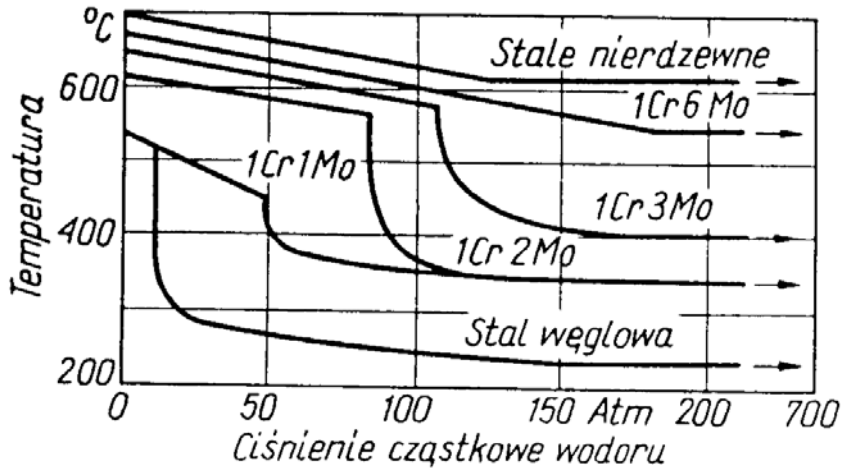
tworze i mikroporach, powoduje powstawanie pęcherzy i spękań prowadzących do wad wewnętrznych zwanych płatkami śnieżnymi. Obecność wodoru sprzyja też odwęglaniu stali (rys. 19).



Rys. 19. Wpływ temperatury i ciśnienia wodoru oraz czasu wygrzewania na grubość strefy odwęglenia w stalach węglowych; — stal 0,76%C, ---- stal 0,22%C

Odwęglanie zachodzi na skutek reakcji rozpuszczonego wodoru z węglem, w wyniku której powstaje metan. Grubość strefy odwęglenia zależy od ciśnienia wodoru oraz temperatury i czasu trwania obróbki cieplnej. Wpływ temperatury i czasu zabiegu na stopień odwęglenia jest bardziej istotny niż ciśnienia.

Pękanie wodorowe następuje po przekroczeniu pewnego progu naprężeń σ, w czasie 10 ÷ 100 minut od rozpoczęcia działania naprężenia. Progowe naprężenia σ dla danej stali są dużo niższe niż wytrzymałość na rozciąganie tej stali (np. σ = 470 MPa przy R_m = 1400 Mpa). Wpływ wodoru na właściwości mechaniczne widoczny jest szczególnie przy zginaniu i przy obciążaniu stałą siłą próbek z karbem. Ze wzrostem wytrzymałości na rozciąganie (R_m) podatność na szkodliwe działanie wodoru rośnie. Jeśli badana próbka nie posiada karbu to nawodorowanie obniża przewężenie (z) i wydłużenie (A), natomiast słabo wpływa na R_m. Podatność do kruchości wodorowej zależy ponadto od składu chemicznego i struktury stali oraz temperatury i ciśnienia wodoru (rys. 20).



Rys. 20. Wpływ temperatury i ciśnienia wodoru na odporność na korozję wodorową różnych gatunków stali; wystarczająca odporność występuje w obszarze poniżej krzywej oznaczonej symbolem stali

Kruchość wodorową opisuje teoria dekohezji [23] opierająca się na dwóch podstawowych założeniach:

- dyfuzja wodoru zachodzi pod wpływem gradientów naprężeń sprężystych; powoduje to akumulację atomów wodoru w miejscach spiętrzeń naprężeń rozciągających; w obecności karbu dyfuzja zachodzi w szczególności do miejsc na czole karbu lub wierzchołka pęknięcia; stwierdzenia te zostały udowodnione pomiarami tarcia wewnętrznego i metodą atomów znaczonych (atomów trytu);
- wodór zmniejsza siły wzajemnego przyciągania się atomów żelaza (siły kohezji) w sieci krystalicznej; silne przyciąganie Fe-H powoduje zbliżenie w sieci α-Fe czterech atomów żelaza do atomu wodoru, co powoduje oddalenie się tych atomów od pozostałych atomów żelaza; pod wpływem naprężenia lokalnego wiązanie Fe-Fe na dnie karbu może więc ulec rozerwaniu.

Źródłami wodoru stymulującego zjawisko kruchości wodorowej jako jednego z rodzajów korozji są:

- dysocjacyjna chemisorpcja cząsteczek H_2O, H_2S, NH_3,
- korozja z depolaryzacją wodorową lub mieszaną,
- wytrawianie metalu w kwasach,
- ochrona katodowa,
- elektrolityczne nakładanie powłok metalicznych (wodór z procesu elektrolizy nie może wydyfundować przez warstwę),
- wodór gazowy.

Obecność śladowych ilości siarkowodoru, fosforowodoru, arsenowodoru lub cyjanowodoru przyspiesza proces wnikania wodoru do metalu. Związki takie mogą pochodzić z procesów technicznych, np. cyjanki z kąpieli galwanicznych, arsen z HCl stosowanego do trawienia, fosfor i siarka ze stali. Zanieczyszczenie wodoru tlenem hamuje natomiast korozję stopów żelaza i tytanu.

Korozja wodorowa stanowi istotny problem w niektórych dziedzinach przemysłu [45]. Dotyczy to geologii oraz poszukiwań i eksploatacji ropy naftowej, gdzie stale narażone są na działanie H_2S. Dla stali niestopowych i niskostopowych o $R_e \cong 560$ MPa dolną granicą bezpiecznego ciśnienia siarkowodoru w gazach jest 10,13 hPa. Dla stali o wyższej granicy plastyczności, rzędu 910 MPa bezpieczna wartość graniczna ciśnienia siarkowodoru to tylko 0,1013 hPa. Gdy ciśnienie cząstkowe H_2S przekracza 101,3 hPa, nie obserwuje się wzrostu agresywności środowiska. Na intensywność korozji wodorowej w tym środowisku wpływa ponadto pH i temperatura. Dla pH>6 obserwuje się małą intensywność wnikania wodoru, a dla pH > 9 proces nawodorowywania jest zahamowany. Najszybsze pękanie wodorowe obserwuje się w temperaturze zbliżonej do 25°C. Powyżej temperatury 65°C pękanie jest powolne a powyżej temperatury 130°C całkowicie zanika.

Drugim środowiskiem groźnym dla trwałości stali jest beton stosowany w budownictwie. W prętach zbrojących beton obserwuje się szybkie pękanie wodorowe wtedy, gdy beton cechuje się niskim pH, zawiera dużo zanieczyszczeń siarczkowych, gdy zalewa się betonem pręty skorodowane.

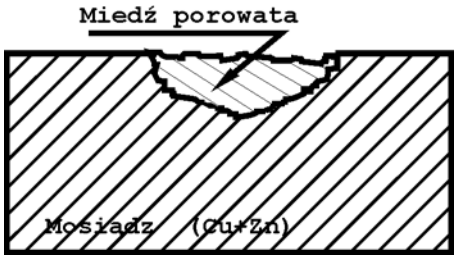
W przemyśle maszynowym kruchość wodorowa dotyczy przede wszystkim elementów sprężystych i o małych przekrojach pokrywanych elektrolitycznie powłokami metalicznymi: Zn, Cu, Cd (np. sprężyny). Elementy takie mogą wykazywać skłonność do opóźnionego pękania, ponieważ wytworzona powłoka galwaniczna uniemożliwia dyfuzję wodoru do atmosfery.

Jeśli nawodorowanie następuje w czasie obróbki cieplnej stali, to skutecznym sposobem odwodorowania jest powolne chłodzenie stali od temperatury 300°C. Wnikaniu wodoru zapobiega się też przez unikanie wilgoci w procesie wytapiania i odlewania stali, przedmuchiwanie argonem, wytapianie i przetapianie próżniowe.

2.7. Inne rodzaje korozji

Korozja selektywna polega na roztwarzaniu się składnika mniej szlachetnego w stopie dwuskładnikowym lub wieloskładnikowym na skutek tworzenia się lokalnych mikroogniw galwanicznych w obszarach o mikrosegregacji składu. W stopach dwufazowych rozpuszczaniu

ulega faza o niższym potencjale galwanicznym (anoda). Korozję selektywną obserwuje się tylko w tych stopach, w których strukturze występuje roztwór stały. Typowym przykładem stopów jednofazowych podatnych na korozję selektywną są mosiądze o strukturze α (o zawartości do 39% Zn), w których rozpuszczaniu selektywnemu ulega cynk (tzw. odcynkowanie mosiądzów) (rys.21).



Rys.21. Korozja selektywna mosiądzu

Ze wzrostem zawartości pierwiastka szlachetniejszego skłonność do tego typu korozji maleje aż do zaniku korozji selektywnej po osiągnięciu składu granicznego roztworu. W wyniku rozpuszczania się cynku w warstwie wierzchniej elementu pozostaje miedź w postaci porowatej, o małej wytrzymałości mechanicznej.

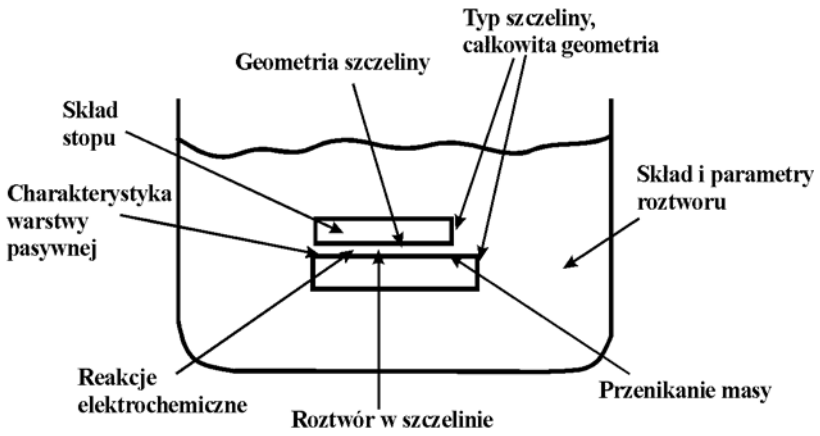
Do stopów dwufazowych ulegających korozji selektywnej należą: mosiądze o strukturze α + β (zawierające powyżej 39% Zn), w których rozpuszczeniu ulega bogatsza w Zn faza β, stale ferrytyczno-austenityczne, w których anodą staje się ferryt, żeliwa szare, w których grafit staje się katodą a metaliczna osnowa ulega utlenianiu. Na powierzchni żeliwa powstaje w wyniku korozji selektywnej porowata masa zawierająca grafit i tlenki żelaza. W odniesieniu do żeliw ten typ korozji nazywa się grafityzacją.

W wyniku korozji selektywnej obniżeniu ulegają wytrzymałość na rozciąganie i ciągliwość materiału, bez wyraźnych zewnętrznych objawów zniszczenia. Porowata pozostałość zachowuje bowiem pierwotny kształt elementu a powierzchnia wykazuje jedynie zmatowienie.

Korozji selektywnej zapobiega się stosując mikrododatki stopowe przeciwdziałające tworzeniu się ogniw galwanicznych, np. w mosiądzach takimi dodatkami są arsen, antymon, fosfor.

Korozja szczelinowa zachodzi na skutek tworzenia się lokalnych ogniw galwanicznych w wyniku niejednakowego napowietrzenia pomiędzy roztworem w szczelinie a pozostałą objętością roztworu [46]. Korozja szczelinowa zachodzi szczególnie dla stopów ulegających pasywacji. Jeśli element (skojarzenie dwóch elementów) posiadający szczelinę zanurzony zostanie w roztworze elektrolitu, w szczególności zawierającym chlorki, to w początkowym okresie zachodzą reakcje utleniania i redukcji na całej powierzchni, wewnątrz i na zewnątrz szczeliny. Gdy szczelina jest dostatecznie duża, dyfuzja tlenu do szczeliny jest wolniejsza niż usuwanie

go z obszaru szczeliny w wyniku reakcji. Obszar szczeliny staje się uboższy w tlen, co zapoczątkowuje korozję. Reakcja katodowa zachodzi na zewnątrz szczeliny a anodowa w szczelinie, prowadząc do rozpuszczania metalu. Jony metalu przechodzą do roztworu. Stężenie jonów metalu w szczelinie rośnie, tworzą się wodorotlenki. Ich wydzielanie się powoduje usuwanie jonów OH^- z roztworu i wydzielanie jonów H^+, co prowadzi do obniżania pH roztworu w szczelinie. Równocześnie rośnie stężenie jonów chlorkowych. Szybkość tych procesów zależy od gęstości prądu pasywacji oraz od wielkości szczeliny (rys.22). Jeśli nastąpi trwałe przerwanie warstwy pasywnej (w wyniku wzrostu do wartości krytycznej agresywności roztworu w szczelinie), zachodzi intensywne rozpuszczanie się metalu, równoważone przez redukcję tlenu na zewnątrz szczeliny.



Rys.22. Czynniki wpływające na proces korozji szczelinowej

Czynniki wpływające na inicjację i rozwój korozji szczelinowej pochodzą od rodzaju materiałów tworzących szczelinę, geometrii szczeliny oraz parametrów roztworu i procesów w nim zachodzących (tab.2).

Tablica 2. Czynniki wpływające na proces korozji szczelinowej

Czynnik	Parametry
Typ szczeliny	metal/metal metal/niemetal
Skład materiału	główne składniki stopowe domieszki zanieczyszczenia
Stan powierzchni (warstwy pasywnej)	trwałość warstwy gęstość prądu pasywacji
Geometria układu	ilość szczelin stosunek powierzchni zewnętrznej do wewnętrznej szczeliny
Geometria szczeliny	szerokość głębokość
Roztwór (na zewnątrz i wewnątrz	zawartość O_2 zawartość Cl

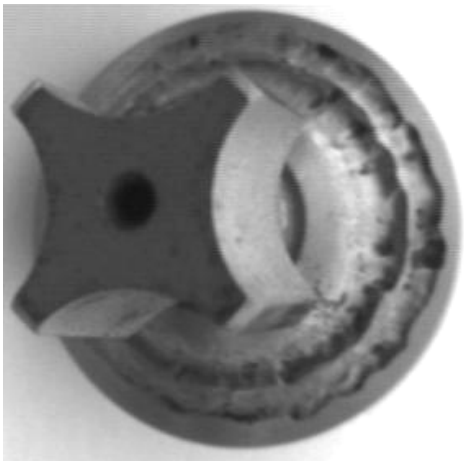
szczeliny)	pH temperatura objętość mieszanie
Przenikanie masy od i do szczeliny	migracja dyfuzja konwekcja

Podsumowując, aby zaszła korozja szczelinowa materiału metalowego niezbędne są:

- obecność czynnika utleniającego, najczęściej tlenu, tworzącego ogniwo stężeniowe;
- obecność jonów aktywujących, zwykle chlorkowych;
- dostatecznie mała pojemność roztworu buforowego, umożliwiająca powstanie znacznej różnicy pH pomiędzy szczeliną a powierzchnią.

Korozja erozyjna, zwana też turbulencyjną lub udarową, zachodzi pod wpływem burzliwego przepływu cieczy zawierającej cząstki stałe. Płynąca ciecz intensyfikuje dopływ agresywnego czynnika korozyjnego do powierzchni metalu i ułatwia mechaniczne oddzielanie produktów korozji od powierzchni na skutek naprężeń ścinających pomiędzy metalem i cieczą. Niszczenie może też być przyspieszane przez pęcherzyki gazu.

Powierzchnie, które uległy korozji erozyjnej mają metaliczny połysk na skutek braku produktów korozji i charakterystyczne zagłębienia (rys.23), podcięte w kierunku strumienia, z nawisem skierowanym przeciw prądowi.



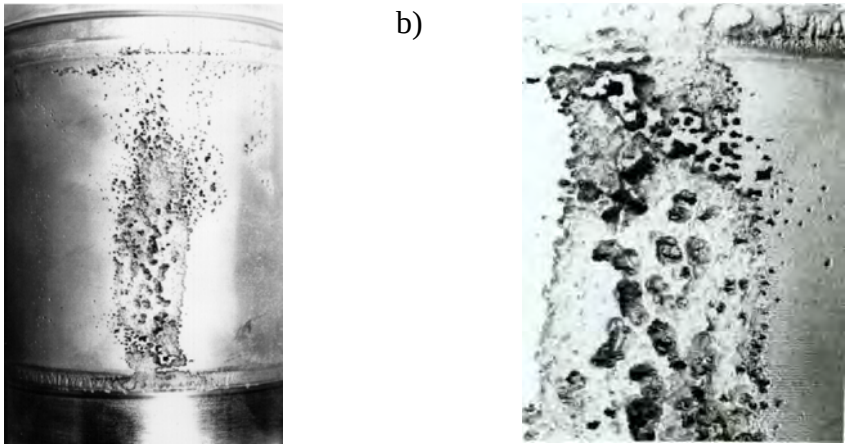
Rys.23. Efekty wystąpienia korozji erozyjnej grzybka zaworu homogenizatora

Korozja erozyjna występuje najczęściej w instalacjach z zamkniętym obiegiem wody, zarówno stalowych jak i z miedzi i jej stopów oraz na elementach o nieregularnych kształtach narażonych na przepływ burzliwy, na przykład kolankach, grzybkach zaworów i in.

Korozja kawitacyjna jest wynikiem działania środowiska agresywnego i nieustalonego przepływu cieczy. Zachodzi wtedy, gdy prędkość lokalna cieczy staje się na tyle duża, że rozpuszczone w niej pęcherzyki gazów i par mają wyższe ciśnienie niż ciśnienie statyczne cieczy.

Lokalne gwałtowne zahamowanie cieczy powoduje wzrost ciśnienia, który prowadzi do implozji (zapadania się) pęcherzyków na powierzchni metalu. Implozja niszczy ochronną warstwę tlenkową i uszkadza powierzchnię metalu. W wyniku kawitacji powierzchnia materiału staje się gąbczasta z charakterystycznymi głębokimi wżerami (rys.24).

a) b)



Rys.24. Korozja kawitacyjna tulei cylindrowej silnika 359M: a) wżery w płaszczyźnie ruchu korbowodu, b) wybrany fragment w powiększeniu ~2x w stosunku do wymiarów rzeczywistych

Korozji kawitacyjnej zapobiega się przez stosowanie ochrony katodowej lub inhibitorów korozji.

2.8. Korozja gazowa

Jeżeli tworzywo metaliczne zostanie poddane działaniu środowiska o właściwościach utleniających w podwyższonej temperaturze, wówczas powstają produkty reakcji, które w zależności od warunków i składu tworzywa mogą być lotne, ciekłe lub stałe. Produkty tworzą się przede wszystkim na powierzchni materiału jako zgorzelina, lecz w pewnych przypadkach proces utleniania może zachodzić równocześnie lub nawet wyłącznie w głębi tworzywa metalicznego, w wyniku dyfuzji utleniacza w głąb materiału (utlenianie wewnętrzne). Taki rodzaj korozji nazywany jest korozją gazową lub suchą, ponieważ w temperaturach w jakich zachodzi korozja nie następuje kondensacja wilgoci na powierzchni materiału. Substancjami gazowymi powodującymi korozję gazową są np.: tlen, para wodna, dwutlenek węgla, siarka gazowa, chlorowce.

Tworzenie się lotnych lub ciekłych produktów korozji wyklucza możliwość stosowania danego materiału w zakresie wysokich temperatur, ponieważ dopływ agresywnego gazu do powierzchni fazy metalicznej nie jest hamowany przez tworzenie się warstwy stałego produktu reakcji, zwanej zgorzeliną. Żaroodporność tworzywa metalicznego w danym ośrodku zależy

przede wszystkim od właściwości ochronnych powstającej zgorzeliny. Aby zgorzelina wykazywała własności ochronne powinny być spełnione cztery podstawowe warunki:

1. Zgorzelina tworząca się na powierzchni fazy metalicznej powinna być zwarta, tzn. pozbawiona nieciągłości umożliwiających przenikanie utleniacza do powierzchni metalu.
2. Produkt reakcji powinien wykazywać wystarczająco dużą przyczepność do podłoża, tak aby nie występowało okresowe odpadanie zgorzeliny od powierzchni metalu.
3. Szybkość dyfuzji utleniacza przez zgorzelinę musi być mała.
4. Związki chemiczne, z których zbudowana jest zgorzelina nie powinny tworzyć ze sobą bądź też z podłożem metalowym płynnych, niskotopliwych eutektyk.

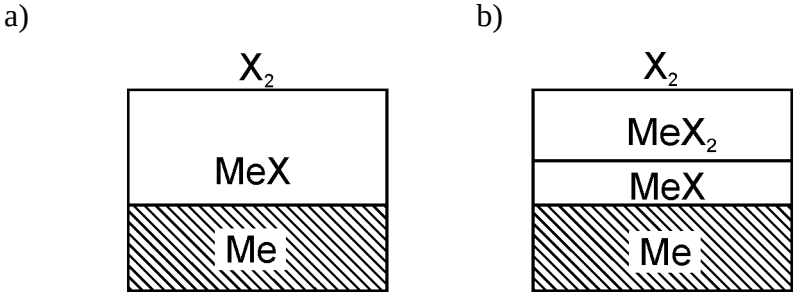
Właściwości ochronne zgorzeliny zależą przede wszystkim od jej zwartości. Jeżeli bowiem powstająca zgorzelina jest porowata, wówczas nie stanowi ona przeszkody dla dopływu gazu do powierzchni fazy metalicznej, w związku z czym szybkość procesu korozji nie jest hamowana tworzeniem się warstwy produktów reakcji. Jeżeli natomiast tworzy się zgorzelina zwarta, powierzchnia metalu zostaje oddzielona od środowiska agresywnego ciągłą warstwą produktu korozji i dalszy postęp korozji może zachodzić wyłącznie w wyniku dyfuzyjnego transportu masy przez zgorzelinę. Gdy objętość powstających produktów korozji jest mniejsza od równoważnej objętości przereagowanego metalu, wówczas pusta przestrzeń tworząca się między pierwotnie powstałą warstewką zgorzeliny i cofającą się powierzchnią metalu nie zostaje całkowicie wypełniona produktem, w wyniku czego zgorzelina ma strukturę porowatą. Jeżeli natomiast objętość tworzącego się produktu reakcji jest równa lub nieco większa od równoważnej objętości przereagowanego metalu, to strefa ubytku korozji jest całkowicie wypełniona przez produkt korozji i powstała zgorzelina jest zwarta.

Budowa i skład fazowy zgorzelin na metalach i stopach mogą być bardzo różne w zależności od warunków reakcji, czasu utleniania, składu środowiska agresywnego oraz rodzaju i składu materiału podstawowego.

Najczęściej na powierzchni metali i stopów tworzą się zgorzeliny dwu- lub wielowarstwowe, przy czym co najmniej jedna z warstw, zwykle zewnętrzna, jest zwarta. Tworzące się zgorzeliny mogą być jednofazowe lub wielofazowe [24].

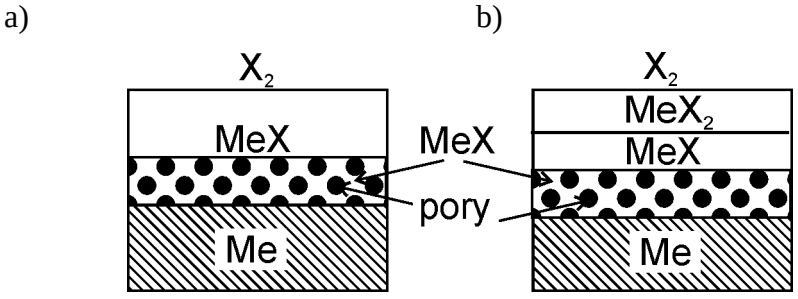
W początkowym procesie reakcji, gdy zgorzelina jest stosunkowo cienka, na powierzchniach płaskich utlenianego elementu tworzy się zgorzelina zwarta w całym swym przekroju, przylegająca ściśle do podłoża (rys.25 a). Jeśli metal może tworzyć z utleniaczem w podwyższonej temperaturze kilka termodynamicznie trwałych związków (w których metal będzie na różnym stopniu utlenienia), to powstająca zgorzelina może być wielofazowa (rys.25b). W warunkach równowagi termodynamicznej wielofazową zgorzelinę będą tworzyć tylko te

runkach równowagi termodynamicznej wielofazową zgorzelinę będą tworzyć tylko te związki, których prężność rozkładowa będzie niższa od ciśnienia cząstkowego danego utleniacza w atmosferze. Stosunek grubości poszczególnych warstw w zgorzelinie wielofazowej jest niezależny od czasu ale zależny od temperatury procesu korozji gazowej. Ze wzrostem temperatury rośnie grubość warstwy bezpośrednio przylegającej do materiału (tej, w której metal jest na najniższym stopniu utlenienia).



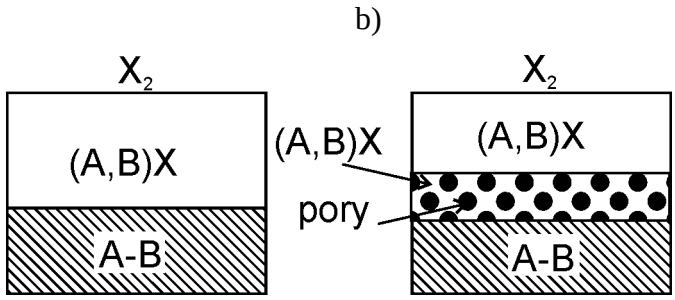
Rys.25. Schemat budowy zgorzeliny: a) jednofazowej, b) dwufazowej (dwuwarstwowej), w początkowym etapie jej powstawania

Podczas długotrwałego utleniania pomiędzy rdzeniem metalicznym i pierwotną zwartą warstwą zgorzeliny tworzy się z reguły porowata warstwa wewnętrzna, zbudowana z tej samej fazy produktu reakcji, z której składa się warstwa zgorzeliny sąsiadująca bezpośrednio z metalem w stadium początkowym. Na schemacie (rys.26a,b) przedstawiono budowę jedno i dwufazowej zgorzeliny na metalu w stadium tworzenia się porowatej warstwy wewnętrznej.



Rys.26. Schemat budowy zgorzeliny: a) jednofazowej, b) dwufazowej (wielowarstwowej) w późniejszym stadium jej powstania

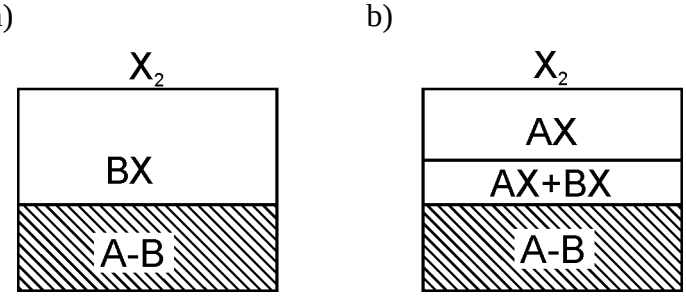
Na stopach dwuskładnikowych, jeżeli oba składniki A i B mogą tworzyć w warunkach reakcji związki chemiczne z utleniaczem X, przy czym wzajemna rozpuszczalność związków AX i BX jest nieograniczona, niezależnie od składu stopu powstaje zgorzelina jednofazowa (rys.27).



Rys.27. Schemat budowy jednofazowej zgorzeliny na stopie dwuskładnikowym: a) początkowe stadium reakcji, b) stadium późniejsze; związki AX i BX wykazują rozpuszczalność wzajemną nieograniczoną

Gdy związki obu metali z utleniaczem nie wykazują żadnej rozpuszczalności wzajemnej (oraz metale różnią się powinowactwem chemicznym do utleniacza), wówczas może powstawać zgorzelina homogeniczna zawierająca tylko jeden związek (np. BX, rys.28a), lub zgorzelina dwuwarstwowa heterofazowa, w której warstwę zewnętrzną tworzy związek metalu podstawowego z utleniaczem (np. AX), a heterofazową warstwę wewnętrzną mieszanina związków obu składników stopu z utleniaczem (AX+BX) (rys.28b). Przypadek przedstawiony na rys.28a jest jednym z przykładów utleniania selektywnego. O tym, który składnik stopu utworzy zgorzelinę w wyniku utleniania selektywnego, decydują następujące czynniki: skład chemiczny stopu, współczynniki dyfuzji składników stopu w osnowie oraz w zgorzelinie, cząstkowe ciśnienie utleniacza w atmosferze, rodzaj faz tworzących się w układzie potrójnym składniki stopu – utleniacz [24]. Minimalne stężenie pierwiastka, powyżej którego w danych warunkach reakcji będzie tworzyć się warstwa homogeniczna jego związku z utleniaczem można obliczyć z równania Wagnera [23,24].

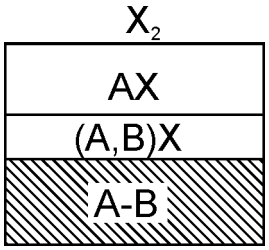
Tworzenie się zgorzeliny według schematu na rys. 28b zachodzi na przykład na stopach Fe – Cr w środowisku zawierającym jako utleniacz tlen lub siarkę.



Rys.28. Schemat budowy zgorzeliny na stopach dwuskładnikowych w przypadku: a) utleniania selektywnego, gdy stężenie składnika B jest wystarczające do utworzenia warstwy homogenicznej, b) tworzenia się produktów korozji gazowej wykazujących brak rozpuszczalności wzajemnej, składnik A jest składnikiem podstawo-

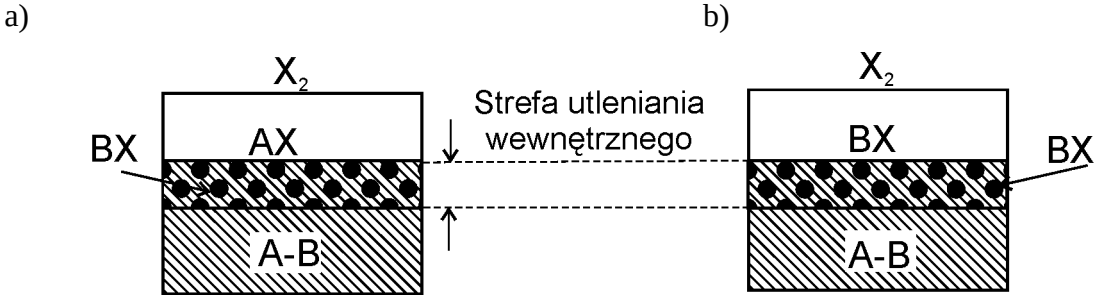
wym o niższym powinowactwie chemicznym do utleniacza niż składnik stopowy B

Gdy związki AX i BX wykazują w warunkach reakcji ograniczoną rozpuszczalność wzajemną, wówczas tworzyć się może heterofazowa zgorzelina dwuwarstwowa z ciągłą warstwą wewnętrzną związku o wyższym powinowactwie chemicznym do utleniacza (np. BX) nasyconego składnikiem o niższym powinowactwie chemicznym do utleniacza (w rozpatrywanym przypadku składnikiem A) (rys.29).



Rys. 29. Schemat budowy heterofazowej zgorzeliny na stopie dwuskładnikowym w przypadku ograniczonej rozpuszczalności wzajemnej związków AX i BX; składnik A jest składnikiem podstawowym o niższym powinowactwie chemicznym do utleniacza niż składnik stopowy B, (początkowe stadium procesu)

Jeżeli składnik utleniający atmosfery może dyfundować w głąb stopu i utworzyć związek z metalem o wyższym powinowactwie chemicznym (np. B) zanim składniki stopowe zdążą przedyfundować do powierzchni, to na stopach bogatych w metal A pod warstwą zgorzeliny AX tworzą się w stopie wysepki związku BX. Obszar występowania rozproszonej fazy BX w powierzchniowej warstwie stopu nosi nazwę strefy wewnętrznego utleniania. Na stopach bogatych w metal B tworzy się zgorzelina zbudowana wyłącznie z fazy BX, pod którą - podobnie jak na stopach bogatych w metal A tworzyć się może strefa wewnętrznego utleniania (rys.30).



Rys.30. Schemat budowy zgorzeliny i strefy wewnętrznego utleniania w przypadku tworzenia się jednofazowego produktu reakcji: a – stop bogaty w metal A, b – stop bogaty w metal B; powinowactwo chemiczne składnika B wyższe niż składnika A

W praktyce często składniki atmosfery rozpuszczają się w podłożu metalicznym powodując istotne zmiany właściwości fizykochemicznych i mechanicznych materiału niezależnie od zachodzących zjawisk korozji powierzchniowej. Zjawiska zachodzące wewnątrz materiału wskutek rozpuszczania się w nim składników środowiska zewnętrznego można podzielić na następujące grupy:

1. tworzenie się roztworów stałych;
2. przemiany fazowe typu alotropowego;
3. tworzenie się związków chemicznych lub faz pośrednich z rozpuszczających się składników atmosfery i składników materiału, wykazujących do tych pierwiastków powinowactwo chemiczne (np. utlenianie wewnętrzne, powstawanie węglików).

Z reguły do produktu reakcji przechodzą w przeważającej ilości te składniki materiału, które mają największe powinowactwo chemiczne do utleniacza. W związku z tym powierzchnia stopu granicząca z produktem reakcji wzbogaca się w składniki o niższym powinowactwie chemicznym. Między powierzchnią stopu a jego wnętrzem powstają więc gradienty stężeń wywołujące procesy dyfuzyjne.

Wzajemne oddziaływanie gazów i metali można usystematyzować w następujące grupy [23]:

1. gaz rozpuszcza się w metalu w znacznych ilościach oraz tworzy z nim związki chemiczne, np. układ Ti-O;
2. gaz rozpuszcza się w metalu, lecz nie tworzy z nim związków chemicznych, np. Fe-H;
3. gaz praktycznie nie rozpuszcza się w metalu, lecz tworzy z nim związki chemiczne, np. Fe-O;
4. gaz praktycznie nie rozpuszcza się w metalu oraz nie tworzy z nim związków chemicznych, np. Zn-H.

W procesie rozpuszczania się gazów w metalach można rozróżnić następujące procesy cząstkowe:

1. adsorpcja cząsteczek gazu na powierzchni metalu;
2. dysocjacja cząsteczek gazu na atomy lub jony;
3. wbudowanie się powstałych atomów lub jonów gazu do sieci krystalicznej metalu;
4. ich dyfuzja w głąb fazy metalicznej.

Rozpuszczalność i dyfuzja gazów w metalach zależy od składu chemicznego oraz struktury samego tworzywa. Występowanie dyslokacji, wakansów, niskokątowych granic bloków mo-

zaiki, granic ziaren oraz innych defektów struktury wpływa na pojemność absorpcyjną metalu w danych warunkach oraz na wielkość współczynnika dyfuzji.

Proces utleniania wewnętrznego zachodzi wówczas, gdy utleniacz wnikający do stopu z otaczającej atmosfery reaguje z jego składnikami, tworząc wydzielenia produktów reakcji. Częstą przyczyną tego zjawiska jest małe stężenie tlenu w otaczającej atmosferze, nie wystarczające do wytworzenia się warstwy produktu reakcji tlenu z metalem podstawowym.

Z punktu widzenia mechanizmu utleniania wewnętrznego można wyróżnić dwa następujące przypadki przebiegu tego zjawiska:

1. gdy strefa utleniania wewnętrznego tworzy się przy równoczesnym powstaniu zgorzeliny na powierzchni stopu;
2. gdy proces utleniania wewnętrznego zachodzi w warunkach bezpośredniego stykania się atmosfery agresywnej z powierzchnią materiału.

Głównymi składnikami powodującymi utlenianie wewnętrzne są tlen, azot i wodór. Migrują one szybko w głąb materiału tworząc roztwory międzywęzłowe. Wodór wnikając do metalu reaguje z węglem tworząc węglowodorki np. metan, powodując korozję wodorową.

3. Korozja w różnych środowiskach

3.1. Korozja atmosferyczna

Korozja atmosferyczna jest najbardziej rozpowszechnionym procesem niszczenia materiałów. Ze względu na rodzaj atmosfery i mechanizm procesu wyróżnić można korozję w:

- atmosferze suchej, w której zachodzi korozja chemiczna;
- atmosferze wilgotnej, w której zachodzi korozja elektrochemiczna z depolaryzacją tlenową;
- atmosferze mokrej, w której para wodna ulega kondensacji na powierzchni materiału tworząc warstewkę wody; warunki i mechanizm korozji jest wtedy zbliżony do korozji materiału zanurzonego w elektrolicie.

Rodzaj atmosfery uzależniony jest przede wszystkim od klimatu. W zależności od warunków meteorologicznych panujących w określonych obszarach kuli ziemskiej wyodrębnia się następujące strefy klimatyczne:

- umiarkowaną, charakteryzującą się wahaniami temperatury w zależności od pory roku, w przedziale od około +40°C do około -40°C i średnią ilością opadów;
- polarną, charakteryzującą się zmianami temperatury od -70°C do (0÷6°)C oraz bardzo małą ilością opadów;
- tropikalną wilgotną, o dużej wilgotności względnej i temperaturze przekraczającej +40°C;
- tropikalną suchą, o niskiej wilgotności i temperaturze przekraczającej +40°C.

W każdej z tych stref klimatycznych korozja zachodzi z różną intensywnością, zależną dodatkowo od mikroklimatu (np. mikroklimat morski, mikroklimat obszarów zalesionych itp.). Działalność człowieka wprowadza dodatkowe zmiany w atmosferze, głównie zanieczyszczając ją pyłami i gazami, i z tego względu wyróżnia się atmosfery: miejską, wiejską i przemysłową.

Czysta atmosfera praktycznie nie wywołuje korozji w strefach o bardzo małej ilości opadów – w obszarach podbiegunowych oraz pustynnych. Wraz ze wzrostem wilgotności agresywność atmosfery rośnie. Wartość krytyczna wilgotności względnej, od której obserwuje się

gwałtowny wzrost szybkości korozji, wynosi około 75% dla atmosfery czystej i (60 ÷ 75)% dla atmosfery zanieczyszczonej.

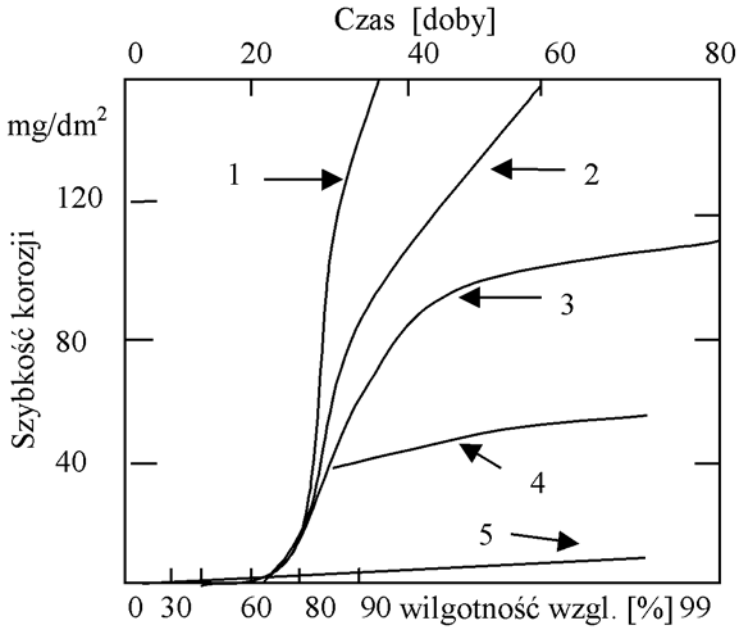
Większość zanieczyszczeń występujących w atmosferze przyśpiesza korozję. Zanieczyszczeniami są:

- cząstki stałe, np. kurz, piasek, pył węglowy, sadza, związki chemiczne w postaci cząstek rozpylonych w powietrzu np. siarczan amonu, itp.;
- cząstki ciekłe, np. mgła, para wodna nasycona gazami lub związkami chemicznymi;
- gazy, np. dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, siarkowodór, chlorowodór, amoniak, tlenki azotu itp.

Cząstki stałe, osiadając na konstrukcjach, mogą powodować mechaniczne niszczenie warstwy ochronnej lub stanowią ośrodki kondensacji wilgoci.

Zanieczyszczenia ciekłe oraz gazy rozpuszczone w warstewce wody pokrywającej powierzchnię metalu, zwiększają stężenie i agresywność elektrolitu.

Za najbardziej szkodliwe zanieczyszczenia, w aspekcie zagrożenia korozją, uważane są: dwutlenek siarki pochodzący ze spalin (którego stężenie może okresowo dochodzić do 100 $mg \cdot m^{-3}$) oraz siarczan amonu (rys.31).



Rys.31. Szybkość korozji stali w funkcji wilgotności względnej powietrza i czasu ekspozycji w atmosferze o różnym składzie zanieczyszczenia: 1 – cząstki sadzy + 0,01% SO_2, 2 – cząstki siarczanu amonu + 0,01% SO_2, 3 – 0,01% SO_2, 4 – cząstki siarczanu amonu bez SO_2, 5 – powietrze czyste

3.2. Korozja ziemna

Gleba stanowi środowisko korozyjne, w którym korozja przebiega jako proces elektrochemiczny. O szybkości korozji decyduje oporność elektryczna gleby, zależna głównie od jej wilgotności i zasolenia. Wraz ze zmniejszaniem się oporności (na skutek wzrostu wilgotności i zasolenia) rośnie agresywność gleby. Inne czynniki, np. natlenienie, skład chemiczny, obecność mikroorganizmów, decydują w mniejszym stopniu o agresywności środowiska ziemnego.

3.2.1. Charakterystyka gleby

Właściwości fizykochemiczne różnych rodzajów gleby zależą głównie od wielkości ziaren. Typ gleby (klasa granulometryczna) może być scharakteryzowany przez wielkość, liczbę i powierzchnię ziaren w jednostce objętości oraz wysokość podsiąkania kapilarnego wody (tab.3).

Tablica 3. Charakterystyka niektórych składników mineralnych gleb [46]

Klasa granulometryczna	Średnica ziaren D [mm]	Liczba ziaren w 8 dm^3	Wysokość podsiąkania kapilarnego
Żwir	20 ÷ 2	$10^3 \div 10^6$	<0,03
Piasek	2 ÷ 0,2	$10^6 \div 10^9$	0,03 ÷ 0,3
Piasek drobny	0,2 ÷ 0,02	$10^9 \div 10^{12}$	0,3 ÷ 3
Ił pyłowy	0,02 ÷ 0,002	$10^{12} \div 10^{15}$	3 ÷ 30
Ił drobny	0,002 ÷ 0,0002	$10^{15} \div 10^{18}$	30 ÷ 300
Ił koloidalny	<0,0002	$>10^{18}$	>300

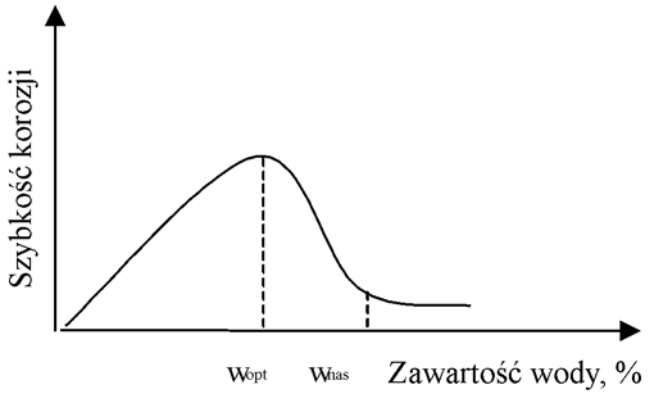
Jako środowisko korozyjne gleba stanowi ciało porowate zbudowane ze składników o różnej twardości, rozpuszczalności i właściwościach higroskopijnych oraz organizmów żywych, zawierające wodę i powietrze.

3.2.2. Wilgotność i napowietrzenie

Zawartość wody w glebie zależy od jej kapilarności, ilości opadów i poziomu wód gruntowych. Powyżej poziomu wody gruntowej cienkie pory kapilarne są wypełnione wodą a większe powietrzem.

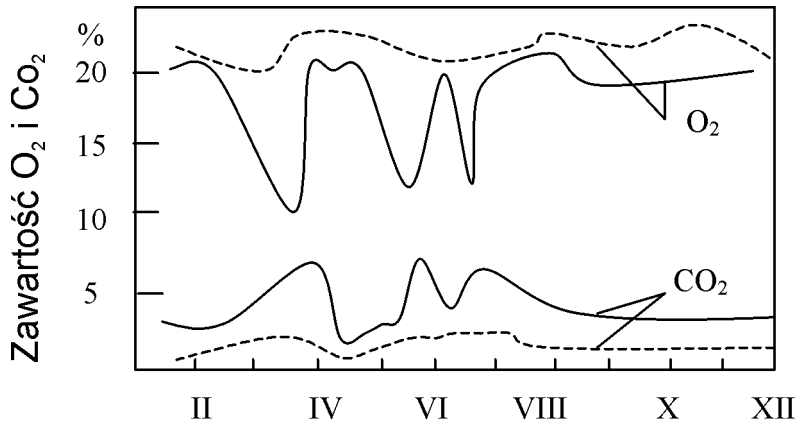
Aby zaszła korozja materiału w glebie muszą być określone ilości wody i tlenu. Przy braku tlenu korozja może zachodzić z udziałem bakterii.

Szybkość procesu korozji zależy od stopnia wypełnienia porów wodą (wilgotności gleby) (rys.32). Przy dużym nasyceniu gleby wodą (powyżej w_{nas}) tlen może dyfundować tylko przez wodę, co jest procesem bardzo powolnym, a więc szybkość korozji będzie niewielka (taka szybkość występuje np. poniżej poziomu wód gruntowych). Jeśli tylko część porów w glebie jest wypełniona wodą (np. powyżej poziomu wód gruntowych), to tlen przenika na drodze dyfuzji w fazie gazowej. Jest to relatywnie szybszy proces, więc szybkość korozji będzie znaczna (na wykresie – rys.32 – zakres w otoczeniu w_{opt}).



Rys.32. Szybkość korozji jako funkcja wilgotności gleby

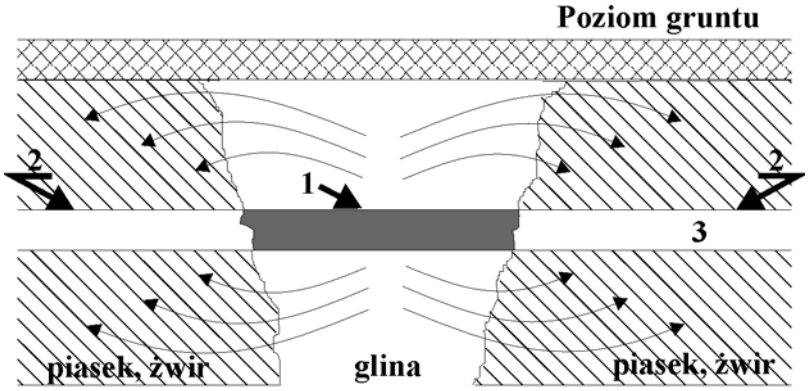
Skład powietrza w porach gleby różni się od powietrza atmosferycznego, ze względu na zachodzące procesy biochemiczne. Obserwuje się wzrost zawartości dwutlenku węgla i spadek zawartości tlenu, zwłaszcza w okresie wzmożonej wegetacji (rys.33), co wpływa na szybkość korozji. Wahania składu fazy gazowej w glebie są znacznie większe dla gleb ciężkich (bardziej zwartych).



Rys.33. Zmiana składu gleby na głębokości 0,3 m w funkcji pory roku: gleba gliniasta ciężka – linie ciągłe, gleba piaszczysta – linie przerywane

W przypadku stałego napowietrzenia gleby piaszczyste, spulchnione, słabo zawilgocone (tzw. gleby lekkie) są silniej agresywne niż gleby ciężkie (gliniaste i ilaste). Jeśli jednak ułożo-

ny zostanie np. rurociąg stalowy na obszarze o zmiennym stanie gleb, to strefa słabiej napowietrzona (w glebie gliniastej) będzie obszarem anodowym ogniwa korozyjnego o nierównomiernym napowietrzeniu i ona będzie strefą korozji (rys.34).



Rys.34. Korozja rurociągu w wyniku działania makroogniwa korozyjnego o różnym napowietrzeniu; 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – przewód (rura); obszary zakreskowane – gleba piaszczysta, żwirowa itp., dobrze natleniona, obszar nie zakreskowany – gleba gliniasta, słabo natleniona

3.2.3. Skład chemiczny gleby i jej pH

W skład gleb wchodzą związki nieorganiczne i organiczne. Najczęściej występujące sole mineralne to: chlorki, siarczany, węglany, wodorowęglany, azotany i azotyny sodu, potasu, wapnia i magnezu. Główne substancje gazowe to powietrze, siarkowodór i dwutlenek węgla. Związkami organicznymi są kwasy organiczne i związki humusowe powstające podczas rozkładu substancji organicznych.

Chlorki, siarczany i azotany zazwyczaj przyspieszają korozję. Węglany wapnia i magnezu hamują proces korozji przez tworzenie warstw ochronnych na powierzchni metalu.

Większość gleb wykazuje odczyn obojętny lub zbliżony do niego i w nich skłonność do korozji zależy od innych czynników niż skład chemiczny. W przypadku gleb kwaśnych o pH 3 ÷ 4, zawierających zazwyczaj kwasy organiczne lub kwas węglowy, oraz zasadowych o pH 10 ÷ 12, zawierających głównie węglany, obserwuje się znaczną agresywność korozyjną.

Obecność mikroorganizmów, przede wszystkim bakterii beztlenowych redukujących siarczany oraz wykorzystujących tlen ze środowiska, intensyfikuje proces korozji nawet w glebach o odczynie obojętnym. Szczególnie sprzyjające korozji są gleby o pH 5,5÷8,5 i temperaturze (25÷30)°C. Lokalne zanieczyszczenia środowiska ściekami przemysłowymi lub komunalnymi, żużlem, rozkładającymi się substancjami organicznymi itp. dodatkowo przyspieszają korozję.

3.2.4. Przewodnictwo elektryczne gleby

Przewodnictwo elektryczne (a więc i oporność właściwa) gleby może być w pewnym zakresie miarą jej agresywności korozyjnej. Wraz ze wzrastającą opornością właściwą (ρ) maleje zagrożenie agresywnością gleby. Powyżej wartości ρ=100 om·m gleby uważane są za nieagresywne. Parametr ten można stosować do oceny korozyjności tylko w odniesieniu do gleb niecałkowicie nasyconych wilgocią.

Dodatkowym zagrożeniem dla konstrukcji metalowych w glebie są prądy błądzące, pochodzące z instalacji elektrycznych, np. z trakcji tramwajowych, kolejowych. W miejscach odpływu prądu do ziemi fragmenty konstrukcji stalowych, aluminiowych i ołowiowych ulegają korozji o intensywności rosnącej z wartością chwilowego natężenia prądu. O szybkości korozji pod wpływem prądów błądzących, oprócz natężenia prądu, decydują też częstotliwość prądu zmiennego oraz wielkość obszarów pozbawionych izolacji, umożliwiających odpływ prądu. Najbardziej niebezpieczne są małe obszary niszczone w wyniku korozji wżerowej.

3.2.5. Korozja mikrobiologiczna

W głębokich warstwach gleby pozbawionych dopływu tlenu może zachodzić korozja mikrobiologiczna na skutek działania bakterii beztlenowych. Szczególnie groźne są bakterie redukujące siarczany, bakterie utleniające siarkę i bakterie redukujące azotany (III) do amoniaku lub azotu. W wyniku reakcji zachodzących w komórkach bakterii powstają jony S^{2-} lub HS^{-}, które są efektywnymi katalizatorami procesów utleniania metali i depolaryzacji wodorowej. W wyniku reakcji wtórnych oprócz tlenku metalu powstaje też siarczek, np. Fe_3O_4 i FeS w przypadku korozji stali.

Korozję mikrobiologiczną obserwuje się nie tylko w glebach ale również w wodzie morskiej, w sieciach wodociągowych i ściekowych, w instalacjach centralnego ogrzewania, w rurociągach i zbiornikach produktów petrochemicznych i in., gdyż mikroorganizmy łatwo przystosowują się do warunków środowiska, dobrze tolerują niektóre zanieczyszczenia, wytwarzają szczepy o różnorodnej tolerancji na temperaturę, poziom pH, zasolenie itp.

3.3. Korozja w gazach suchych

W środowisku suchych gazów o szybkości korozji decydują następujące czynniki:

- skład chemiczny, temperatura, ciśnienie i prędkość przepływu gazu;
- żaroodporność materiału konstrukcyjnego.

Najczęściej spotykane środowiska gazów suchych w praktyce przemysłowej to:

- powietrze ($O_2 + N_2$),

- mieszanina $CO + CO_2$,
- gazy zawierające siarkę i związki siarki, np.: $SO_2 + O_2$, H_2S,
- gazy spalinowe.

Rzadziej występujące ale również agresywne są gazy suche zawierające amoniak, węglowodory lub chlorowce.

Korozja w suchych gazach jest procesem wysokotemperaturowym [12,24,34,47]. Znajomość odporności materiału na utlenianie wysokotemperaturowe oraz rodzaju i jakości tworzącej się zgorzeliny, ułatwia przewidywanie zachowania się stopów w gazach zawierających składniki agresywne. Zagadnienia związane z utlenianiem wysokotemperaturowym zostały omówione w rozdz.2.8.

Tlenek i dwutlenek węgla są składnikami atmosfer ochronnych stosowanych w przemyśle metalurgicznym i metalowym, w chłodziwach reaktorów jądrowych, w przemyśle chemicznym i in. Szybkość utleniania metali w CO_2 jest niższa niż w powietrzu, np. dla stali w temperaturze poniżej 1000°C jest niższa 5 ÷ 10 razy.

Jeśli na powierzchni materiału wytworzy się zgorzelina, to węgiel pochodzący z rozpadu tlenków może osadzać się na zgorzelinie lub dyfundować w głąb materiału tworząc np. węgliki. W bardzo wysokiej temperaturze dominującym procesem może być nawęglanie (zamiast utleniania). W szczególnych przypadkach, np. wyżarzania stopów magnezu w atmosferze CO_2, jako produkty korozji mogą tworzyć się węglany.

Siarka jako składnik gazów suchych jest bardziej agresywna od tlenu. Obserwuje się korozyjne działanie siarki elementarnej, tlenków siarki i siarkowodoru. Siarka tworzy z metalami eutektyki o niższych temperaturach topnienia niż tlenki. Ze względu na dużą prężność rozkładową siarczków sprzyja ona korozji międzykrystalicznej (duże ciśnienie cząstkowe S). Mimo niskiej rozpuszczalności siarki w metalach sprzyja ona korozji wżerowej.

Metale w większości wykazują inną odporność na działanie siarki niż tlenu. W podwyższonej temperaturze mniejszą odporność na działanie siarki wykazują nikiel, srebro i miedź. Bardzo wysoka odporność na oddziaływanie S jest cechą Mo i W, które ulegają utlenianiu. Aluminium i chrom są jednakowo odporne na działanie siarki i tlenu natomiast pierwiastki z grupy żelazowców mogą być stosowane w środowisku zawierającym siarkę tylko do temp. 200 ÷ 300°C.

Tlenki siarki są składnikiem środowisk zawierających produkty spalania paliw zasiarczonych. Jako produkty korozji w tego typu gazach mogą powstawać:

tlenki metali (np. Ti) $4Me + 2SO_2 \rightarrow 4MeO + 2S_2$

tlenki i siarczki metali (np. żelazowców) $3Me + SO_2 \rightarrow 2MeO + MeS$

tlenosiarczki (np. Mg, Cr) $Me + SO_2 \rightarrow Me(S,O)$

Obecność siarczków w stopach metali jest jedną z przyczyn korozji wżerowej.

Siarkowodór występuje głównie w środowiskach związanych z procesami technologicznymi w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym, najczęściej w połączeniu z wodorem, węglowodorami, związkami organicznymi ropopochodnymi. Szybkość korozji w gazach zawierających H_2S rośnie: ze wzrostem jego stężenia, ze wzrostem ciśnienia cząstkowego siarkowodoru, ze wzrostem ciśnienia innych gazów w środowisku (przy stałym ciśnieniu siarkowodoru), z obecnością wodoru i tlenu.

Zapobieganie korozji siarkowej polega na stosowaniu dodatków stopowych podwyższających odporność na oddziaływanie siarki i jej związków. Najczęściej stosuje się chrom i aluminium oraz molibden i wolfram. Stopy Fe-Cr, Ni-Cr i Co-Cr mają zbliżoną odporność, jeśli zawierają taką samą ilość chromu. Dodatek Al>2% do stopów żelaza powoduje wzrost ich odporności przez tworzenie związku Al_2S_3 w warstwie zgorzeliny, z wyjątkiem stali austenitycznych (chromowo-niklowych).

Gazy spalinowe są agresywne korozyjnie w stosunku do metali i ich stopów w stopniu zależnym od:

- rodzaju materiału,
- składu chemicznego paliwa,
- rodzaju paliwa i warunków spalania,
- temperatury na styku gaz-element konstrukcyjny.

Ze względu na skład chemiczny spaliny można podzielić na trzy typy:

I. bezsiarkowe i bez popiołu (bardzo rzadki przypadek),

II. z siarką ale bez popiołu,

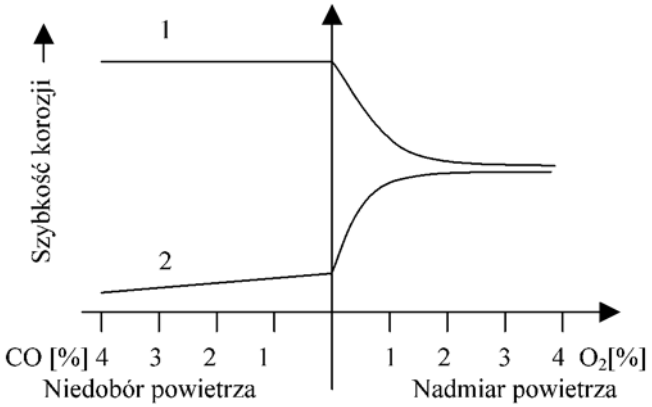
III. z siarką i popiołami.

Paliwa stałe, ciekłe lub gazowe mogą być spalane z nadmiarem lub niedomiarem powietrza.

Korozyjne oddziaływanie spalin I typu jest podobne do oddziaływania środowisk zawierających CO_2, O_2, N_2, CO, H_2O.

W spalinach II typu zawsze jest obecny dwutlenek siarki (SO_2). Agresywność tych spalin zależy od potencjału chemicznego tlenu. Przy spalaniu z niedoborem powietrza (a więc przy małym potencjale chemicznym tlenu) w zgorzelinie tworzą się siarczki, natomiast przy spalaniu z nadmiarem powietrza tworzą się tlenki. Szybkość korozji metalu w kontakcie ze spalinami

powstającymi w procesie spalania z nadmiarem powietrza nie zależy od obecności SO_2 (rys.35). Niedobór powietrza w procesie spalania powoduje, że powstające spaliny zawierające związki siarki działają silniej korozyjnie niż spaliny wolne od tych związków (rys.35). Jeśli ilość powietrza jest wystarczająca do całkowitego spalenia, ale składniki gazu nie są dokładnie wymieszane i spalanie nie zaszło do końca, to korozja będzie znacznie szybsza.



Rys.35. Szybkość korozji stali niskowęglowej w atmosferze gazów spalinowych w zależności od składu gazów: 1 - środowisko zawierające 0,15% SO_2, 2 - środowisko nie zawierające SO_2

W spalinach III typu agresywne korozyjnie mogą być również popioły. Składniki popiołu mogą reagować z warstwą pierwotną zgorzeliny, a następnie produkty reakcji mogą ulegać dalszym reakcjom ze składnikami gazów.

Składnikami agresywnymi popiołów są:

- siarczany metali alkalicznych,
- chlorki,
- związki wanadu.

Popioły zawierające siarczany pochodzą głównie z paliw stałych. Spośród substancji tworzących popiół najbardziej agresywne oddziaływanie wykazują siarczany i pirosiarczany metali alkalicznych, np. potasu. W wyniku reakcji z tlenkami ze zgorzeliny i składnikami ze spalin powstają:

$$\underset{\text{(ze zgorzeliny)}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{(z popiołu)}}{3K_2SO_4} + \underset{\text{(ze spalin)}}{3SO_3} \Rightarrow 2K_3Fe(SO_4)_3 \qquad (16)$$

lub

$$Fe_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \Rightarrow 2K_3Fe(SO_4)_3 \qquad (17)$$

Związki $K_3Fe(SO_4)_3$ i K_2SO_4 tworzą w temperaturze T_E=627°C mieszaninę eutektyczną i od tej temperatury rozpoczyna się korozja stali. W temperaturze około 800°C następuje rozkład mieszaniny na siarczany potasu i żelaza. Jeśli oprócz siarczanu potasu w popiołach znajduje się też siarczan sodu, to dolna granica agresywności wynosi 560°C. Obecność chromu w stalach powoduje tworzenie się związku $K_3Cr(SO_4)_2$.

Popioły zawierające chlorki pochodzą ze spalania węgla kamiennego i brunatnego. Najczęściej jest to chlorek sodu, z równoczesną obecnością Na_2SO_4. NaCl jest agresywny tylko w obecności tlenu. Produkty reakcji nie wykazują właściwości ochronnych. Dominujący typ korozji to korozja międzykrystaliczna, szczególnie w przypadku elementów wykonanych ze stali austenitycznych lub stopów niklu. Dla podwyższenia odporności tych materiałów na korozję stosuje się dodatki stopowe Al, Ti i Nb lub pokrywanie aluminium.

Popioły zawierające związki wanadu (V_2O_5) pochodzą z nafty surowej, tanich olejów pędnych, mazutu, oleju opałowego. Najczęściej w produktach spalania równocześnie obecny jest siarczan sodu. Spaliny takie powodują niszczenie korozyjne turbin gazowych, szczególnie jeśli spalanie zachodzi z nadmiarem powietrza. Powstająca zgorzelina jest porowata, z pęknięciami na krawędziach. Pory wypełnione są ciekłymi produktami reakcji powodującymi dalsze niszczenie korozyjne.

Wyróżnia się następujące mechanizmy korozyjnego oddziaływania popiołów:

- pełnią rolę katalizatorów transportu tlenu w kierunku do tworzywa metalicznego – związki zawarte w popiołach mają znaczną prężność rozkładową i łatwo ulegają dysocjacji a powstający tlen atomowy jest bardzo aktywny;
- atomy lub jony pierwiastków zawartych w popiołach wbudowują się w sieć krystaliczną produktów reakcji – prowadzi to do wzrostu gęstości defektów głównie wtedy, gdy wbudowujący się składnik ma budowę jonową oraz jego jony mają wartościowość różną od podstawowego składnika sieci krystalicznej zgorzeliny;
- następuje rozpuszczanie się metalu w niskotopliwych tlenkach, tworzących się wskutek obecności agresywnych składników popiołów – powstają wtedy ciekłe eutektyki zgorzelina-popiół.

Nierównomierne osadzanie się popiołów może powodować korozję miejscową. Gazy spalinowe zawierające popioły mogą prowadzić do korozji katastrofalnej, czyli utleniania wysokotemperaturowego ze wzrastającą szybkością. Zachodzi ona wtedy, gdy powstający tlenek metalu jest lotny (np. tlenki molibdenu, wanadu, wolframu) lub gdy tworzą się niskotopliwe mieszaniny tlenków pod warstwą zgorzeliny. Związki takie w stanie lotnym bądź ciekłym niszczą

zgorzelinę odsłaniając metal. Ponadto ciekłe tlenki spełniając rolę elektrolitu prowadzą do korozji elektrochemicznej.

3.4. Korozja w wodzie morskiej

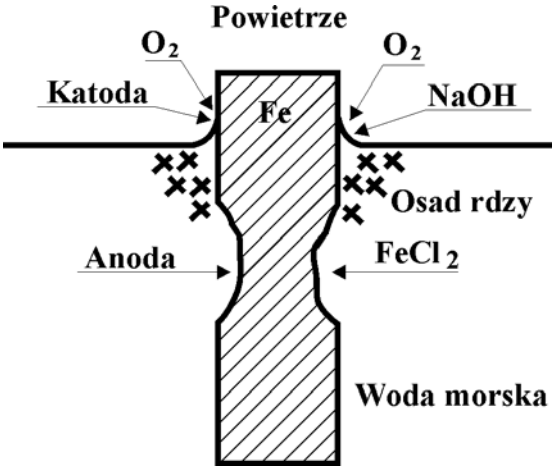
Wody naturalne, w zależności od ich pochodzenia i występowania, różnią się składem chemicznym i właściwościami korozyjnymi. Głównymi składnikami agresywnymi wód są: rozpuszczone gazy (tlen i dwutlenek węgla), rozpuszczone sole oraz mikroorganizmy.

Wody naturalne – przeznaczone do użytkowania jako komunalne, przemysłowe lub w sztucznych zbiornikach – uzdatnia się stosownie do ich przeznaczenia. Wody słodkie w zbiornikach naturalnych oraz wody zasolone zachowują właściwy sobie poziom agresywności w stosunku do metali, o ile działalność człowieka nie doprowadza do degradacji środowiska.

Skład chemiczny wody morskiej, a przede wszystkim zasolenie zależy od akwenu. Woda morska zawiera rozpuszczone sole, rozpuszczone gazy, zanieczyszczenia organiczne oraz śladowe ilości niemal wszystkich pierwiastków. Stężenie soli zależy głównie od intensywności parowania oraz od ilości dopływających wód słodkich. Dla oceanów zasolenie wynosi średnio około 3,5%, dla mórz jest bardziej zróżnicowane, np. dla Bałtyku około 1% a dla Morza Czerwonego ~4,5%.

Sole obecne w wodzie morskiej to chlorki, siarczany, węglany, bromki. Ponieważ są one zdysocjowane do postaci jonów, z dużą dokładnością można określić wzajemne stężenie w wodzie morskiej anionów i kationów, trudniej jest obliczyć ilości określonych soli, które uległy dysocjacji. W 1884r angielski chemik C.R.Dittmar odkrył, że skład wód słonych jest stały pod względem wzajemnych udziałów jonów. Ponad 88% stanowią aniony chlorkowe, z czego ~77% to aniony chlorku sodu. W wodzie morskiej poza kationami sodu obecne są w większych ilościach kationy magnezu, wapnia i potasu.

Jony chlorkowe cechują się największą agresywnością, niszcząc warstwę ochronną na metalach i uniemożliwiając samorzutną repasywację. Korozja pod wpływem jonów chlorkowych ma charakter wżerowy. Różnice w natlenieniu i temperaturze wody morskiej intensyfikują proces niszczenia korozyjnego na skutek tworzenia się ogniw stężeniowych (rys.36).



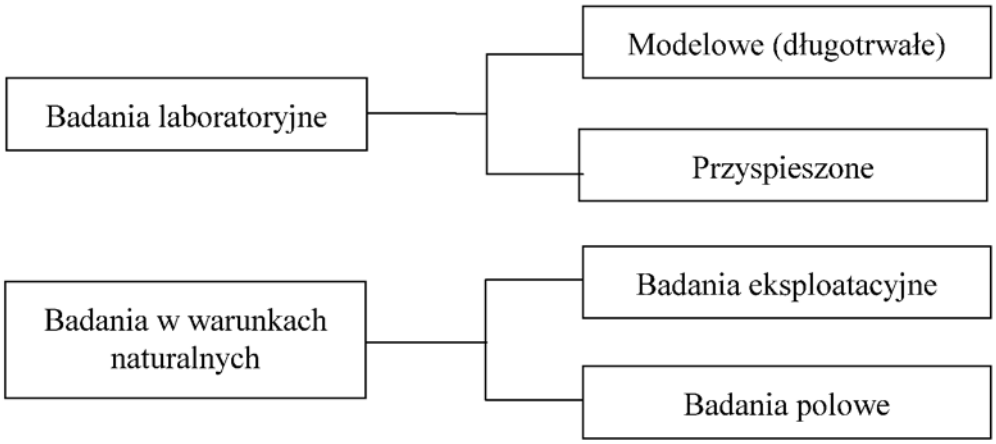
Rys.36. Korozja w wodzie morskiej - ogniwo stężeniowe poniżej linii wodnej

Miejsca silniej natlenione tuż pod lustrem wody pełnią rolę katody, a miejsca uboższe w tlen, w głębi wody, pełnią rolę anod i ulegają korozji (rys 36). Powyżej linii wodnej następuje okresowe zwilżanie i wysychanie powierzchni metalu przez co zmienia się stan natlenienia a powstające produkty utleniania są wymywane przez falującą wodę, w rezultacie czego słabo chroniony metal ulega silnej korozji.

Dodatkowym czynnikiem przyśpieszającym korozję w wodzie morskiej jest porastanie konstrukcji. Duża liczba gatunków organizmów roślinnych i zwierzęcych osiada na konstrukcjach morskich, w szczególności w klimacie tropikalnym, niszcząc powłoki ochronne. Jedynym skutecznym sposobem zapobiegania porastaniu jest stosowanie pokryć zawierających substancje trujące, np. związki miedzi, rtęci, cynoorganiczne itp.

4. Badania korozyjne

Badania korozyjne prowadzi się jako laboratoryjne lub w warunkach naturalnych (rys.37).



Rys.37. Schemat podziału metod badań korozyjnych

Badania laboratoryjne są badaniami korozyjnymi prowadzonymi w warunkach wytworzonych sztucznie, odwzorowujących warunki naturalne lub w warunkach tak zmienionych czynników, by uzyskać przyśpieszenie procesów korozyjnych w porównaniu z ich szybkością w warunkach eksploatacyjnych.

Badania w warunkach naturalnych prowadzone są jako polowe, a więc w naturalnych warunkach w atmosferze, glebie, wodzie morskiej na próbkach specjalnie przygotowanych oraz jako eksploatacyjne czyli badania korozyjne wyrobów metalowych, konstrukcji, części maszyn i środków ochronnych w warunkach eksploatacyjnych.

4.1. Badania laboratoryjne

Badania korozyjne laboratoryjne prowadzone są w celu określenia szybkości korozji metali i stopów metali, właściwości ochronnych powłok, wpływu środowiska na zmiany właściwości mechanicznych materiałów itp.

Badania przeprowadza się na specjalnie przygotowanych próbkach, w cieczach naturalnych, roztworach przemysłowych lub roztworach sporządzonych w laboratorium, zgodnie z zaleceniami normy PN-76/H-04602[1]. Zgodnie z tą normą, aparatura stosowana do badań w cie-

[1] PN-76/H-04602 Korozja metali. Badanie laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze podwyższonej

czach i roztworach powinna umożliwiać utrzymywanie założonej temperatury. Próbki muszą być całkowicie zanurzone. Stosunek objętości cieczy lub roztworu (w cm^3) do powierzchni badanych próbek (w cm^2) powinien wynosić 10:1. Całkowity czas badań ustala się w zależności od szybkości korozji. Przykładowo dla próbek, których szybkość korozji w podwyższonej temperaturze (obliczona po 24 h) przekracza 0,3 mm/rok, czas badań powinien wynosić co najmniej 168 h, a przy szybkości poniżej 0,3 mm/rok - co najmniej 769 h.

4.1.1. Badania laboratoryjne przyśpieszone

Badania korozyjne przyśpieszone prowadzi się w komorach do badań w sztucznej atmosferze korozyjnej (wg PN-85/H-04640[2]). Stosowana atmosfera powoduje zintensyfikowanie procesów korozji metali i stopów metali oraz innych materiałów stosowanych do ochrony przed korozją (np. materiałów malarskich). Intensyfikuje się oddziaływanie takich czynników jak: temperatura, wilgotność względna, kondensacja wilgoci, stężenie składników korozyjnych (np. SO_2, H_2S, amoniak, kwasy, chlorki).

Badania polegają na umieszczeniu badanych próbek w specjalnie do tego celu przeznaczonych komorach, na ustalony czas, w warunkach powodujących przyśpieszenie procesów korozyjnych. Następnie przeprowadza się ocenę wyników zmian korozyjnych.

Warunki badań, np. temperatura, wilgotność względna, stopień kondensacji pary wodnej, stężenie czynników korozyjnych, powinny być kontrolowane automatycznie i w razie potrzeby rejestrowane. Całkowity czas trwania badań ustala się w zależności od celu badania, rodzaju materiału, metody i kryteriów oceny zmian korozyjnych. Zaleca się następujące czasy trwania badań: 24, 48, 96, 240, 480 i 720 h. Próbki do badań wykonuje się w oparciu o zalecenia normy (które dotyczą ilości próbek, ich wielkości, sposobu przygotowania, rozmieszczenia w komorze itp.). Wyniki badań uzyskane w różnych typach komór korozyjnych nie są porównywalne.

4.1.2. Badania elektrochemiczne

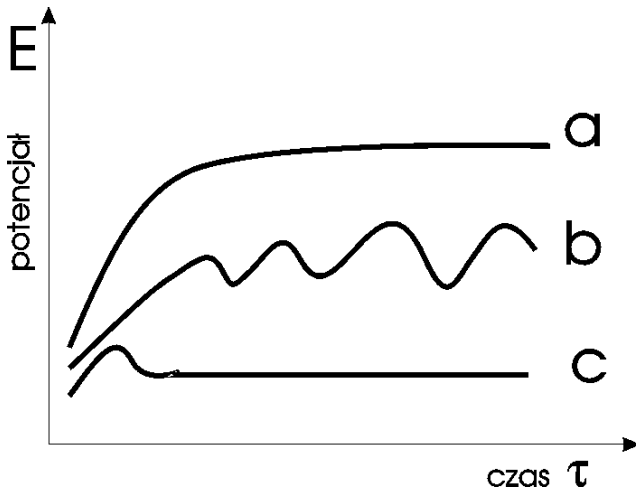
Metodyka badań elektrochemicznych obejmuje pomiary wielkości elektrycznych podczas korozji swobodnej (dla obwodu otwartego), w badaniach galwanostatycznych, potencjostatycznych, potencjodynamicznych, badaniach impedancyjnych i szeregu innych. Badania takie umożliwiają między innymi przyspieszoną ocenę odporności na korozję lokalną (wżerową, szczelinową).

---

[2] PN-85/H-04640 Korozja metali. Badania korozyjne laboratoryjne przyśpieszone. Wytyczne ogólne

Najprostszą metodą badań zjawiska korozji elektrochemicznej jest pomiar różnicy potencjałów obwodu otwartego między metalami stanowiącymi ogniwo i elektrodą odniesienia.

Gdy pod wpływem prądu pochodzącego z zewnętrznego źródła metal staje się katodą lub anodą, jego potencjał ulega zmianie. Możliwe jest zatem sporządzenie krzywych polaryzacji katodowej i anodowej przez zastosowanie pomiaru potencjału metalu względem odpowiedniego półogniwa porównawczego (np. wodorowego, kalomelowego) w funkcji czasu przy stałej gęstości prądu (rys.38).



Rys.38. Schematyczne krzywe potencjał - czas dla obwodu otwartego: a - korozja ogólna, b - korozja wżerowa, c - warstwa pasywna nienaruszona

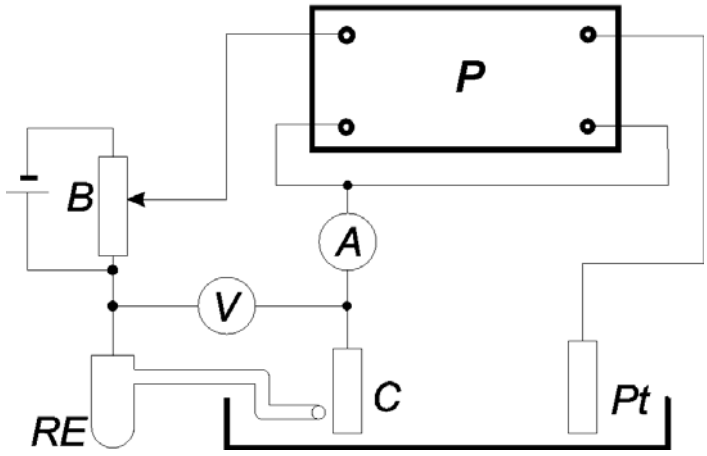
Wykonując pomiary potencjału dla różnych gęstości prądu, po określonym czasie lub w pewnym okresie czasu, możliwe jest sporządzenie galwanostatycznych krzywych polaryzacji, stacjonarnych lub niestacjonarnych. Krzywe takie służą do wyznaczenia potencjału korozji, potencjału pasywacji, informują o szybkości korozji, itp.

Metoda potencjostatycznej polaryzacji anodowej polega na potencjostatycznym utrzymywaniu próbki przy wybranym potencjale i obserwacji zmiany gęstości prądu w czasie. Układ pomiarowy jest zazwyczaj tak zestawiony, że może być stosowany równocześnie do badań potencjodynamicznych.

W metodzie potencjodynamicznej materiał poddawany jest cyklicznej polaryzacji anodowej dla określenia wielkości charakteryzujących jego zachowanie korozyjne. Potencjał badanej próbki (umieszczonej w odpowiednim elektrolicie) zmienia się w sposób liniowy aż do osiągnięcia wartości szczytowej - przekraczającej wartość potencjału przebicia, następnie z taką samą szybkością zmienia się potencjał w kierunku przeciwnym (do wartości początkowej). W sposób ciągły mierzy się przy tym natężenie prądu korozyjnego, otrzymując zależność $j = f(E)$ - tzw. krzywą potencjodynamiczną. Korzysta się zwykle w tym celu z karty A/C lub urządzenia

samopiszącego (rejestratora) wykreślającego tę zależność, lub przebieg zmian gęstości prądu w czasie (gdyż potencjał jest liniowo zależny od czasu). Krzywe potencjodynamiczne sporządza się w skali półlogarytmicznej $\log(j) = f(E)$, (rys.20).

Technika badań obejmuje polaryzację elektrody metalowej przy uprzednio ustalonej serii potencjałów. Potencjostat zapewnia stałą kontrolę wartości potencjału badanej elektrody dzięki dostosowaniu przez regulator wzmacniający natężenia prądu przepływającego między roboczą elektrodą i pomocniczą elektrodą platynową (rys.39).



Rys.39. Schemat stanowiska do badań elektrochemicznych – podstawowy obwód potencjostatu: P - potencjostat, B – generator zmian potencjału; C - elektroda robocza (badane tworzywo metaliczne), Pt – elektroda pomocnicza (zwykle platyna), RE - elektroda odniesienia, V – woltomierz, A - amperomierz

W naczyniu z elektrolitem umieszczona jest badana próbka C, przeciwelektroda Pt, oraz elektroda odniesienia (porównawcza) RE. Do układu doprowadza się zadany potencjał, zmieniany w sposób ciągły przez zastosowanie układu potencjostat – generator zmian napięcia. Zmianę gęstości prądu ze zmianą potencjału rejestruje się w postaci krzywej polaryzacji w układzie x - y lub x - t. Potencjał elektrody można odczytać na potencjometrze lub woltomierzu *V*, a natężenie prądu - na amperomierzu *A*. Do rejestracji potencjału i prądu można zastosować urządzenie samopisz ące lub komputer.

Dla stopów o wysokiej odporności na korozję stosuje się przeciwelektrodę platynową, natomiast jako elektrodę odniesienia - najczęściej nasyconą elektrodę kalomelową połączoną z naczyniem kapilarą Ługgina.

Prowadzenie badań elektrochemicznych innymi metodami, na przykład metodą impedancyjną, wymaga szerszej wiedzy z dziedziny elektrochemii i nie będzie przedmiotem rozważań prowadzonych w tym opracowaniu.

4.1.3. Metody badań odporności na korozję międzykrystaliczną

Badania odporności na korozję międzykrystaliczną przeprowadza się metodami chemicznymi – zgodnie z normami PN-ISO 3651-1[3] i PN-ISO 3651-2[4] - lub metodą elektrochemicznego trawienia anodowego zgodnie z PN-66/H-04630[5]. Celem tych badań jest sprawdzenie odporności tworzywa metalicznego na korozję międzykrystaliczną. Metodę badań wybiera się stosownie do gatunku stali i przewidywanych warunków jej stosowania.

Metody chemiczne dla stali austenitycznych (wg PN-ISO 3651-1 i PN-ISO 3651-2) stosuje się w celu sprawdzenia odporności austenitycznych stali nierdzewnych (kwasoodpornych) na korozję międzykrystaliczną, wykonując badanie na tych stalach w stanie po obróbce cieplnej zwiększającej wrażliwość na korozję lub też w celu sprawdzenia skuteczności przesycania. Uwrażliwianie polega na wygrzewaniu stali w temperaturze 700±10°C przez 30 min a następnie szybkiem chłodzeniu (w wodzie).

Próbki przygotowane według zaleceń norm (określone wymiary, stan powierzchni, ilość) gotuje się w następujących roztworach:

- stężony kwas azotowy (o stężeniu 65±0,2%) – próba Hueya,
- roztwór kwasu siarkowego i siarczanu miedziowego w proporcjach: 100g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ rozpuszczone w 700 ml wody destylowanej + 100 ml kwasu siarkowego + woda destylowana dopełniająca do 1000 ml oraz 50g opiłków miedzi na każdy 1l roztworu – próba Monypenny Straussa.

Czas gotowania próbek w wymienionych roztworach zależy od rodzaju próby i wynosi: dla próby Hueya 5 razy po 48 h, dla próby Monypenny Straussa (15÷24) h. Ocenę efektu próby przeprowadza się na próbkach zginanych (poprzez obserwacje powierzchni próbek po stronie rozciąganej), a w przypadku próby Hueya dodatkowo określa się średnią szybkość korozji na podstawie ubytku masy (rozdz.4.2).

Metoda trawienia anodowego (próba C wg PN-66/H-04630) stosowana jest do kontroli spawanych, tłoczonych, kutych, prasowanych oraz giętych na gorąco wyrobów ze stali austeni-

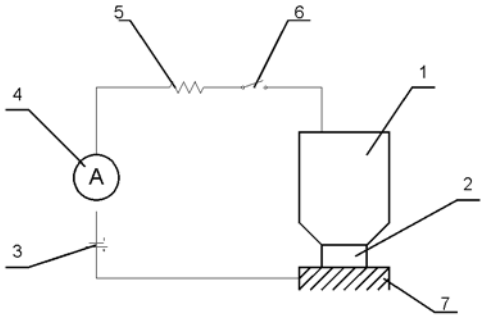
---

[3] PN-ISO 3651-1: 1994 Austenityczne stale nierdzewne. Oznaczanie odporności na korozję międzykrystaliczną. Badania korozji w środowisku kwasu azotowego przez pomiar ubytku masy (Próba Huye'a)

[4] PN-ISO 3651-2: 1994 Austenityczne stale nierdzewne. Oznaczanie odporności na korozję międzykrystaliczną. Badania korozji w środowisku kwas siarkowy/siarczan miedziowy w obecności opiłków miedzi (Próba Monypenny Straussa)

[5] PN-66/H-04630 Badanie korozji metali. Próby laboratoryjne odporności na działanie korozji międzykrystalicznej stali odpornych na korozję (zastąpiona częściowo przez [3] i [4])

tycznych Cr-Ni zawierających 8÷12% Ni. Do próby stosuje się (rys.40) naczyńko ołowiane (1), które za pośrednictwem gumowego łącznika (2) przykłada się do badanego wyrobu (7).



Rys.40. Schemat układu pomiarowego; 1-naczynko ołowiane, 2-łącznik gumowy, 3-akumulator, 4-amperomierz, 5-opornica, 6-wyłącznik, 7-badany wyrób

Czynnikiem roboczym jest 60% roztwór kwasu siarkowego z dodatkiem urotropiny (w ilości 0,5% wag.). Do naczyńka nalewa się 3-5cm^3 roztworu. Stosuje się prąd stały o napięciu (5÷9) V i gęstości 0,65 A/cm^2. Próbę przeprowadza się w temperaturze około 20^{o}C. Po wykonaniu próby wyrób należy przemyć wodą, wysuszyć bibułką do sączenia, i przeprowadzić badanie mikroskopowe powierzchni poddanej działaniu odczynnika. Przy badaniu elementów spawanych należy postępować zgodnie z zaleceniami podanymi w PN-66/H-04630.

Czas anodowego trawienia wynosi 1 do 2 min. W przypadku małej szybkości trawienia próbę należy powtórzyć w innym miejscu, przedłużając czas trwania do 5min. Kryteria oceny wyników próby opisano w rozdz. 4.2.1.

4.1.4. Przygotowanie próbek do oceny po badaniach korozyjnych

Po wykonaniu badań korozyjnych próbki należy zabezpieczyć przed ewentualnym dalszym postępem korozji. Próbki podlegające po badaniach korozyjnych oczyszczaniu z produktów korozji należy przemyć bieżącą wodą oraz zanurzyć do roztworu trawiącego. Przy doborze roztworu trawiącego należy mieć na uwadze rodzaj metalu. Roztwory do usuwania produktów korozji podano w tablicy 4.

Po wytrawieniu należy przemyć próbki bieżącą wodą, aż do usunięcia luźnych produktów korozji, przy czym dopuszczalne jest przecieranie próbek miękką szczotką z włosia. Następnie próbki należy przemyć wodą destylowaną, szybko osuszyć i umieścić w eksykatorze. Zaleca się suszenie próbek w strumieniu ciepłego powietrza.

Próbki nie podlegające po badaniach czyszczeniu z produktów korozji należy przemyć bieżącą wodą, zanurzyć w alkoholu etylowym na około trzydzieści sekund, osuszyć w strumieniu ciepłego powietrza i umieścić w eksykatorze.

Tablica 4. Skład chemiczny roztworów do usuwania produktów korozji wg PN-78/H-04610[6]

Metal	Skład chemiczny roztworu		Temperatura °C
Stal konstrukcyjna węglowa, niskostopowa, żeliwo lub staliwo	a) kwas solny (d=1,18 g/cm^3) urotropina woda destylowana	500 ml 5 g 500ml	15÷25
	b) kwas solny (d=1,18 g/cm^3) bezwodnik antymonowy Sb_2O_3 chlorek cynawy $SnCl_2$	930 g 20 g 50 g	15÷25
Stale nierdzewne, odporne na korozję oraz stopy niklowo-chromowe	kwas azotowy (d=1,41 g/cm^3)		15÷25
Miedź i stopy miedzi	kwas siarkowy (d=1,84 g/cm^3) woda destylowana	100 ml 900 ml	20÷40
Cynk i stopy cynku, ołów i stopy ołowiu	kwas octowy (d=1,05 g/cm^3) woda destylowana	50 ml 950 ml	20÷40
Aluminium i stopy aluminium	kwas fosforowy (d=1,7 g/cm^3) bezwodnik chromowy CrO_3 woda destylowana	35 ml 20 g 245 ml	98÷100
Magnez i stopy magnezu	bezwodnik chromowy CrO_3 chromian baru $BaCrO_4$ chromian srebra Ag_2CrO_4 woda destylowana	200 g 20 g 10 g 770 ml	98÷100
Sposób przyrządzania roztworu b) zwanego roztworem Clarka - wg PN-70/H-04682[7]			

4.2. Metody oceny badań korozyjnych

W zależności od celu badań i rodzaju występującej korozji należy wg PN-78/H-04610 stosować następujące metody oceny:

a) metodę wizualną oceny zmian wyglądu powierzchni;

b) metodę oceny zmian masy i wymiarów - metoda wagowa jest najbardziej popularną metodą śledzenia postępu korozji równomiernej. Polega ona na określeniu ubytku lub przyrostu masy próbki. Oznaczenia grawimetryczne przeprowadza się również na wyizolowanych (mechanicznie lub chemicznie) warstewkach produktów korozji, na przykład celem określenia ich grubości. Metoda ta jest szczególnie użyteczna przy doborze materiałów na konstrukcje. Umożliwia ona bowiem wyrażenie szybkości zmiany przekroju konstrukcji meta-

[6] PN-78/H-04610 Korozja metali. Metody oceny badań korozyjnych

[7] PN-70/H-04682 Ochrona przed korozją. Środki do ochrony czasowej. Metody badań

lowej na skutek postępu korozji oraz ocenę grupy odporności korozyjnej w oparciu o skalę odporności;

c) metodę oceny częstotliwości występowania zmian korozyjnych oraz głębokości zmian korozyjnych – stosuje się do oceny występowania korozji nierównomiernej, na przykład wżerowej, punktowej, selektywnej;

d) metodę oceny zmian właściwości mechanicznych – w oparciu o wyniki prób: rozciągania, udarności, tłoczności, zginania; próba zginania – stosowana najczęściej, polega na zginaniu próbki (po gotowaniu w roztworze), zamocowanej w imadle, o kąt 90^0, za pomocą uderzeń młotkiem. Promień zaokrąglenia szczęk imadła lub oprawki powinien być równy 3 mm przy próbkach o grubości do 1 mm, 3-krotnej grubości próbek przy próbkach o grubości (1÷3) mm i 10mm przy próbkach o grubości większej niż 3 mm. W przypadku próbek o grubości (3÷5) mm i mniejszej próbę zginania należy wykonać w 2 strefach próbki, wyginając ją w kształcie litery Z; w przypadku gdy próbka wycięta jest z plateru zgina się ją tak, aby warstwa ochronna plateru znajdowała się wewnątrz zgięcia. Metodę tą stosuje się w przypadku występowania korozji punktowej, wżerowej, selektywnej, kruchości wodorowej, zmęczenia korozyjnego itp.;

e) metodę oceny korozji podpowłokowej, przebiegającej pod powłoką ochronną np. malarską, smarową, z tworzyw sztucznych – polegającą na określeniu stopnia skorodowania (Ri), mierzonego wielkością powierzchni (w %) z widocznymi zmianami korozyjnymi na powłoce i pod powłoką lub na określeniu rozprzestrzeniania się korozji (próbki przed badaniem zarysowuje się rylcem, uzyskując rysę o szerokości około 0,5 mm; po badaniu mierzy się szerokość uszkodzeń);

f) metodę dźwiękową, polegającą na porównaniu dźwięku wydobywającego się z próbek po gotowaniu i nie gotowanych, zrzuconych z wysokości 200÷250 mm na kamienną płytę; zupełna utrata dźwięku przez choćby jedną próbkę badanego materiału oznacza, że stal uległa działaniu korozji międzykrystalicznej; próbę dźwiękową należy uzupełnić próbą zginania, nie należy jej stosować do próbek połączeń spawanych.

4.2.1. Metody oceny odporności na korozję międzykrystaliczną

Odporność na korozję międzykrystaliczną ocenia się na podstawie wyników:

- próby dźwiękowej;
- próby zginania;
- obserwacji mikroskopowej szlifu poprzecznego;
- obliczania średniej szybkości korozji;

- obserwacji mikroskopowej plamki trawienia.

Próbę dźwiękową oraz próbę zginania przeprowadza się w sposób opisany powyżej (w pkt. d i f). Jeśli w próbie dźwiękowej wykazano, że materiał utracił metaliczny dźwięk, a w efekcie próby zginania pojawiły się pęknięcia, to świadczy to o występowaniu korozji międzykrystalicznej.

Obserwacje mikroskopowe szlifu poprzecznego wykonuje się na poprzecznych szlifach próbek prostych lub lekko zgiętych (o kąt 10÷15°), przed i po próbie odporności na działanie korozji międzykrystalicznej, przy powiększeniu 250÷400 - krotnym. Stal uważa się za nieodporną na działanie korozji międzykrystalicznej, jeżeli korozja sięga do głębokości:

- 30μm w przypadku wytrawienia się wszystkich ziaren znajdujących się w polu widzenia mikroskopu;
- 50μm w przypadku wytrawienia się granic pojedynczych ziaren w 1/3 pola widzenia mikroskopu, przy powiększeniu 250x.

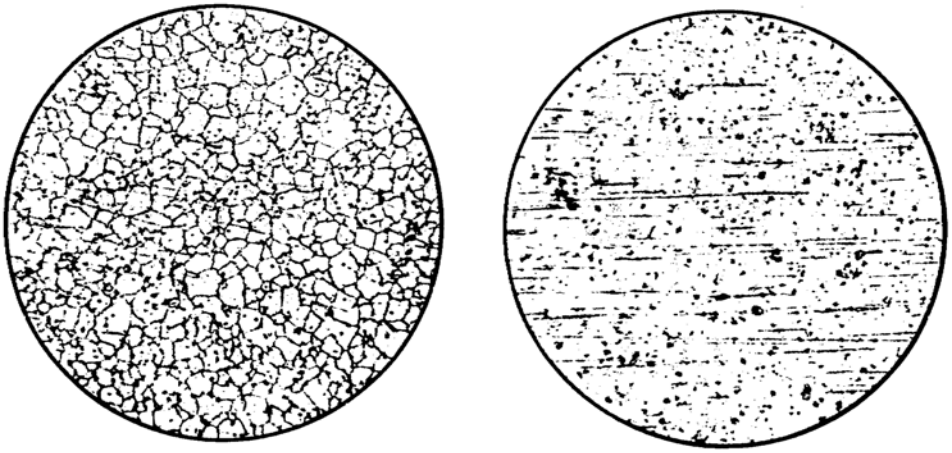
Dla poszczególnych przypadków eksploatacji urządzeń, zastrzeżonych w warunkach technicznych dostawy i uzgodnionych między dostawcą i zamawiającym, za stal skłonną do korozji międzykrystalicznej można uznać stal, w której korozja międzykrystaliczna występuje ale nie sięga poza uzgodnioną głębokość.

Średnią szybkość wagową (V_m) lub liniową (V_p) korozji oblicza się zgodnie z PN-78/H-04610 dla każdego okresu gotowania. Jeżeli po którymkolwiek z 48-godzinnch cyklów gotowania próbek szybkość korozji przekracza 43,5 g/m^2 × doba lub 2 mm/rok, wówczas stal uważa się za nieodporną na działanie korozji międzykrystalicznej.

Plamkę trawienia po próbie trawienia anodowego, obserwuje się pod mikroskopem przy co najmniej 30-krotnym powiększeniu. W przypadku gdy obserwacja plamki za pomocą mikroskopu jest niemożliwa, dopuszcza się obserwację za pomocą lupy albo innych przyrządów optycznych o co najmniej 20-krotnym powiększeniu. Stal uznaje się za nieodporną na działanie korozji międzykrystalicznej, jeżeli ziarna w miejscu anodowego trawienia otoczone są ciągłą siatką kanalików (rys.41).

W przypadku gdy taka siatka nie występuje, pasmowość widoczna na plamce anodowego trawienia nie jest oznaką skłonności stali do korozji międzykrystalicznej.

a) b)



Rys.41. Plamka trawienia (50x): a) dla stali nie odpornej na działanie korozji międzykrystalicznej, b) dla stali odpornej na działanie korozji międzykrystalicznej (wg PN-66/H-04630)

4.2.2. Metody oceny zmian korozyjnych występujących w wyniku korozji wżerowej

Ocena jakościowa polega na obserwacji wizualnej uszkodzeń korozyjnych oraz ocenie prób korozyjnych metodą wizualną (makro). Ocena ilościowa obejmuje obliczanie: stopnia skorodowania (w %) metodą liniowo – różniczkową lub metodą kwadratów, częstotliwości występowania zmian korozyjnych, głębokości zmian korozyjnych wyrażanych średnim ubytkiem grubości i współczynnikiem głębokości wnikania. Ponadto można obliczać maksymalną prędkość wnikania.

Metoda liniowo-różniczkowa

Ocenę intensywności korozji należy przeprowadzać na próbkach przy występowaniu zmian w postaci plam oraz silnego skorodowania. Na badanej powierzchni należy nakreślić rylcem równoległe linie w stałej odległości, nie mniejszej niż najmniejsza plama korozji, przy czym wielkość badanej powierzchni powinna wynosić co najmniej 25 cm^2 .

Stopień skorodowania **(S_k)** w procentach należy obliczyć wg wzoru (18):

$$S_k = \frac{n_L}{N_L} \times 100 \qquad (18)$$

w którym:

n_L - sumaryczna długość linii kontrolnych w obszarach badanej powierzchni pokrytych produktami korozji, mm

N_L - sumaryczna długość wszystkich linii na badanej powierzchni, mm

Stopień skorodowania (S_k) w procentach odpowiada stopniowi odporności korozyjnej (O_L) według skali podanej w tab. 5.

Tablica 5. Zależność stopnia odporności korozyjnej O_L (O_Q) od stopnia skorodowania S_k (S'_k) wg PN-78/H-04610

Stopień odporności korozyjnej O_L (O_Q)	Stopień skorodowania S_k (S'_k) [%]
10	bez zmian korozyjnych
9	do 1,0
8	powyżej 1,0 do 2,5
7	powyżej 2,5 do 5,0
6	powyżej 5,0 do 10,0
5	powyżej 10,0 do 30,0
4	powyżej 30,0

Metoda kwadratów

Ocenę korozji należy przeprowadzać na próbkach przygotowanych jak do obserwacji na szlifie poprzecznym, przy czym minimalna wielkość badanej powierzchni powinna wynosić co najmniej 25 cm^2.

Na badaną powierzchnię należy nałożyć szablon elastyczny, przezroczysty z naniesioną skalą o boku kwadratów 1×1 lub 5×5 albo 10×10 mm. Wielkość kwadratów na skali wybiera się zależnie od wielkości punktów lub plamek występujących na próbce. Wielkość boku kwadratu powinna być równa lub mniejsza niż punkt albo plamka korozyjna występująca najliczniej na próbce.

W przypadku występowania rys, długich plam i smug należy uwzględnić wszystkie kwadraty znajdujące się w ich obszarze, nawet gdyby powierzchnia skorodowania w obrębie kwadratu była mniejsza niż 50% powierzchni całkowitej kwadratu. Jeden punkt lub kilka punktów znajdujących się w obrębie jednego kwadratu należy liczyć tylko raz.

Określeniu podlega liczba kwadratów, w których występują produkty korozji w stosunku do całkowitej liczby kwadratów występujących na próbce w wyniku zastosowania szablonu.

Stopień skorodowania (S_k') w procentach należy obliczyć wg wzoru (19):

$$S_k' = \frac{n_Q}{N_Q} \times 100 \qquad (19)$$

w którym:

n_Q - liczba kwadratów pokrytych produktami korozji na powierzchni równej lub większej niż 50% powierzchni obserwowanego kwadratu

N_Q - całkowita liczba kwadratów na badanej powierzchni oraz te kwadraty, które pokrywają ją w 50% lub więcej na bokach próbki

Stopień skorodowania (S_k') w procentach odpowiada stopniowi odporności korozyjnej O_q według skali podanej w tablicy 5.

Częstotliwość występowania zmian korozyjnych (H_Q) należy obliczyć według wzoru (20):

$$H_Q = \frac{n}{N} \tag{20}$$

w którym:

n - liczba punktów korozji na powierzchni N

N - wielkość powierzchni próbki, cm^2

Głębokość korozji wżerowej wyrażona jest **współczynnikiem głębokości wnikania** (f), który jest stosunkiem największej głębokości wżerów do głębokości średniej wyznaczonej z ubytku masy próbki według wzoru (21):

$$f = \frac{l_{max}}{\tilde{\Delta s}} \tag{21}$$

w którym:

l_{max} - maksymalna głębokość ubytków korozyjnych (μm, mm, cm)

$\tilde{\Delta s} = \frac{\Delta m}{\rho A}$ - średni ubytek grubości

Δm - ubytek masy, g

ρ - gęstość materiału, g/cm^3

A - powierzchnia badana, cm^2

Współczynnik f podaje, o ile zmniejszenie grubości w największym powstałym ubytku jest większe niż zmniejszenie grubości, które wynikałoby z obliczenia równomiernej korozji powierzchniowej na podstawie ustalonego ubytku masy. Jeżeli f zbliża się do 1 to korozja miejscowa przechodzi w korozję równomierną powierzchniową.

Maksymalną prędkość wnikania korozji (ω_{lmax}) oblicza się ze wzoru (22):

$$\omega_{lmax} = \frac{l_{max}}{\tau} \tag{22}$$

w którym:

l_{max} – maksymalna głębokość ubytków korozyjnych, (μm, mm)

τ – czas trwania badania, (h, doba, rok)

4.2.3. Metody badań żaroodporności

Badania żaroodporności stali przeprowadza się dla określenia: szybkości utleniania w powietrzu oraz granicy żaroodporności stali, na podstawie wyznaczenia maksymalnej temperatury dla umownej szybkości utleniania.

Szybkość utleniania (wg PN-63/H-04631[8]) jest to ubytek masy stali przypadający na jednostkę powierzchni i czasu lub ubytek przekroju próbki w jednostce czasu wskutek utleniania w określonej temperaturze.

Granica żaroodporności stali zdefiniowana jest jako maksymalna temperatura, przy której średnia szybkość utleniania, mierzona w określonym przedziale czasu, nie przekracza (jest równa) umownej wartości 1 g/m^2 h a przy temperaturze o 50^{0}C wyższej nie przekracza wartości 2 g/m^2 h, jednocześnie zgorzelinowanie stali przebiega równomiernie.

Szybkość utleniania określa się na podstawie przeciętnego ubytku przekroju (w milimetrach kwadratowych na rok), wyznaczonego dla stali konstrukcyjnych niestopowych i stopowych w przedziale czasu od 150 do 200 h, a dla stali żaroodpornych w przedziale czasu od 400 do 500 h.

Granicę żaroodporności określa się wyznaczając maksymalną temperaturę dla umownej szybkości utleniania (metodą krótkotrwałą - w przedziale czasu od 0 do 120 h lub długotrwałą - w przedziale czasu od 0 do 960 h).

Próbki do badań żaroodporności pobiera się w postaci odcinków próbnych z naddatkiem na obróbkę. Przez obróbkę skrawaniem usuwa się warstwę stali o zmienionej strukturze, spowodowanej cięciem nożycami lub cięciem palnikiem.

W celu wyznaczenia szybkości utleniania stali przy danej temperaturze należy pobrać co najmniej 6 próbek natomiast dla wyznaczenia granicy żaroodporności należy pobrać co najmniej 12 próbek. Próbki do badań powinny mieć kształt płytek o wymiarach 4 x 30 x 60 mm z dokładnością wykonania do ± 0,1 mm. W przypadku gdy wymiary wyrobu hutniczego nie pozwalają na wycięcie próbek o podanych wymiarach, dopuszcza się próbki o innych kształtach i wymiarach, jednak wyniki uzyskane przy tych badaniach nie mogą być porównywane z wynikami badań próbek normatywnych.

Próbki należy badać w takim stanie obróbki cieplnej i plastycznej, w jakim dana stal ma być stosowana. Powierzchnia próbek powinna być szlifowana do chropowatości 10 (wg PN-

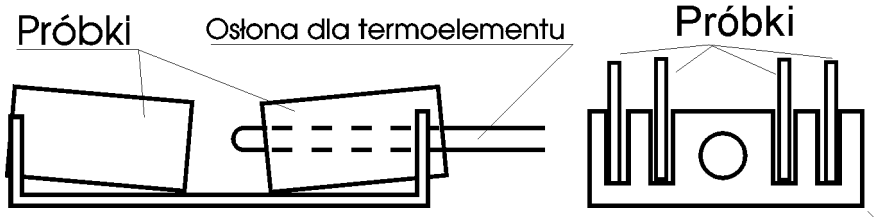
[8] PN-63/H-04631 Badania korozji metali. Laboratoryjne badanie żaroodporności stali w powietrzu

87/M-04251[9]). Próbki odtłuszcza się w chloroformie, trójchloroetylenie lub w mieszaninie eteru i etanolu w stosunku 1:1. Po odtłuszczeniu próbki należy wysuszyć. Odtłuszczone próbki należy ważyć z dokładnością do 0,5 mg.

Badanie żaroodporności wykonuje się w elektrycznych piecach oporowych, które powinny spełniać następujące wymagania:

a) zachowywać stałą temperaturę w czasie wyżarzania w granicach ± 5 ^{0}C przy temperaturze do 1000^{0}C i ±8 ^{0}C przy temperaturze powyżej 1000^{0}C.
b) wykazywać w przestrzeni roboczej pieca rozrzut temperatury nie większy niż ±5 ^{0}C przy temperaturze do 1000^{0}C i ± 8 ^{0}C przy temperaturze powyżej 1000^{0}C.
c) zapewniać stały i dostateczny naturalny dopływ powietrza do przestrzeni roboczej pieca.

Do pomiaru temperatury podczas badania należy używać termoelementów (według PN-81/M-53854.07[10]). Próbki umieszcza się w komorze pieca na statywach zapewniających styk z powierzchnią próbki tylko w kilku punktach. Dla próbek o wymiarach 4 x 30 x 60 mm zaleca się stosowanie statywu wg rys.42.



Rys.42. Schemat umieszczenia próbek i termoelementu w statywie do próby żaroodporności

W celu określenia granicy żaroodporności, do pieca o ustabilizowanej, zadanej wartości temperatury, wstawia się statyw z próbkami i po 24 h wyjmuje się go, chłodząc w spokojnym powietrzu i obserwując zachowanie się zgorzeliny na próbkach (przyczepność i odpadanie) oraz sposób utlenienia (równomierne, lokalne, na krawędziach itp.). Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej statyw z próbkami umieszcza się ponownie w piecu. Operację utleniania powtarza się 5-krotnie. Próbę utleniania należy przeprowadzić co najmniej w 4 różnych temperaturach. Temperaturę należy stopniować co 50^{0}C, przy czym konieczne jest, aby przy najniższej z temperatur badania szybkość utleniania była mniejsza niż 1 g/m^2·h, a przy najwyższej tempe-

[9] PN-87/M-04251 Struktura geometryczna powierzchni. Chropowatość powierzchni. Wartości liczbowe parametrów

[10] PN-81/M-53854.07 Termometry elektryczne. Charakterystyki termometryczne termoelementów. Termoelement chromel-kopel

raturze - była większa niż 2 g/m^2·h. Z czterech wartości szybkości utleniania należy wyznaczyć graficznie granicę żaroodporności.

Próbki ochłodzone po ostatnim 24-godzinnym utlenianiu należy oczyścić ze zgorzeliny. Sposób usuwania zgorzeliny zależy od składu chemicznego badanej stali. Dopuszcza się stosowanie dowolnego sposobu usuwania zgorzeliny, który na próbce nie utlenionej (ślepej próbie) wywołuje ubytek masy stali nie większy od 0,1 g/m^2.

Dla stali niestopowych i niskostopowych zaleca się metodę elektrolitycznego usuwania zgorzeliny w elektrolicie (czas trwania elektrolizy - aż do całkowitego usunięcia zgorzeliny). Kontrolę wytrawiania należy wykonywać co 10 min, wyjmując próbki z kąpieli, płucząc i przecierając szczotką ich powierzchnię oraz obserwując skutki wytrawiania. Dla stali wysokostopowych zaleca się również metodę elektrolitycznego usuwania zgorzeliny przy temperaturze około 500^{0}C w elektrolicie będącym stopioną mieszaniną 60% bezwodnego węglanu sodowego (Na_2CO_3) i 40% wodorotlenku sodowego (NaOH). Czas wytrawiania wynosi 1 ÷ 5 min.

Po usunięciu zgorzeliny próbki należy dokładnie wypłukać wodą, wytrzeć szczotką włosianą, lub wysuszyć bibułą filtracyjną, wypłukać w alkoholu etylowym, wysuszyć i zważyć z dokładnością do 0,5 mg. Jednocześnie należy skontrolować, czy na powierzchni próbek występują wżery widoczne nieuzbrojonym okiem.

Obliczanie szybkości utleniania w celu wyznaczenia granicy żaroodporności wykonuje się dla każdej temperarutry i czasu utleniania wg ogólnego wzoru:

$$V = \frac{G_0 - G_t}{t \cdot S} \tag{22}$$

w którym:

V - szybkość utleniania, [g/m^2·h],

G_0 - masa próbki nie utlenionej (przed próbą), [g],

G_t - masa próbki utlenionej w ciągu czasu t, po usunięciu zgorzeliny, [g],

t - czas badania, [h],

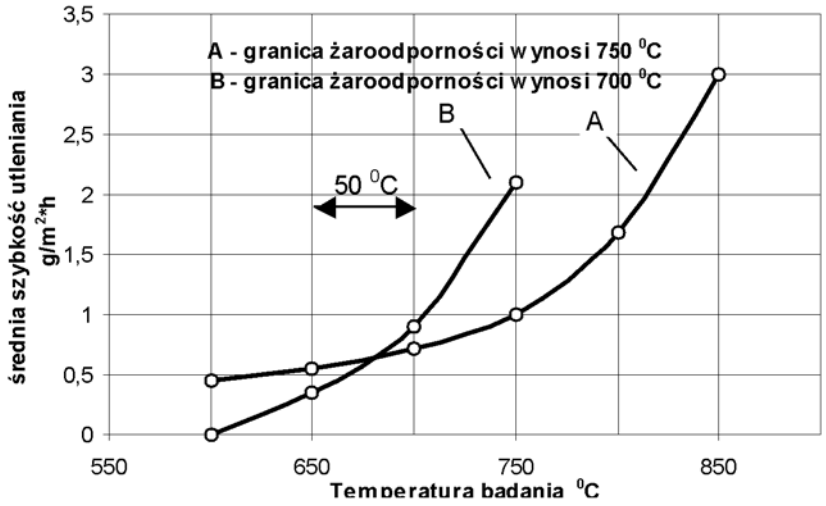
S - całkowita powierzchnia próbki, mierzona przed utlenieniem, [m^2].

Szybkość utleniania pojedynczej próbki, wyznaczona za pomocą badania krótkotrwałego wynosi:

$$V_{120} = \frac{G_0 - G_{120}}{120 \cdot S} \text{ , [g/m}^2\text{·h]} \tag{23}$$

Po obliczeniu szybkości utleniania dla pojedynczych próbek (co najmniej trzech) utlenionych przy tej samej temperaturze i w tym samym czasie należy obliczyć wartość średniej arytmetycznej ($V_{śr120}$).

Po obliczeniu średnich arytmetycznych szybkości utleniania dla wszystkich badanych temperatur, należy sporządzić wykres zależności pomiędzy średnią szybkością utleniania a temperaturami badania (rys.43). Z wykresu wyznacza się granicę żaroodporności zgodnie z podanymi kryteriami.



Rys.43. Graficzny sposób oznaczania granicy żaroodporności wg PN-63/H-04631; A, B – gatunki stali o różnej żaroodporności

4.3. Badania w warunkach naturalnych

Badania w warunkach naturalnych obejmują korozję atmosferyczną, korozję w środowisku morskim, wodach śródlądowych i glebie. Stosuje się te badania w celu: określenia szybkości korozji materiałów, porównania odporności korozyjnej różnorodnych materiałów, ustalenia zależności pomiędzy wynikami badań laboratoryjnych a polowych itp.

Badania w naturalnych warunkach atmosferycznych polegają na eksponowaniu próbek na działanie czynników atmosferycznych w warunkach terenowych i poddawaniu ich okresowym obserwacjom lub pomiarom. Próbki umieszcza się na stacjach badań, stałych lub okresowych, obejmujących pewną powierzchnię terenu lub zabudowań w miejscowościach o określonych warunkach klimatycznych i atmosferycznych z uwzględnieniem występujących agresywnych zanieczyszczeń atmosfery. Ekspozycję prowadzi się na otwartej przestrzeni, pod wiatą lub w

pomieszczeniach (budki żaluzjowe), w okresach kwiecień – maj lub wrzesień - październik przez okres od 1 roku do 10 lat (PN-72/H-04637[11], PN-87/H-04626[12]).

Badania w naturalnych warunkach środowiska morskiego prowadzi się w atmosferze morskiej lub w wodzie morskiej (PN-88/H-04627[13]). Stacje badań w atmosferze lokalizuje się na linii brzegowej akwenu lub na pokładach albo w ładowniach statków morskich, w których występuje zasolenie. Stacje badań korozyjnych zanurzone w wodzie morskiej mogą być stacjonarne lub pływające. W czasie badań, trwających najczęściej 1÷12 miesięcy, kontroluje się atmosferę i czynniki korozyjne w wodzie (temperaturę, zasolenie, kwasowość, zawartość tlenu, przewodność elektryczną).

Badania polowe w wodach śródlądowych przeprowadza się przez całkowite zanurzanie, częściowe zanurzanie, okresowe zanurzanie i wynurzanie (w dwóch ostatnich przypadkach należy uwzględniać czynniki atmosferyczne). W czasie badań, trwających 0,5÷5 lat lub dłużej, kontroluje się temperaturę wody, skład chemiczny, szybkość przepływu, czas zanurzenia i inne czynniki dodatkowe, na przykład obecność i rodzaj zanieczyszczeń sztucznych, wodorostów, itp.

Badania polowe w glebie prowadzi się w jednym rodzaju gleby lub w kilku rodzajach gleb, w zależności od celu badań (PN-76/H-04625[14]). Do oceny wyników niezbędne jest określenie charakterystyki gleby (w tym: skład chemiczny podstawowy, pH, przepuszczalność powietrza, przewodnictwo elektryczne, właściwości mechaniczne, fizyczne, biologiczne) oraz kontrolowanie określonych parametrów gleby i atmosfery. W przypadku określania szybkości korozji pierwszą ocenę przeprowadza się po 3 miesiącach, następne w równych odstępach czasu, nie dłuższych niż 6 miesięcy.

---

[11] PN-72/H-04637 Ochrona przed korozją. Badania korozyjne w naturalnych warunkach atmosferycznych

[12] PN-87/H-04626 Korozja metali. Badanie korozji stykowej w naturalnych warunkach atmosferycznych

[13] PN-88/H-04627 Korozja metali. Badania w naturalnych warunkach środowiska morskiego

[14] PN-76/H-04625 Korozja metali. Badanie polowe w glebie bez wpływu prądów błądzących

5. Ochrona przed korozją

5.1. Inhibitory korozji

Inhibitory korozji są to substancje, które dodane w małych stężeniach do środowisk wilgotnych powodują zmniejszanie szybkości korozji w wyniku zahamowania procesu anodowego, katodowego lub obu równocześnie [25,29,46].

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

Inhibitory zmieniają położenie krzywych polaryzacji, mogą zmieniać również ich kształt. We wszystkich przypadkach zastosowanie inhibitora korozji powinno wywołać zmniejszenie gęstości prądu korozji. Jeżeli przesunięcie krzywej polaryzacji jest równoległe (po osi potencjału) to oznacza, że mechanizm i szybkość korozji nie uległy zmianie, zmniejszyła się tylko wielkość powierzchni aktywnej. Zmiana kąta nachylenia krzywej polaryzacji świadczy o zmianie szybkości reakcji pośredniej. Jeśli pod wpływem inhibitora zależność E=f(log j) nie jest liniowa, oznacza to polaryzację omową lub stężeniową. Inhibitor, który powoduje zmianę kształtu krzywej polaryzacji do postaci typowej dla stanu pasywnego, nazywany jest *pasywatorem*.

5.1.1. Inhibitory anodowe

Inhibitorami anodowymi są głównie aniony wędrujące do powierzchni anody. Ze względu na sposób działania dzieli się je na utleniające (pasywujące) i nieutleniające.

Inhibitory pasywujące (pasywatory) powodują przesunięcie potencjału metalu w kierunku dodatnim, prowadzące do zmiany procesów anodowych reakcji z rozpuszczania metalu:

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne \qquad (24)$$

na reakcję tworzenia tlenków na powierzchni metalu:

$$Me + n\,H_2O \rightarrow MeO_n + 2n\,H^+ + 2ne \qquad (25)$$

Pasywatory są utleniającymi związkami nieorganicznymi. Działają w roztworach zawierających rozpuszczony tlen i w roztworach beztlenowych. Obniżają szybkość korozji silniej niż inhibitory organiczne, ale należą do tak zwanych inhibitorów „niebezpiecznych". Nie wystar-

czające stężenie inhibitora pasywującego uniemożliwia pokrycie całej powierzchni anodowej tlenkiem, co powoduje tworzenie się ogniw z dużą powierzchnią katodową i małą anodową i może prowadzić do korozji wżerowej. Do najczęściej stosowanych pasywatorów należą chromiany i azotyny.

Chromiany (np. Na_2CrO_4, K_2CrO_4) - częściowo utleniają produkty korozji do związków o mniejszej rozpuszczalności w stosunku do pierwotnych produktów korozji oraz wbudowują się w warstwę pasywną złożoną w tym przypadku z chromianów i tlenków:

$$Cr_2O_3{:}2Fe + 2Na_2CrO_4 + 2H_2O \rightarrow \underbrace{\gamma\text{-}Fe_2O_3 + Cr_2O_3}_{\text{warstwa pasywna}} + 4NaOH \qquad (26)$$

Stosuje się je do ochrony stali, miedzi, cynku, metali lekkich.

Azotyny (np. $NaNO_2$) – powodują utlenianie metali do tlenków tworzących warstewkę ochronną, z równoczesnym podwyższeniem potencjału korozji, Np. w obecności azotynu sodu na powierzchni stali zachodzi reakcja:

$$2Fe + NaNO_2 + 2H_2O \rightarrow \underbrace{\gamma\text{-}Fe_2O_3}_{\text{warstwa ochronna}} + NaOH + NH_3 \qquad (27)$$

Azotyny stosuje się jako inhibitory w roztworach wodnych o pH>5, dla różnych metali i stopów z wyjątkiem cynku i stopów miedzi. Są tańsze i mniej toksyczne od chromianów. Dodawane są do cieczy chłodząco-smarujących, np. emulsji olejowo-wodnych stosowanych jako chłodziwa w obróbce skrawaniem, płynów chłodniczych itp. Azotyny najczęściej stosuje się w połączeniu z inhibitorami nieutleniającymi, np. benzoesanami lub fosforanami.

Inhibitory nieutleniające są to substancje alkaliczne o działaniu buforowym, powodujące tworzenie się warstw osadu trudno rozpuszczalnego. Skuteczna ochrona inhibitorami nieutleniającymi osiągana jest przy stężeniach wyższych około 100-krotnie niż wymagane stężenia pasywatorów. Najważniejsze inhibitory nieutleniające to ortofosforany, krzemiany, benzoesany.

Ortofosforany (np. Na_2PO_4) – skutecznie działają w środowisku wody twardej (zawierającej węglan wapnia) powodując wzrost alkaliczności środowiska i tworzenie się na powierzchni metalu, przy współudziale tlenu z powietrza lub utleniaczy, warstwy ochronnej zawierającej węglan wapnia, uwodniony tlenek metalu i niewielkie ilości fosforanów. Jeśli zawartość węglanu wapnia jest niska, tworzący się osad ma słabe właściwości ochronne.

Krzemiany (np. $Na_2 \cdot 2SiO_2$) – dodawane są do wody powodując alkalizację środowiska oraz hamowanie procesu anodowego. Tworząca się warstwa osadu daje skuteczną ochronę tylko w

przypadku obecności w wodzie rozpuszczalnych soli wapniowych. Krzemiany stosuje się głównie do ochrony aluminium w środowiskach wodnych.

Benzoesany (np. benzoesan sodowy) – są inhibitorami organicznymi anodowymi. Stosuje się je głównie jako inhibitory korozji żelaza w kwasach, olejach i roztworach wodnych elektrolitów. Benzoesan sodowy bywa stosowany w roztworach wodnych do układów chłodzenia silników spalinowych. W połączeniu z azotynem sodu służy do nasycania opakowań papierowych nakładanych na elementy stalowe jako zabezpieczenie antykorozyjne na czas transportu i przechowywania. Nie jest inhibitorem niebezpiecznym a jego skuteczność wzrasta ze stężeniem.

5.1.2. Inhibitory katodowe

Inhibitory katodowe są kationami osadzającymi się na katodzie w procesie chemicznym lub elektrochemicznym. Powstające osady utrudniają redukcję tlenu na katodzie, zmniejszają powierzchnię katodową lub podwyższają nadpotencjał wydzielania wodoru.

Przykładami takich inhibitorów są:

Kationy niektórych metali ciężkich (np. As^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}) – opóźniają reakcje rozpuszczania się żelaza w kwasach na skutek tworzenia nieprzewodzącej warstewki na metalu. Stosowane są między innymi do ochrony szybów naftowych przy wydobywaniu ropy kwaśnej i zasiarczonej.

Wodorowęglan wapnia $Ca(HCO_3)_2$ oraz **siarczyn cynku** $ZnSO_3$ – są związkami reagującymi z alkaliami, dając nierozpuszczalne w wodzie osady $CaCO_3$ i $Zn(OH)_2$. Utworzona na powierzchni metalu warstwa osadu hamuje dalszy proces utleniania. W wodzie twardej węglan wapnia jest naturalnym składnikiem natomiast do wody miękkiej dodaje się kationy wapniowe jako inhibitory katodowe.

Polifosforany (np. Calgon) – tworzą w roztworach wodnych duże kationy koloidalne typu $(Na_5CaP_6O_{18})_n^{n+}$, które przemieszczają się do katody i tam oddają ładunek elektryczny tworząc gruby osad. Stosuje się je do inhibitowania wody kotłowej dla zapobiegania tworzeniu się kamienia kotłowego na elementach grzejnych.

5.1.3. Inhibitory mieszane (organiczne)

Organiczne inhibitory korozji są w przeważającej mierze inhibitorami mieszanymi. Ważniejszym wyjątkiem wśród inhibitorów organicznych są omówione wcześniej benzoesany – inhibitory anodowe.

Inhibitory organiczne ze względu na skład chemiczny dzieli się na:

- zawierające azot, np. nitryle, aminy;

- zawierające siarkę w postaci HS^- , S^{2-} lub w układzie heterocyklicznym, np. tiole, siarczki, dwusiarczki;
- zawierające azot i siarkę, np. tiokarbamidy.

Aminy ($R\text{-}NH_2$) stosuje się jako inhibitory korozji żelaza w kwasach i roztworach wodnych oraz jako inhibitory lotne. Ich skuteczność zależy od zdolności adsorpcji na powierzchni stopów żelaza. Adsorpcja zależy od siły wiązania amina-żelazo oraz od rozpuszczalności aminy. Działanie ochronne amin alifatycznych wzrasta wraz z ich rzędowością według następującej kolejności:

$$NH_3 < RNH_2 < R_2NH < R_3N$$

gdzie R – alkil: etyl, propyl, butyl lub amyl.

Tiole (R-SH), **siarczki** (R-S-R) i **dwusiarczki** (R-S-S-R) są lepszymi inhibitorami korozji niż związki zawierające azot, ponieważ siarka wykazuje większą zdolność do tworzenia wiązań koordynacyjnych warunkujących trwałość adsorpcji cząsteczek inhibitora na powierzchni metalu. Dla tioli i siarczków efekt ochronny wzrasta w kolejności:

metyl<etyl<propyl<butyl<amyl.

Inhibitory zawierające siarkę stosuje się w środowiskach kwaśnych, np. tiomocznik, benzotiazol, siarczek dwubutylu, sulfotlenki, lub jako inhibitory lotne np. dwutioglikol etylenowy.

5.1.4. Mieszaniny inhibitorów

Stosowanie mieszanin inhibitorów podwyższa skuteczność ochrony przed korozją ogólną i lokalną. Właściwy dobór składu mieszaniny powinien zapewnić odporność na korozję wżerową, często występującą w wyniku zbyt małego stężenia inhibitorów niebezpiecznych oraz podwyższyć efektywność inhibitowania przez połączenie związków o różnych mechanizmach działania.

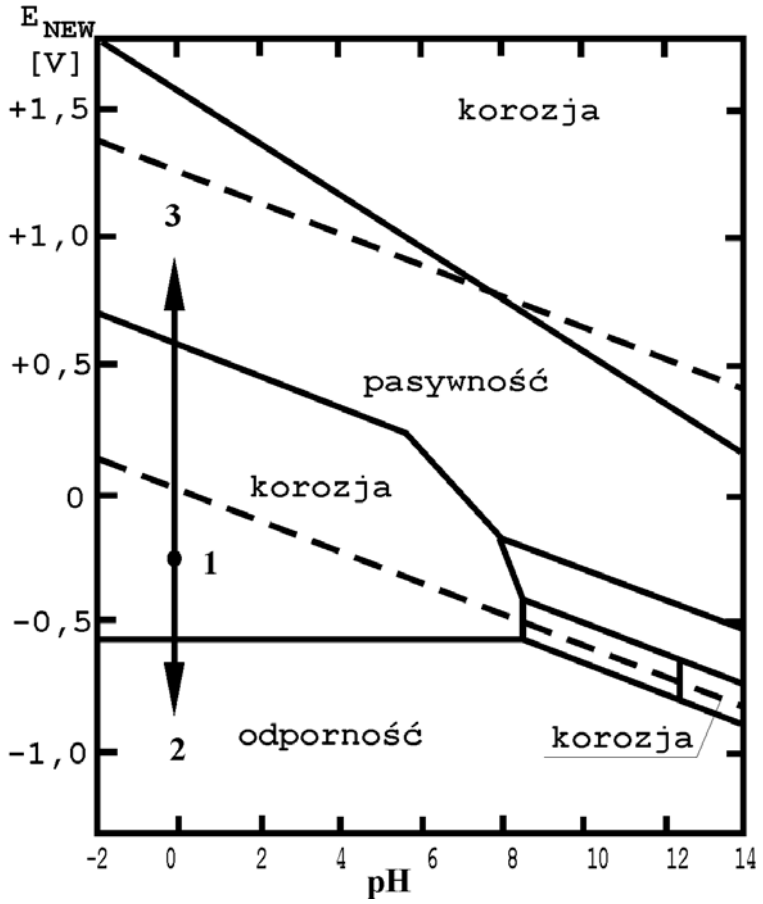
Najczęściej stosuje się mieszaniny:

- inhibitorów utleniających z nieutleniającymi tworzącymi osad katodowy np. azotyn z benzoesanem do układów chłodzenia silników, chromian z ortofosforanem do inhibitowania słonej wody;
- inhibitorów anodowych z katodowymi, np. chromian sodu z fosforanem cynku, fosforan lub krzemian z węglanem wapnia do ochrony w wodzie miękkiej.

Typowymi środowiskami w których stosuje się mieszaniny inhibitorów, oprócz instalacji wodnych, są kwasowe kąpiele trawiące, oleje i smary, środki ochrony czasowej.

5.2. Ochrona elektrochemiczna

Elektrochemiczna ochrona przed korozją polega na takiej zmianie potencjału elektrodowego na granicy metal – środowisko, która powoduje zahamowanie lub ograniczenie szybkości rozpuszczania metalu. W zależności od kierunku przesuwania potencjału metody ochrony elektrochemicznej dzieli się na katodowe i anodowe (rys.44).



Rys.44. Zasada ochrony elektrochemicznej: 1 – próbka niezabezpieczona, 2 – próbka chroniona katodowo, 3 – próbka chroniona anodowo; wykres E=f(pH) dla żelaza w roztworze siarczanów, temp. 25°C

Przesunięcie potencjału w stronę katodową powoduje uzyskanie stanu odporności metalu, a w stronę anodową – stanu pasywności.

5.2.1. Ochrona katodowa

W metodach ochrony katodowej przedmiot chroniony z tworzywa metalicznego jest katodą. Potencjał elektrodowy chronionego materiału przesuwa się w stronę wartości ujemnych tak, by uzyskać wartość poniżej potencjału korozji w danym środowisku (rys.44). Metal nie ulega wtedy rozpuszczaniu.

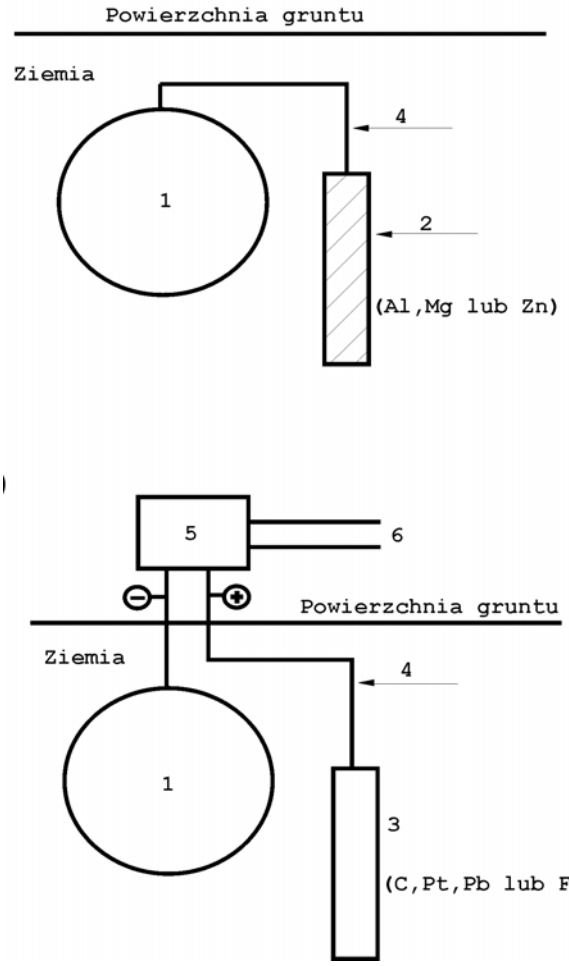
Ochronę katodową można realizować na dwa sposoby: jako ochronę galwaniczną lub elektrolityczną (PN-90/E-05030.10[15]).

W *ochronie galwanicznej katodowej* chroniony metal jest katodą ogniwa galwanicznego natomiast anodą jest metal mniej szlachetny, zwany protektorem (rys.45a).

O przydatności materiału jako protektora decyduje jego położenie w szeregu napięciowym (protektor musi być mniej szlachetny od chronionego metalu) oraz sprawność prądowa (PN-86/E-05030.05[16]).

a)

b)



Rys.45. Zasada ochrony katodowej: a) galwanicznej (protektorowej), b) elektrolitycznej; 1-obiekt chroniony, 2 – anoda zużywająca się (protektor), 3 – anoda nierozpuszczalna, 4 – przewody, 5 – prostownik, 6 – źródło prądu

Sprawność prądową η definiuje się jako:

[15] PN-90/E-05030.10 Ochrona przed korozją. Elektrochemiczna ochrona katodowa i anodowa. Nazwy i określenia

[16] PN-86/E-05030.05 Ochrona przed korozją. Ochrona katodowa. Anody galwaniczne. Wymagania i badania

$$\eta = \frac{\rho_{rzecz.}}{\rho_{teor.}} \cdot 100\% \qquad (28)$$

gdzie:

$\rho_{teor.}$ – teoretyczna wydajność prądowa

$\rho_{rzecz.}$ – rzeczywista wydajność prądowa wynosząca:

$$\rho_{rzecz.} = \frac{i_{op} \cdot t}{\Delta m_p}$$

i_{op} – średnie natężenie prądu ochrony protektorowej

t – czas pracy protektora

Δm_p – ubytek masy protektora

Przy ochronie protektorowej stali jako protektory stosuje się: magnez, cynk, aluminium i ich stopy, natomiast dla ochrony miedzi protektorem jest stal niestopowa.

Czysty ***magnez*** ma bardzo wysoką teoretyczną wydajność prądową, ale zanieczyszczenia Fe, Ni, Cu, Si, Pb, Sn silnie ją obniżają powodując samokorozję. Z tego względu najczęściej stosuje się stopy Mg z aluminium i cynkiem o składzie w zakresie: Mg + 5÷7% Al + 2÷4% Zn + min. 0,15% Mn. Zaletą protektorów ze stopów magnezu jest ich wysoka różnica potencjałów w stosunku do stali, wynosząca około 0,7 V. Wadami magnezu i jego stopów są: możliwość iskrzenia przy pocieraniu powierzchni, mała sprawność prądowa, wynosząca około 50% oraz względnie wysoki koszt. Z tych względów magnez stosuje się tylko wtedy, gdy nie można zastąpić go tańszym cynkiem. Magnez stosowany jest jako protektor w wodzie morskiej i glebie. Dla zwiększenia żywotności, sprawności prądowej oraz zapewnienia równomierności rozkładu prądu stosuje się osłony perforowane z laminatów, a w przypadku ochrony w glebie można stosować zasypki (wypełniacze) składające się z gipsu, gliny i siarczanu sodowego.

Cynk jest najczęściej stosowanym protektorem dla stali w wodzie morskiej i glebie. Jego sprawność prądowa dochodzi do 90% przy równocześnie względnie niskim koszcie wytwarzania. Wadą cynku jest mała różnica potencjałów w stosunku do stali, wynosząca ~0,25 V. Cynk stosuje się jako czysty (99,99%, z ograniczoną zawartością zanieczyszczeń Fe, Cu i Pb) lub jako osnowę stopów zawierających: Zn + 0,1÷ 0,15% Hg, Zn + 0,12÷0,18 Al + 0,05÷0,1% Cd, Zn + ~0,5% Al + ~0,1% Si.

Aluminium stosuje się tylko w postaci stopów: z cynkiem (3÷6% Zn), z cyną (0,1÷1% Sn), z Zn+In, Zn+Hg, Zn+Sn. Sprawność prądowa tych stopów jest wysoka, rządu 80%. Stopy aluminium mają takie same zastosowanie jak cynk. Należą, obok cynku i jego stopów do protektorów nisko potencjałowych.

Ochronę protektorową stosuje się głównie do konstrukcji pokrytych powłoką izolacyjną, o niskim wymaganym prądzie ochrony, gdy brak możliwości zastosowania ochrony elektrolitycznej.

Zaletami tej metody są:

- niezależność od źródeł prądu,
- łatwość instalowania,
- możliwość ochrony lokalnej,
- znikomy wpływ na sąsiednie konstrukcje.

Do najważniejszych wad należą:

- nieodwracalna strata materiału anody (konieczność wymiany anody),
- możliwość zanieczyszczenia środowiska produktami korozji protektora,
- ograniczone zastosowanie ze względu na oporność środowiska i niski prąd ochronny.

W ***elektrolitycznej ochronie katodowej*** przedmiot chroniony staje się katodą ogniwa elektrolitycznego zasilanego prądem stałym z zewnętrznego źródła (rys.45b). Anoda stosowana w tym obwodzie jest najczęściej nierozpuszczalna. Skuteczność elektrolitycznej ochrony katodowej definiuje się jako:

$$Z_{ok} = \frac{v_k - v_{ko}}{v_k} \cdot 100\% \tag{29}$$

gdzie: v_k – szybkość korozji bez ochrony

v_{ko} – szybkość korozji z ochroną katodową

Warunkiem skuteczności ochrony jest równomierny rozkład prądu na powierzchni konstrukcji, co można osiągnąć tylko na konstrukcjach o niezbyt skomplikowanych kształtach i wykazujących ciągłość elektryczną.

O możliwości zastosowania materiału jako anody w metodzie elektrolitycznej ochrony katodowej decydują: jego szybkość zużywania się i dopuszczalna gęstość przewodzonego prądu.

Dla materiałów o dużej szybkości zużywania się (roztwarzalnych), np. stali niestopowej i aluminium, zachodzi reakcja rozpuszczania metalu. Na anodach trwałych (nieroztwarzalnych) zachodzi zazwyczaj reakcja:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \tag{30}$$

natomiast w wodzie morskiej dodatkowo:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e \tag{31}$$

Stale niestopowe wykazują jako anody w elektrolitycznej ochronie katodowej znaczne zużycie i niską dopuszczalną gęstość prądu, j~5,5 A/m^2. Natomiast zaletą tych elektrod jest możliwość pracy w każdym środowisku naturalnym.

Aluminium cechuje się zużyciem zbliżonym do stali, ale wyższą dopuszczalną gęstością prądu (j ≈ 1000 A/m^2). Stosowane jest jako anoda głównie w środowisku wodnym.

Stopy Fe-Si mogą być stosowane jako anody o małej szybkości zużycia we wszystkich środowiskach naturalnych. Z dodatkami stopowymi Cr i Mo są odporne na środowiska zawierające chlorki. Anody dla celów elektrolitycznej ochrony katodowej wytwarzane są z tych stopów jako odlewy.

Grafit jest elektrodą tanią, o dopuszczalnej gęstości prądu j = 10÷30 A/m^2.

Znacznie więcej zalet jako anody mają ***stopy ołowiu***. Mogą pracować zarówno przy niskich gęstościach prądu (j<200A/m^2), jaki bardzo wysokich (j>1000 A/m^2). Posiadają stałą rezystancję. Wykazują brak roztwarzalności we wszystkich środowiskach naturalnych. Można z nich wykonywać elektrody o różnych wymiarach i kształtach. Najczęściej stosuje się stopy ołowiu ze srebrem zawierające ~2% Ag, ze srebrem i antymonem: Pb + 1÷2% Ag + max. 6% Sb, ze srebrem i wprasowanymi lub wtopionymi dodatkami platyny lub tytanu z platyną. Stopy takie pokrywają się warstewką PbO_2 o bardzo dobrej przewodności i łatwej repasywacji.

Platyna oraz elektrody z tytanu pokryte 2÷3 μm warstwą platyny należą do najtrwalszych materiałów elektrodowych. Anody tego typu cechują się długim czasem życia, nawet przy bardzo wysokich gęstościach prądu (do 10000 A/m^2), odpornością na agresywne środowiska, dobrymi właściwościami mechanicznymi, możliwością wykonania elektrod o małych wymiarach i dowolnych kształtach. Wadą ich jest ograniczenie wysokości napięcia pracy w zależności od środowiska, np. w wodzie morskiej napięcie nie może przekroczyć 11 V (wyższe napięcie powoduje niszczenie elektrody).

Nowoczesne, ale niezbyt rozpowszechnione elektrody trwałe, to anody z ***tytanu***, ***niobu*** lub ***talu*** pokryte tlenkami TiO_2, RuO_2, IrO_2, Fe_3O_4. Mogą pracować przy gęstościach prądu j>45000 A/m^2.

Ochrona elektrolityczna katodowa ma następujące zalety:

- wysoką skuteczność ochrony, bliską 100%,
- możliwość ochrony dużych powierzchni bez izolacji lub z uszkodzoną izolacją w środowiskach o różnej oporności,
- możliwość kontrolowania i regulacji prądu polaryzacji,
- możliwość automatyzacji.

Wady metody elektrolitycznej to:

- duże koszty początkowe instalacji,
- konieczność systematycznej kontroli i konserwacji,
- możliwość oddziaływania na inne konstrukcje niechronione.

Trudnością w stosowaniu tego rodzaju ochrony jest konieczność takiego rozmieszczenia anod, by uzyskać równomierny rozkład potencjału na konstrukcji. Dlatego najczęściej stosuje się układy wieloanodowe, zwiększa odległości od konstrukcji do anody, osłania ekranami powierzchnie konstrukcji w pobliżu anod.

Ochronę katodową stosuje się również jako element ochrony kompleksowej, składającej się z ochrony katodowej, ochrony powłokami izolacyjnymi i inhibitorów.

5.2.2. Ochrona anodowa

W ochronie anodowej chroniony obiekt stanowi anodę. Potencjał ustala się taki, by osiągnąć stan pasywacji obiektu (rys.44). Ochronę anodową można realizować jako galwaniczną lub elektrolityczną.

Galwaniczna ochrona anodowa realizowana jest poprzez stosowanie dodatków stopowych „szlachetnych", np. Pt, Pd, Ag, Cu, tworzących katody lokalne w procesie korozji, lub pokrywaniu materiału chronionego powłoką z Ti, Zr, Ta, stali nierdzewnej. Dodatki „szlachetne" powodują podwyższenie potencjału elektrodowego materiału mniej szlachetnego aż do obszaru pasywacji oraz utrzymanie go w tym obszarze.

Elektrolityczna ochrona anodowa polega na przesunięciu potencjału anody (materiału chronionego) do takiej wartości, by osiągnąć stan pasywacji. Dopływ prądu stałego zapewnia się z zewnętrznego źródła przez katodę. Do utrzymania stałego potencjału z zakresu pasywacji stosuje się potencjostat.

Jako katody najczęściej stosuje się: platynę, stale austenityczne, molibden i miedź (w środowisku kwasu siarkowego), stopy Fe-Si (w kwasie siarkowym, roztworach soli nieorganicznych), nikiel (w roztworach zasadowych). Katody mogą mieć różne kształty - najczęściej stosuje się pręty, druty, taśmy zwinięte spiralnie – takie by uzyskać równomierny rozkład pola elektrycznego. Wielkość katody musi być optymalna dla danego materiału i środowiska. Zbyt mała katoda powoduje intensywne wydzielanie się wodoru oraz wzrost rezystancji obwodu, co zmusza do podwyższania napięcia.

Zaletami ochrony anodowej są:

- przedłużenie czasu eksploatacji konstrukcji z drogich materiałów,
- możliwość zastąpienia materiałów droższych tańszymi,

- hamowanie korozji lokalnej,
- duży zasięg działania nawet dla elementów o skomplikowanym kształcie,
- mała zawartość produktów korozji w środowisku,
- niskie koszty eksploatacji (małe wartości prądu pasywacji).

Wady ochrony anodowej to:

- wysoki koszt instalacji,
- konieczność bezawaryjnego działania systemu kontrolno-regulacyjnego.

W warunkach przemysłowych znacznie szerzej stosuje się ochronę katodową. Ochrona anodowa ma węższe zastosowanie praktyczne.

5.3. Powłoki ochronne

Powłoki ochronne stosowane jako ochrona czasowa lub trwała, ze względu na skład chemiczny dzieli się na: organiczne (malarskie i z tworzyw sztucznych), niemetalowe i metalowe.

5.3.1. Powłoki malarskie

Powłoki malarskie wytwarza się jako jednowarstwowe lub wielowarstwowe. Powłoki wielowarstwowe składają się z warstwy podkładowej, zwanej też gruntową, warstw pośrednich i warstwy nawierzchniowej. Materiały stosowane na poszczególne typy warstw to farby, lakiery i emalie [30,39,46].

Farby są to wyroby malarskie składające się ze spoiwa, pigmentów i wypełniaczy. **Lakiery** są to roztwory substancji błonotwórczych (spoiw) w rozpuszczalnikach. **Emalie** zawierają spoiwo lakierowe oraz pigmenty i wypełniacze, ale w ilościach mniejszych niż w farbach.

Farby podkładowe stosuje się jako okresowe, np. na czas montażu lub reaktywne, jako podkład przed dalszym malowaniem. Farby podkładowe, ze względu na ich właściwości, dzieli się na izolujące, pasywujące i protektorowe.

Farby podkładowe izolujące izolują podłoże mechanicznie i elektrycznie od środowiska. Zawierają pigmenty obojętne, np. biel tytanowa, tlenek żelaza, biel cynkową.

Farby podkładowe pasywujące działają izolująco i pasywująco powodując tworzenie się warstewki tlenków i soli metalu. Pigmenty w tych farbach są silnymi utleniaczami, np. minia ołowiowa, chromian cynku, chromian ołowiu, hydroksysiarczan ołowiu.

Farby podkładowe protektorowe zawierają w składzie metal (w postaci pyłu) o potencjale bardziej ujemnym niż ten, który mają chronić, np. Al lub Zn w farbach do ochrony stopów żelaza.

Materiały międzywarstwowe stosuje się dla zwiększenia grubości pokrycia i jego uszczelnienia.

Materiały nawierzchniowe stosuje się dla uzyskania pożądanej grubości końcowej powłoki, estetycznego wyglądu, nadania specyficznych właściwości, np. antypoślizgowych, odporności na ścieranie, na podwyższoną temperaturę, itp.

Spoiwa, jako składniki materiałów malarskich, mają na celu:

- związanie powłoki z podłożem;
- wytworzenie dobrze zdyspergowanej zawiesiny barwnika;
- nadanie elastyczności, połysku itp.

Najczęściej stosowane są następujące spoiwa:

- oleje schnące, np. olej lniany, sojowy; stosuje się je po rafinacji na powłoki odporne na korozję atmosferyczną; stanowią modyfikator do żywic ftalowych;
- żywice naturalne np. kalafonia, szelak – wypierane są obecnie przez żywice syntetyczne; *kalafonia* to żywica przetworzona z terpentyny drzew szpilkowych drogą destylacji, *szelak* jest żywicą produkowaną przez owada *Coccus lacca* żyjącego w Indiach Wschodnich na liściach figowca *Ficus religiosa* [14];
- żywice sztuczne, np. akrylowe, epoksydowe, ftalowe, poliestrowe; żywice *akrylowe* dyspergują w wodzie, stanowią spoiwo w farbach akrylowych i emulsyjnych stosowanych m.in. do lakierowania nadwozi samochodowych, pralek, lodówek, puszek konserwowych; żywice *epoksydowe* charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża, odpornością na ścieranie, na działanie dużej liczby związków chemicznych; żywice *ftalowe* stosowane są na farby antykorozyjne, odporne na ługi w połączeniu z żywicami fenolowymi; żywice poliestrowe stosowane są do farb płynnych schnących fizycznie, do chemoutwardzalnych i lakierów piecowych; są materiałami dwuskładnikowymi, z utwardzaczem nadtlenkowym;
- asfalty, bitumy i paki; asfalty są surowcem naturalnym, bitumy otrzymuje się w przeróbce ropy naftowej, paki są pozostałością po destylacji smoły węglowej; rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych oraz emulgują w wodzie, można je łączyć z żywicami epoksydowymi i poliuretanowymi; dają powłoki odporne na wodę i szereg związków chemicznych, stosuje się je do ochrony betonu i elementów stalowych np. podwozi samochodowych, rurociągów itp.;
- pochodne celulozy, np. nitroceluloza; łączy się ją z żywicami ftalowymi, akrylowymi, poliuretanowymi i in. ponieważ powłoki z czystej nitrocelulozy są kruche i mają niski właściwości mechaniczne; stosuje się je do ochrony drewna (Capon), metali, skóry;

- chlorokauczuk – jest to produkt chlorowania kauczuku naturalnego lub syntetycznego, zawierający 64÷68% chloru; jest odporny na utleniacze, wodę, szereg kwasów, zasad i gazów w temperaturze do 60°C (w środowiskach wilgotnych) i do 90°C (w suchych).

W skład spoiw mogą wchodzić ponadto sykatywy (związki metali Co, Pb, Zn, oraz Mn, Ca przyśpieszające schnięcie olejów) oraz plastyfikatory (substancje nadające elastyczność i opóźniające procesy starzenia).

Rozpuszczalniki i rozcieńczalniki są to lotne ciecze organiczne mające za zadanie rozpuszczanie składników spoiw i rozcieńczanie gotowych roztworów. W procesie schnięcia fizycznego przez parowanie lub chemicznego w reakcji utleniania albo polimeryzacji ulatniają się z powłoki. Dobiera się je oceniając zdolność rozpuszczania spoiw, lotność, zapach, toksyczność, temperaturę zapłonu.

Stosuje się dwie grupy rozpuszczalników: alifatyczne i aromatyczne.

Rozpuszczalniki **alifatyczne** to:

- obojętne chemicznie węglowodory o budowie łańcuchowej otrzymywane przy destylacji ropy naftowej, np. benzyna ekstrakcyjna, benzyna lakowa, stosowane do lakierów olejnych i ftalowych;
- węglowodory chlorowane np. trójchloroetylen (tri), perchloroetylen;
- alkohole i glikole zawierające grupy OH, np. alkohol etylowy, butylowy, glikol etylenowy, propylenowy, stosowane do farb nitrocelulozowych, epoksydowych, wodorozcieńczalnych, piecowych;
- estry, czyli związki kwasów i alkoholi, np. octan etylu, propylu, amylu, estry glikoli, stosowane do farb poliuretanowych i szybkoschnących;
- ketony, czyli związki zawierające grupę CO, np. aceton, metyloetyloketon, cykloheksanon, cechujące się dużą zdolnością rozpuszczania, stosowane do farb nitrocelulozowych.

Rozpuszczalniki **aromatyczne** to homologiczne związki benzenu otrzymywane z destylacji smoły. Najczęściej stosowane to toluen, ksylen i solwentnafta, do farb chlorokauczukowych, poliwinylowych i lakierów piecowych.

Rozcieńczalniki są praktycznie mieszaninami rozpuszczalników w takich proporcjach, by zapewnić właściwe nanoszenie powłoki i czas schnięcia. Do farb i lakierów wodorozcieńczalnych i emulsyjnych jako rozcieńczalnik stosuje się wodę.

Większość rozpuszczalników i rozcieńczalników jest toksycznych, ich pary mogą tworzyć z atmosferą mieszankę wybuchową.

Pigmenty mają za zadanie nadawać powłoce kolor oraz poprawiać właściwości antykorozyjne. Stosuje się pigmenty nieorganiczne, organiczne i metaliczne.

Do najważniejszych pigmentów **nieorganicznych** należą:

- minia ołowiana ($Pb_3O_4 \cdot PbO$), jest pigmentem aktywnym chemicznie, reaguje z CO_2, SO_2, H_2S, kwasami organicznymi; działa pasywująco na podłoże stalowe; stosowana jest w farbach podkładowych olejnych, ftalowych, chlorokauczukowych, poliwinylowych, epoksydowych; jest toksyczna; podobne działanie mają też cyjanamid ołowiu ($PbCN_2$) i chromian krzemowo-ołowiany;
- biel tytanowa (TiO_2) jest białym pigmentem dobrze kryjącym i podwyższającym odporność na działanie promieni UV, nietoksycznym o uniwersalnym zastosowaniu;
- biel cynkowa o właściwościach podobnych do bieli tytanowej ale niższym stopniu bieli;
- chromiany, np. żółcień cynkowa, chromian cynku, chromian strontu, chromian krzemowo-ołowiowy stosowane są do farb gruntowych reaktywnych o właściwościach antykorozyjnych;
- tlenek chromu (Cr_2O_3) o barwie zielonej podwyższa odporność na działanie światła i atmosfery; stosowany jest do farb nawierzchniowych;
- tlenki żelaza, np. czerwień żelazowa, czerń żelazowa, żółcień żelazowa, zapewniają dobre krycie i intensywny kolor, odporność na światło i atmosferę, stosowane są do farb podkładowych i nawierzchniowych;
- fosforany, np. cynku – biały, chromu – zielony, zwiększają odporność na korozję w wyniku uwalniania pod działaniem wody jonów fosforanowych, tworzących warstewkę ochronną w obszarach anodowych.

Pigmenty **organiczne** cechują się wyższą siłą barwienia i czystością barw od nieorganicznych, ale mają niższe właściwości odporności na działanie światła, atmosfery, ciepła i odczynników chemicznych. Dlatego stosuje się je w połączeniu z barwnikami nieorganicznymi. Jednym z najczęściej stosowanych pigmentów organicznych jest sadza.

Pigmenty **metaliczne** to na przykład:

- pył cynkowy, zawierający około 94% metalicznego cynku o wielkości ziaren $2 \div 9\mu m$, stosowany do farb zabezpieczających katodowo powierzchnie stalowe; w farbach takich spoiwem jest chlorokauczuk, żywica epoksydowa lub silikonowa;
- pył aluminiowy wypływający na powierzchnię lub osadzający się dolnej warstwie lakieru, poprawiający odporność na działanie atmosfery i ciepła.

Dla uzyskania efektów dekoracyjnych stosowane są również **barwniki**, czyli substancje nadające określoną barwę bez zmiany właściwości materiału malarskiego. Do barwienia wyrobów lakierniczych cechujących się przeźroczystością stosuje się głównie barwniki organiczne rozpuszczalne w spoiwie.

Wypełniacze to składniki obniżające koszt wyrobu bez obniżenia jakości. Powinny one być nierozpuszczalne w spoiwie, tworząc w nim zawiesinę o stopniu rozdrobnienia jak dla pigmentów (1÷10 μm). Wypełniacze mogą równocześnie podwyższać niektóre właściwości powłoki, na przykład przyczepność, twardość, odporność na ścieranie, przepuszczalność wody itp. Jako wypełniacze stosowane są: kreda, talk (krzemian magnezu), baryt (siarczan baru), grafit, węglik krzemu.

Do materiałów malarskich dodawać można ponadto środki pomocnicze czyli substancje działające np. bakterio- i grzybobójczo, antyporostowo, inhibitujące korozję, absorbujące promienie UV itp.

Nakładanie powłok malarskich

Sposób nakładania powłok malarskich zależy od kształtu i wielkości pokrywanego wyrobu, stanu powierzchni pokrywanej, rodzaju materiału lakierniczego, wymaganej jakości powłoki.

Podstawowe techniki nakładania to:

- malowanie pędzlem;
- malowanie natryskowe;
- malowanie zanurzeniowe;
- malowanie elektroforetyczne.

Malowanie pędzlem jest najstarszą i najprostszą techniką malowania. Jest to metoda mało wydajna z nie najwyższym efektem dekoracyjnym, ale w niektórych przypadkach niezastąpiona (np. przy malowaniu farbami o dużej toksyczności). Do zalet tej metody należą:

- dobra jakość powłoki pod względem szczelności, stopnia wypełnienia porów i nierówności, zwilżenia;
- dobre wykorzystanie materiału malarskiego;
- łatwość malowania skomplikowanych kształtów i dużych powierzchni;
- możliwość malowania w warunkach polowych;
- przydatność w nanoszeniu powłok z każdego rodzaju materiału.

Malowanie pędzlem przeprowadza się najłatwiej dla materiałów wolnoschnących i zawierających małą ilość rozpuszczalników. Na płaskich powierzchniach malowanie pędzlem zastępuje się malowaniem wałkiem, co daje lepszy efekt dekoracyjny i większą wydajność pracy.

Malowanie natryskowe jest stosowane w przemysłowym nakładaniu powłok ochronnych. Zaletami natryskiwania są:

- duża wydajność i możliwość automatyzacji procesu;
- równomierność nakładania powłoki;
- możliwość pokrywania powierzchni trudno dostępnych;
- możliwość natryskiwania materiałów szybkoschnących.

Głównymi wadami tej techniki są:

- szkodliwość procesu z powodu dużego stężenia rozpuszczalników, wymagająca układów wyciągowych i neutralizujących pary;
- straty materiału malarskiego na skutek rozpylania do otoczenia.

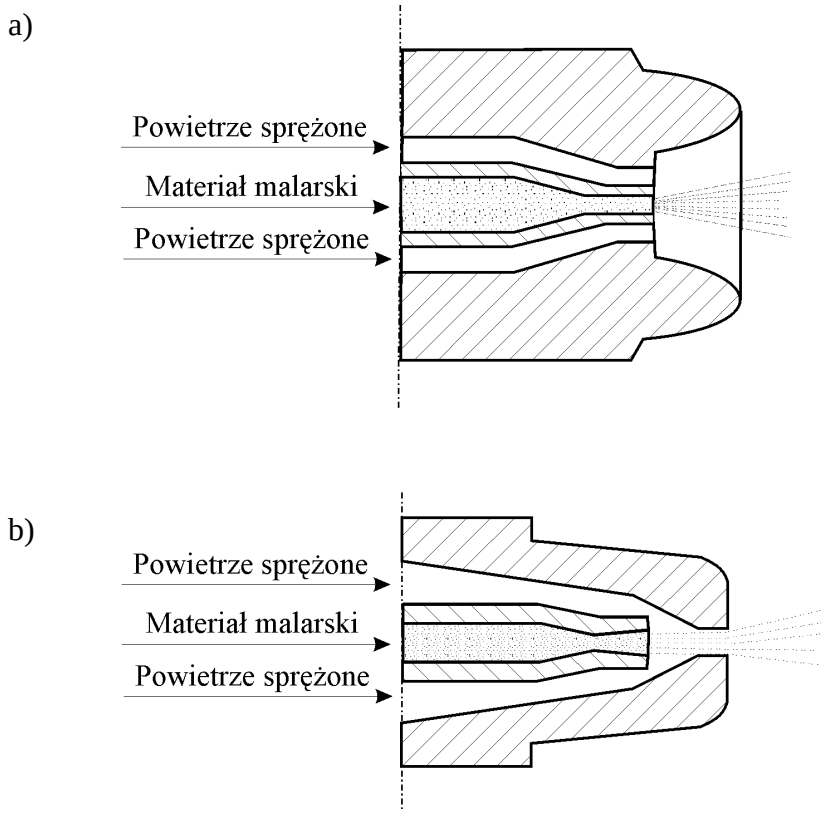
Malowanie natryskowe wykonuje się przy pomocy pistoletów, w których rozpylanie materiału realizuje się na dwa sposoby: jako rozpylanie pneumatyczne – przy użyciu sprężonego powietrza lub jako rozpylanie hydrodynamiczne – przez natrysk pod ciśnieniem.

Malowanie **natryskowe z rozpylaniem pneumatycznym** stosowane jest w malowaniu przemysłowym przedmiotów wielkogabarytowych. Pistolety posiadają współosiowy przepływ materiału malarskiego i sprzężonego powietrza oraz wewnętrzne lub zewnętrzne rozpylanie (rys.46).

Pistolety zasilane są materiałem malarskim grawitacyjnie, podciśnieniowo, ciśnieniowo ze zbiornika zamocowanego do pistoletu lub oddzielnego. Minimalna szybkość przepływu w tej metodzie wynosi 30 m/s, zalecana odległość dyszy pistoletu od powierzchni 0,15 ÷ 0,20 m a wydajność dochodzi do 100 m^2/h.

Malowanie **natryskowe z rozpylaniem hydrodynamicznym** jest rozpylaniem wysokociśnieniowym, z szybkością wylotu z dyszy 100 ÷ 200 m/s i rozprężaniem po wyjściu z dyszy z ciśnienia 2 ÷ 24 MPa do atmosferycznego. Dysza rozpylająca winna znajdować się w odległości 0,3 ÷ 0,45 m od powierzchni malowanej. Wydajność tej metody wynosi 200 ÷ 400 m^2/h ale trudno jest uzyskać powłoki o estetycznym wyglądzie.

Lepsze efekty dekoracyjne przy bardzo dobrej zdolności ochronnej powłok uzyskuje się przez natryskiwanie na podgrzane podłoże lub przy zastosowaniu natrysku hydrodynamiczno-pneumatycznego.



Rys.46. Schemat końcówki wylotowej pistoletu lakierniczego o rozpylaniu: a) wewnętrznym, b) zewnętrznym

Malowanie zanurzeniowe stosuje się do nanoszenia powłok ochronnych na elementy o kształtach umożliwiających równomierne obciekanie bez wymagania wysokiej estetyki.

Materiał malarski znajduje się w odkrytej wannie, co stwarza zagrożenie pożarowe. Dlatego zalecane jest stosowanie w tej metodzie materiałów wodorozcieńczalnych lub rozcieńczanych trójchloroetylenem. Przez zanurzanie uzyskuje się powłoki o grubościach do 500 μm ale najlepsze właściwości mają powłoki do 50 μm grubości.

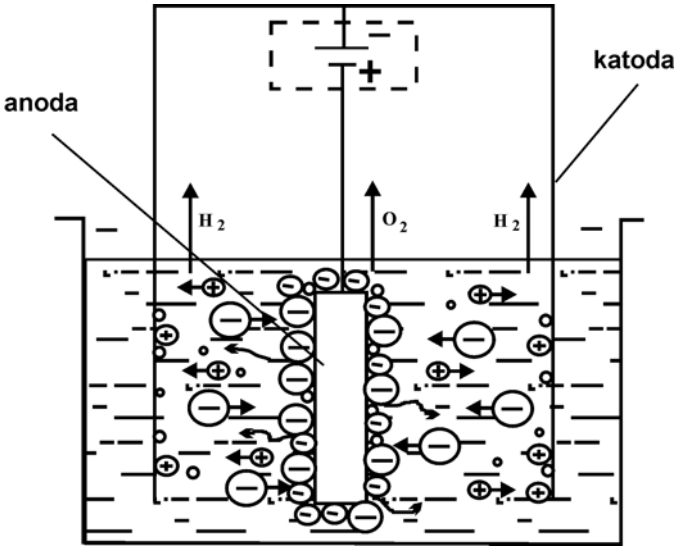
Malowanie elektroforetyczne jest nowoczesną metodą nakładania powłok malarskich w procesach zautomatyzowanych, wykorzystującą zjawisko elektroforezy.

W procesie elektroforezy zachodzi przemieszczanie się cząstek stałych zawiesiny w roztworze pod wpływem pola elektrycznego. Koloidalne cząstki osadzając się na elektrodzie mogą tworzyć silnie przylegające powłoki.

Zaletami osadzania elektroforetycznego [30] jest otrzymywanie powłok o składzie stechiometrycznym i o bardzo dużej czystości. W metodzie tej można stosować proszki o submikronowym ziarnie, co pozwala na uzyskanie warstwy o dużej gęstości, jednorodnej na skalę mi-

kroskopową i o dobrej spiekalności. Ponadto metoda ta umożliwia pokrywanie elementów o skomplikowanych kształtach.

W procesie malowania elektroforetycznego jony cząstek składników farby rozpuszczonej w wodzie przemieszczają się pod wpływem pola elektrycznego i osadzają na przedmiocie będącym elektrodą. Najczęściej stosuje się anaforezę, czyli proces w którym przedmiot jest anodą. Aniony farby (spoiwa lakierowego) wędrują do anody (przedmiotu), a kationy rozpuszczalnika (np.amin) do katody (rys.47). Zjawisku elektroforezy towarzyszy zwykle proces elektroosmozy, polegający na ruchu cząstek wody względem cząstek farby pod wpływem pola elektrycznego, co ułatwia odwadnianie osadzającej się warstwy.



Rys.47. Schemat zasady malowania elektroforetycznego (anaforezy); Θ - aniony farby, ⊕- kationy rozpuszczalnika, o – tlen, ◦ - wodór, ⌒ - elektroosmoza

Przy nakładaniu elektroforetycznym powłok innych niż malarskie, na przykład ceramicznych, stosuje się kataforezę, czyli proces w którym przedmiot pokrywany jest katodą.

Powłoki otrzymane elektroforetycznie są jednowarstwowe i cechują się równomierną grubością, rzędu 20 ÷40 μm, zależną od parametrów procesu (głównie od napięcia prądu). O jakości uzyskanej powłoki decyduje temperatura i pH roztworu.

Zaletami metody elektroforetycznej są: duża wydajność, równomierność grubości i składu powłoki nawet przy skomplikowanym kształcie, możliwość automatyzacji procesu, wyeliminowanie szkodliwych rozpuszczalników organicznych, wysokie bezpieczeństwo pracy.

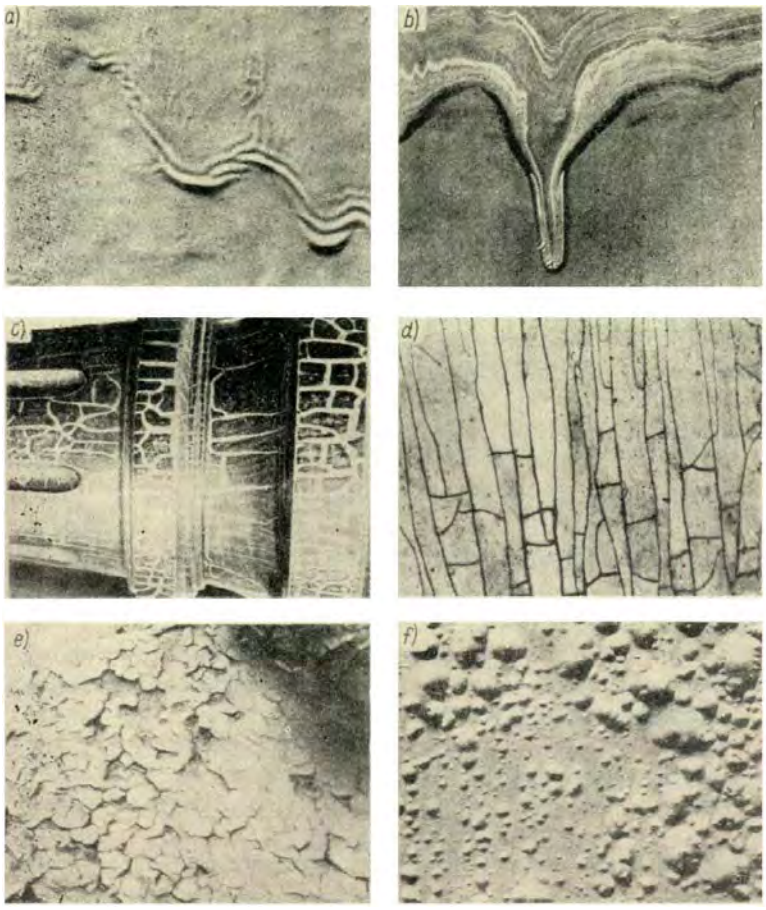
Elementy stalowe mogą być przed malowaniem elektroforetycznym poddane cynkowaniu lub fosforanowaniu. Wyroby aluminiowe muszą być wytrawione w celu usunięcia warstwy tlenku.

Obecnie elektroforezę stosuje się masowo w przemyśle motoryzacyjnym do lakierowania nadwozi, tarczy kół i innych elementów, w produkcji maszyn rolniczych, artykułów gospodarstwa domowego itp.

Trwałość i wady powłok malarskich

Trwałość powłok malarskich zależy od skłonności materiału do starzenia, odporności na czynniki mechaniczne i stopnia agresywności środowiska. Typowe wady powłok wynikające z technologii nakładania i warunków eksploatacji to marszczenie, zacieki, spękania deseniowe lub głębokie, odstawanie, łuszczenie, pęcherze (rys.48).

Marszczenie powstaje podczas suszenia powłoki, jeśli grubość jest nadmierna (rys.48a). Jedynym sposobem usunięcia tej wady jest usunięcie powłoki i ponowne malowanie. *Zacieki* są wadą głównie estetyczną (rys.48b). Powstają przy malowaniu powierzchni pionowych lub pochyłych materiałem o małej lepkości. Do wad ocenianych w kategoriach estetycznych należy też ***utrata połysku***, związana z niewłaściwymi warunkami malowania lub niewłaściwym składem materiału. ***Kruchość i pękanie*** deseniowe bądź głębokie występują w powłokach, których właściwości plastyczne uległy zmianie (rys.48c,d). Może to nastąpić pod wpływem zbyt wysokiej temperatury suszenia lub eksploatacji, pod działaniem promieniowania UV lub innych czynników środowiskowych powodujących zmianę składu chemicznego powłoki (starzenie). ***Odstawanie i łuszczenie*** powłoki następuje najczęściej na skutek niewłaściwego przygotowania powierzchni do malowania (rys.48e). ***Pęcherze*** pojawiają się na powłokach malarskich z różnych przyczyn: niestarannego przygotowania powierzchni, zawilgocenia materiału malarskiego, zbyt grubych warstw, zbyt energicznego mieszania farby w przypadku malowania zanurzeniowego, korozji podpowłokowej i in (rys.48f). W zasadzie wszystkie wymienione wady obniżają trwałość powłok malarskich.



Rys.48. Wady powłok malarskich: a) marszczenie, b) zacieki, c) spękanie deseniowe, d) spękanie głębokie, e) odstawanie i łuszczenie, f) pęcherze

5.3.2. Powłoki niemetalowe

Zaletami materiałów niemetalowych stosowanych jako powłoki ochronne są:

- dobra odporność na korozję atmosferyczną i czynniki chemiczne;
- dobre właściwości izolacyjne, elektryczne i cieplne;
- estetyczny wygląd.

Jako powłoki niemetalowe stosuje się emalie techniczne, tworzywa sztuczne, gumy, pokrycia izolacyjne wieloskładnikowe, ceramikę, warstwy konwersyjne.

Emalie techniczne

Emalia jest szklistą, najczęściej nieprzeźroczystą masą otrzymywaną przez stapianie naturalnych materiałów skalnych z topnikami oraz innymi dodatkami.

Szkliwa emalierskie otrzymuje się metodami hutniczymi topiąc minerały, najczęściej kwarc lub skaleń w celu otrzymania krzemionki (SiO_2) stanowiącej osnowę emalii. *Topnikami*, powodującymi że temperatura topnienia masy szklistej obniża się do 500 ÷ 1000°C, są soda,

boraks, potas, saletra. Następnie do masy dodaje się składniki mącące i barwiące. Typowe *materiały mącące*, dzięki którym emalia staje się nieprzeźroczysta, to: fluoryt, kriolit, fluorokrzemian sodowy, tlenki cyny, tytanu, antymonu, cynku, cyrkonu. Jako *barwniki* stosowane są tlenki lub spieki tlenków metali dających w kompozycji lub pojedynczo żądaną barwę, nie zmieniając struktury szkliwa. Najczęściej stosuje się tlenki: CoO, NiO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2, CuO, Cu_2O.

Wszystkie składniki niezbędne do wytworzenia emalii suszy się, rozdrabnia, miele na pył, miesza a następnie topi w temperaturze 1250 ÷ 1300°C, otrzymując stop szkliwa emalierskiego. Stop ten wylewa się na chłodzące walce lub wlewa do zbiornika z wodą, co powoduje, że stygnąc szkliwo rozpada się na granulki. Zgranulowany materiał miele się w młynach.

Emalię nakłada się na przedmiot metalowy na sucho lub na mokro. Nakładanie na sucho nosi nazwę pudrowania i polega na posypaniu przedmiotu równomierna warstwą zmielonej emalii i wypaleniu w temperaturze 760 ÷ 900°C. W metodzie na mokro granulat miesza się z wodą, gliną i barwnikami i otrzymaną zawiesiną powleka się przedmiot przez zanurzenie lub natryskiwanie albo rozpryskiwanie a następnie wypala jak w metodzie na sucho. W celu uzyskania dobrej jakości powłok stosuje się emaliowanie dwuwarstwowe. Pierwsza warstwa, podstawowa kładziona jest bezpośrednio na powierzchnię metalu i ma za zadanie nadać powłoce wymagane właściwości ochronne. Druga warstwa, zewnętrzna, jest wykonywana z emalii kryjącej białej lub barwnej. Jeśli jakość warstwy nie jest dostatecznie dobra, można wykonać jeszcze jedną warstwę z emalii kryjącej.

Emalie stosuje się jako techniczno-przemysłowe oraz zdobnicze. Emalie techniczno-przemysłowe stosuje się do pokrywania wyrobów ze stali i żeliw, rzadziej miedzi, mosiądzu i aluminium, w celu ochrony przed korozją. Skład emalii zależy od rodzaju podłoża oraz od wymaganych właściwości powłoki. Główne zastosowania tych emalii to artykuły gospodarstwa domowego codziennego użytku, np. garnki, wiadra, wanny, zlewozmywaki, urządzenia sanitarne oraz aparatura dla przemysłu chemicznego, spożywczego i farmaceutycznego narażona na działanie ługów, kwasów i soli.

Emalie zdobnicze służą do dekoracji wyrobów ze złota, srebra, miedzi, wykonywania reklam, szyldów itp. W celach zdobniczych na metalach nieżelaznych nakłada się tylko jedną warstwę emalii kryjącej.

Powłoki emalierskie są odporne na przenikanie wody i tlenu, na działanie kwasów organicznych i nieorganicznych z wyjątkiem fluorowodorowego i gorącego stężonego fosforowego,

na działanie temperatury do około 600°C a niektóre gatunki nawet do 1000°C. Wadą emalii jest podatność na uszkodzenia mechaniczne i nieodporność na szoki termiczne.

Powłoki emalierskie powinny spełniać następujące wymagania jakościowe:

- dobre i trwałe wiązanie z podłożem metalicznym;
- wytrzymałość mechaniczna przy wahaniach temperatury – brak objawów pękania i odpryskiwania;
- gładkość i szczelność powierzchni, brak porów i pęknięć, połysk;
- odporność na działanie czynników chemicznych i fizycznych, stosownie do zastosowania;
- brak toksyczności gatunków emalii stosowanych do pokrywania naczyń.

Powłoki emalierskie, jako chroniące przed korozją, wypierane są obecnie przez powłoki z tworzyw sztucznych oraz powłoki organiczne.

Powłoki z tworzyw sztucznych

Powłoki z tworzyw sztucznych są stosowane w bardzo szerokim zakresie i wykazują stałą tendencję rozwoju ze względu na szereg zalet. Do najważniejszych walorów materiałów polimerowych wykorzystywanych jako powłoki ochronne należą:

- odporność chemiczna na czynniki atmosferyczne oraz na szereg roztworów kwasów, soli i zasad;
- właściwości izolacyjne elektryczne, cieplne i akustyczne, które można modyfikować napełniaczami;
- niski współczynnik tarcia i ścieralność w porównaniu z metalami;
- właściwości antyadhezyjne zapobiegające przyleganiu zanieczyszczeń i innych produktów w procesach produkcji;
- mały ciężar właściwy;
- obojętność w roztworach fizjologicznych (możliwość stosowania w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym oraz w medycynie).

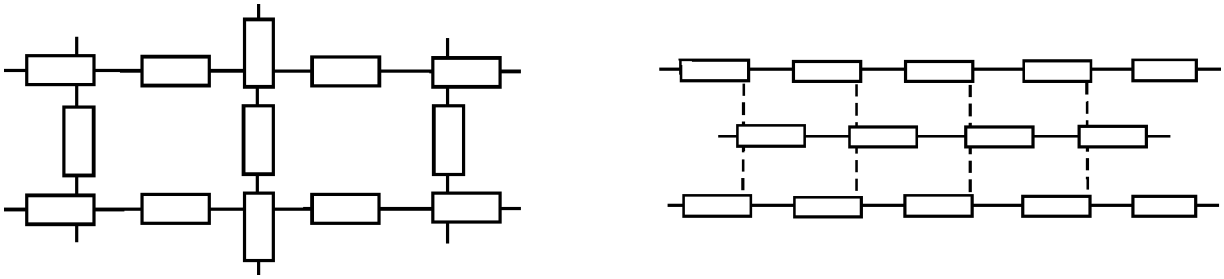
Podstawowymi wadami ograniczającymi stosowanie polimerów są:

- mała odporność na działanie temperatury – zazwyczaj poniżej 100°C, w rzadkich przypadkach do 150°C;
- mała przewodność cieplna (niekiedy jest to zaleta);
- wysoki współczynnik rozszerzalności cieplnej;
- niestabilność struktury w wyniku procesu starzenia.

Tworzywa sztuczne stosowane na powłoki ochronne dzieli się na trzy grupy: termoutwardzalne, termoplastyczne i chemoutwardzalne. Podział ten wynika z różnic w mechanizmie wiązania cząsteczek w strukturze.

Tworzywa termoutwardzalne to takie, w których powstawanie struktury przestrzennie usieciowanej wielkocząsteczkowej następuje w czasie procesu przetwarzania, w wyniku nieodwracalnej reakcji polikondensacji (rys.49a). Reakcja powinna zakończyć się pod koniec procesu formowania, prowadzonego z użyciem nacisku i w podwyższonej temperaturze.

a) b)



Rys.49. Schemat budowy tworzyw sztucznych: a) termoutwardzalnych – budowa trójkierunkowa przestrzennie usieciowana, b) termoplastycznych – budowa łańcuchowa (liniowa); — wiązanie chemiczne walencyjne, ---- wiązanie siłami van der Waalsa

Do tworzyw termoutwardzalnych, najczęściej stosowanych, należą żywice:

- fenolowo-formaldehydowe,
- mocznikowo-formaldehydowe,
- melaminowo-formaldehydowe,
- dwucyjanodwuamidowe,
- epoksydowe,
- poliestrowe nienasycone.

Tworzywa termoplastyczne miękną odwracalnie pod wpływem temperatury, co umożliwia formowanie przedmiotu w podwyższonej temperaturze i zachowanie jego kształtu po ochłodzeniu. Proces formowania można przeprowadzać wielokrotnie, ale ze wzrostem liczby cykli właściwości materiału zmieniają się nieodwracalnie.

Termoplastyczność związana jest z łańcuchową jednokierunkową budową tworzywa (rys.49b). Grupa tworzyw termoplastyczych jest dość liczna i obejmuje: polichlorek winylu, polietylen, polipropylen, poliamidy, poliwęglan, polichloroeter, octanomaślan celulozy, polimery fluorowęglowe [30,32,33,36]. Kilka z nich jest bardzo często stosowanych i te zostaną szerzej omówione.

Polichlorek winylu (PVC) jest tworzywem o najszerszym zastosowaniu. W zależności od ilości plastyfikatora (czyli zmiękczacza) produkowany jest jako twardy zwany *winidurem*, zawierający do 5% plastyfikatora i zmiękczony, o zawartości plastyfikatora 20 ÷60%, zwany *igielitem*. Wraz ze wzrostem ilości plastyfikatora wzrasta elastyczność tworzywa, maleje twardość ale równocześnie pogarsza się jego odporność na korozję. Oprócz plastyfikatorów w skład PCV wchodzą stabilizatory, pigmenty, środki antystatyczne i ewentualnie wypełniacze typu kreda lub kaolin.

PVC jest odporny na większość związków nieorganicznych i organicznych, posiada zdolność samogaszenia, to znaczy gaśnie poza płomieniem. Wadą PVC jest mała przyczepność warstw z tego tworzywa do powierzchni metali.

Polietylen (PE) stosowany jest na powłoki w dwóch odmianach: jako wysokociśnieniowy czyli o małej gęstości i niskociśnieniowy (o dużej gęstości). Polietylen wysokociśnieniowy charakteryzuje się lepszymi właściwościami przetwórczymi ale niższą odpornością na korozję niż PE niskociśnieniowy. Zakres temperaturowy stosowania polietylenów wynosi -45°C ÷ +90°C. Gatunki o bardzo wysokiej gęstości stosowane w medycynie mają temperaturę mięknięcia (125÷135)°C, co zapewnia możliwość sterylizacji. Polietylen jest odporny na większość odczynników chemicznych, nawet stężonych z wyjątkiem związków organicznych aromatycznych i chlorowanych, jest nietoksyczny i niezwilżalny, cechuje się bardzo małą przepuszczalnością par i gazów ale podobnie jak PVC łatwo się elektryzuje. Dla uzyskania lepszej przyczepności PE do podłoża metalicznego stosuje się jako domieszkę ebonit lub wprowadza się nadtlenki.

Polipropylen (PP) wykazuje w stosunku do PE lepszą odporność chemiczną i wyższą maksymalną temperaturę stosowania (do 135°C). Jest odporny na większość kwasów, zasad, rozpuszczalników, produktów spożywczych. Nie jest odporny na kwasy silnie utleniające oraz na związki aromatyczne węglowodorów chlorowanych. Jest słabo palny i ma duży współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Poliamidy (PA) są polimerami termoplastycznymi, polikondensatami lub poliaddytywami o różnej liczbie atomów węgla w substratach reakcji. Zawierają 30 ÷ 50% fazy krystalicznej. Cechują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, dużą twardością i odpornością na ścieranie, wysokim modułem sprężystości. Na powłoki ochronne najczęściej stosuje się:

- poliamid 6 (polikondensat) o nazwach handlowych stilon, Tarnamid, Kapron, Perlon, Akulon, Grilon i in.; wykazuje on wysoką temperaturę mięknięcia i topnienia (od 186°C do 260°C w zależności od gatunku), a jednocześnie łatwo utlenia się w stanie stopionym tra-

cąc wysokie właściwości ochronne i ma 10-krotnie wyższy współczynnik rozszerzalności cieplnej od stali, co utrudnia wytwarzanie powłok;

- poliamid 11 (polikondensat) o nazwie handlowej Rilsan cechuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, małym współczynnikiem tarcia, odpornością na uderzenia, odpornością na czynniki atmosferyczne i chemiczne;
- poliamid 12 o nazwie handlowej Vestamid posiada właściwości zbliżone do poliamidu 11; powłoki z tych poliamidów są ponadto dekoracyjne.

Polimery fluorowęglowe, z których najszerzej stosowany jest policzterofluoroetylen PTFE o nazwie handlowej Teflon oraz politrójfluorochloroetylen należą do tworzyw o najwyższej odporności chemicznej w szerokim zakresie temperatur (do 300°C). Powłoki z tych polimerów charakteryzują się ponadto niezwilżalnością, antystatycznością, dielektrycznością, antyadhezyjnością w zetknięciu z produktami spożywczymi, klejami itp., odpornością na ścieranie, właściwościami impregnowania materiałów porowatych oraz bardzo dobrymi właściwościami ślizgowymi. Mogą być stosowane w kompozycji z polimerami termoutwardzalnymi np. z żywicami epoksydowymi lub innymi termoplastycznymi, np. z PE, PP, PA.

Tworzywa chemoutwardzalne to takie, które powstają w wyniku reakcji chemicznych zachodzących w temperaturze pokojowej. W grupie tej podstawowym tworzywem powłokowym są żywice epoksydowe (niektóre należą do termoutwardzalnych). Z innych o dość szerokim zastosowaniu należy wymienić żywice poliestrowe, akrylowe, poliuretanowe, alkidowe [30,32,33].

Żywice epoksydowe stosowane są jako składniki lakierów oraz jako samodzielne materiały powłokowe stosowane głównie w postaci proszków. Cechują się znaczną trwałością, wytrzymałością cieplną i odpornością chemiczną, dobrą przyczepnością do podłoża zarówno metalowego jak i ceramicznego lub z tworzyw sztucznych. O uzyskanych właściwościach powłoki decyduje rodzaj żywicy oraz utwardzacza. Jako utwardzacze do żywic epoksydowych stosuje się dwucyjanoamid, kompleksowe związki BF_3 z aminami, aminy aromatyczne, bezwodniki kwasowe.

Żywice poliestrowe są produktami polikondensacji mieszaniny kwasów nasyconych i nienasyconych. Żywice utwardza się monomerem winylowym, najczęściej styrenem w temperaturze (20÷30)°C. Poliestry są odporne na działanie słabych kwasów i zasad, alkoholi, benzyny, olejów, smarów. Są palne, mają znaczny skurcz technologiczny. Powłoki z tych materiałów są gładkie, błyszczące, o znacznej wytrzymałości na uderzenia.

Żywice akrylowe są estrami pochodnych kwasu akrylowego, na przykład polimetakrylan metylu (PMM). W kompozycjach termo- i chemoutwardzalnych utwardzanie następuje w tem-

peraturze pokojowej ale ze wzrostem temperatury i czasu utwardzania podwyższają się ich właściwości.

Żywice poliuretanowe to związki wielkocząsteczkowe zawierające grupę –NH-COO-. Zaletami tych materiałów jest duża udarność, odporność na działanie ciepła, dobra przyczepność do większości materiałów. Do wad należą wrażliwość na wilgoć, możliwość rozkładu na produkty gazowe w wysokiej temperaturze.

Powłoki ochronne z tworzyw sztucznych nakładane są różnymi metodami, z wykorzystaniem jako materiału wyjściowego proszku o określonej granulacji lub plastizoli. Powłoki wytwarza się metodą fluidyzacji, napylania elektrostatycznego, natryskiwania płomieniowego, nanoszenia zanurzeniowego, powlekania dyspersyjnego, wytłaczania.

Dla zwiększenia przyczepności niektórych powłok, na przykład z polichlorku winylu, nakłada się na oczyszczone podłoże międzywarstwę.

Fluidyzację prowadzi się w specjalnych wannach w złożu fluoidalnym, po czym wykonuje obróbkę wykańczającą w celu wygładzenia powierzchni, wyeliminowania porów, usunięcia wad itp. Tworzenie się powłoki z proszku polimeru na podłożu metalowym jest wynikiem zetknięcia się cząstek tworzywa z uprzednio podgrzaną powierzchnią przedmiotu metalowego. Tworzenie się powłoki zachodzi w trzech etapach: powstawania powłoki jednowarstwowej z tworzywa topiącego się na powierzchni przedmiotu, wzrostu grubości powłoki przez stapianie się ziaren stykających się z już stopionym tworzywem, zahamowania wzrostu warstwy w wyniku utraty ciepła przez przedmiot i małej przewodności cieplnej tworzywa.

Stosując **napylanie elektrostatyczne** tworzywo napyla się pistoletem z głowicą elektrostatyczną a następnie przetapia warstwę przez podgrzewanie przedmiotu z powłoką. Proszek uzyskuje ładunek elektryczny w specjalnej głowicy zasilanej prądem stałym o napięciu (30÷150) kV. Dodatkowo do elektryzowania proszku wykorzystuje się zjawisko tarcia. Metodę napylania elektrostatycznego stosuje się do nakładania tworzyw termoplastycznych, np. PA, PE, PVC, oraz termoutwardzalnych, np. żywic epoksydowych i poliuretanowych na podłoża metalowe, drewniane, z tkanin, szkła, kauczuku, betonu, ceramiki a nawet papieru, jeśli tylko temperatura spiekania warstwy nie jest wyższa niż odporność cieplna podłoża. Stosuje się ją do zabezpieczania wyrobów gospodarstwa domowego, mebli metalowych, butli gazowych, gaśnic itp.

Natryskiwanie płomieniowe prowadzi się w trzech etapach: podgrzewanie przedmiotu w celu uzyskania właściwej temperatury podłoża, natryskiwanie tworzywa w postaci pasty lub proszku pistoletem płomieniowym, pełne przetopienie materiału na podłożu. Obecnie metoda ta jest rzadko stosowana, zastępują ją metody nowocześniejsze.

Metodę zanurzeniową stosuje się do nanoszenia plastizoli PVC. Ze względu na niską przyczepność PVC najpierw nakłada się lakier podkładowy, suszy, podgrzewa przedmiot z warstwą podkładową, zanurza w plastizolu, przenosi przedmiot do suszarki, gdzie zachodzi żelowanie warstwy prowadzące do utworzenia ciągłej powłoki, w końcowym etapie studzi się przedmiot z powłoką do temperatury otoczenia. Metoda zanurzeniowa nadaje się do pokrywania przedmiotów o skomplikowanych kształtach.

Powlekanie dyspersyjne stosowane jest głównie do polimerów fluorowych, winylowych, polietylenów. W pierwszym etapie natryskuje się grunt reaktywny pistoletem pneumatycznym, następnie podgrzewa w piecu do temperatury rzędu 400°C w celu odparowania czynnika dyspersyjnego i spieczenia warstwy gruntu. Kolejnym etapem jest nakładanie warstwy dyspersyjnej z właściwego materiału powłokowego w postaci dyspersji np. wodnej (przez natryskiwanie pneumatyczne, zanurzenie lub nakładanie walcami), ponowne podgrzewanie dla spieczenia warstwy tworzywa, studzenie do temperatury 90°C przed nanoszeniem kolejnej warstwy.

Wytłaczanie stosuje się głównie do wykonywania powłok na rurach metalowych. Jest to metoda wydajna, proces prowadzony jest w sposób ciągły. Przed wytłoczeniem właściwego tworzywa powłokowego najpierw nakłada się podkład z PE lub bitumiczny dla zwiększenia przyczepności pomiędzy rurą a powłoką zewnętrzną. Po utwardzeniu podkładu i wytłoczeniu tworzywa studzi się powłokę w wannach chłodzących. Nakładana powłoka może być wytłaczana bezpośrednio na powierzchnię, wytłaczać można folię, którą nawija się na rurę i równocześnie zgrzewa, można też wytłoczyć rękaw foliowy, którym pokrywa się powierzchnię wewnętrzną lub zewnętrzną rury stalowej wykorzystując zjawisko pamięci kształtu tworzywa sztucznego.

Powłoki gumowe

Powłoki gumowe stosowane są jako pokrycia na elementach metalowych eksploatowanych w agresywnych środowiskach chemicznych. W zależności od wymaganych właściwości i warunków pracy stosuje się gumy miękkie lub twarde, naturalne bądź syntetyczne.

Gumy miękkie stosuje się na elementach narażonych na wstrząsy, uderzenia, zmiany temperatury, oraz w środowiskach zawierających cząstki stałe.

Gumę twardą – ***ebonit*** – stosuje się na elementach eksploatowanych w bardziej agresywnych środowiskach, ale w warunkach bez zmiennych obciążeń mechanicznych czy cieplnych.

Guma naturalna może być stosowana do temperatury 70°C a sztuczna nawet do 300°C (silikonowa). Gumy syntetyczne cechują się nieco niższymi właściwościami mechanicznymi od naturalnych ale wyższą odpornością korozyjną. Tworzywa gumowe są odporne na działanie

większości związków nieorganicznych, z wyjątkiem silnie utleniających (np. kwas azotowy, chromowy, siarkowy stężony).

Powłoki gumowe nanosi się na metale na gorąco w procesie wulkanizacji lub na zimno metodą klejenia.

Pokrycia izolacyjne

Pokrycia izolacyjne stosowane są do ochrony zbiorników, rurociągów i kabli elektrycznych przed korozją ziemną. Wykonuje się je przez nasycanie mat, tkanin lub taśm z włókna szklanego asfaltami lub żywicami syntetycznymi.

Laminaty asfaltowo-szklane charakteryzują się wysoką opornością elektryczną i dobrą odpornością na działanie naturalnych środowisk korozyjnych.

Nakładanie pokrycia przeprowadza się następująco: najpierw na oczyszczoną, odtłuszczona i suchą powierzchnię nakłada się warstwę gruntującą (asfaltozę) z asfaltu tego samego gatunku, który użyty będzie jako podstawowy materiał izolacyjny. Po przeschnięciu asfaltozy nanosi się roztopiony asfalt i tkaninę (lub matę) szklaną nasyconą asfaltem. Po wystygnięciu nakłada się warstwę nawierzchniową z roztopionego asfaltu. Jeśli środowisko jest bardziej agresywne, stosuje się dwu- lub trójwarstwowe zbrojenie uzyskując izolacje o grubości ponad 7 mm.

Laminaty żywiczno-szklane cechują się dużą wytrzymałością mechaniczną, szczelnością, odpornością na ścieranie i wysoką odpornością na środowiska agresywne. Najczęściej do laminowania stosowane są żywice epoksydowe i poliestrowe. Sposób wykonywania pokrycia z tych laminatów jest taki, jak dla laminatów asfaltowo-szklanych z tym, że po gruntowaniu nakłada się dodatkowo warstwę podkładową z tej samej żywicy. Minimalna grubość laminatu z jedną warstwą zbrojącą powinna wynosić $2 \div 3$ mm.

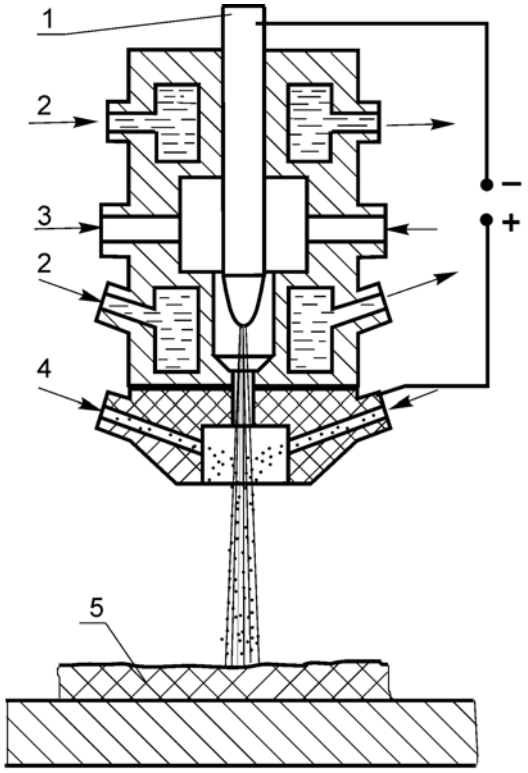
Laminaty zastępowane są obecnie samoprzylepnymi taśmami z tworzyw sztucznych, na przykład z polietylenu lub polichlorku winylu, pokrytymi jednostronnie odpowiednim klejem. Wykonywanie izolacji taśmami jest łatwiejsze w realizacji – nie wymaga podgrzewania, najczęściej wystarcza tylko jedna warstwa taśmy.

Powłoki ceramiczne

Podstawowymi materiałami ceramicznymi stosowanymi na powłoki ochronne są tlenki metali – Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, Cr_2O_3, węgliki – WC, W_2C, Cr_3C_2 oraz azotki – TiN, TaN [3,4,5,27,36,37].

Powłoki ceramiczne nanoszone są przede wszystkim metodami natryskiwania plazmowego oraz CVD i PVD [4,10,20,22,30]. Przewiduje się również wzrost zastosowania metod detonacyjnych [3,4,8,15,16,30].

Natryskiwanie plazmowe (rys.50) polega na stapianiu proszku (4) w strumieniu plazmy (3) i przenoszeniu roztopionych cząstek strumieniem gazu plazmowego na przygotowane podłoże (5).



Rys.50. Schemat natryskiwania plazmowego: 1 – elektroda wolframowa, 2 – woda chłodząca, 3 – gaz plazmowy, 4 – proszek do natryskiwania, 5 – przedmiot obrabiany

Podstawowymi parametrami natryskiwania plazmowego są: rodzaj i ciśnienie gazów plazmowych, wydajność podawania proszku, odległość palnika od przedmiotu, prędkość przesuwu palnika. W metodzie próżniowego natryskiwania plazmowego cały proces przeprowadza się automatycznie w komorach o ciśnieniu obniżonym do kilku milibarów. Pozwala to na zmniejszenie strat cieplnych cząstek ceramiki roztopionych w strumieniu plazmy.

Otrzymywane powłoki są porowate (o niekontrolowanej porowatości) i charakteryzują się niską wytrzymałością na zginanie. Połączenie pomiędzy podłożem a powłoką jest połączeniem mechanicznym adhezyjnym, co skutkuje małą wytrzymałością mechaniczną na granicy powłoka – podłoże, w szczególności gdy podłoże różni się znacznie właściwościami fizykochemicznymi od powłoki natryskiwanej. Metoda ta jest jednak szeroko stosowana ze względu na dobrze opanowaną technologię.

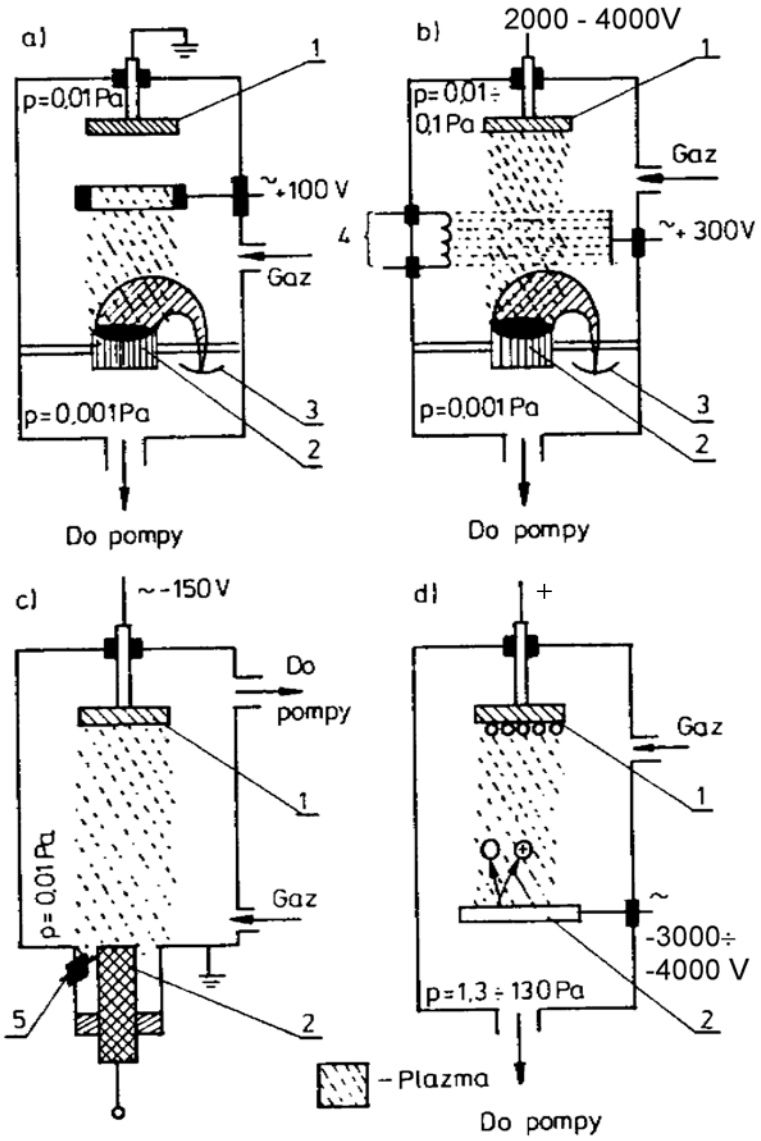
Metody oparte na procesie ***osadzania chemicznego z fazy gazowej*** (CVD) służą do nakładania powłok twardych i cienkich (do 15 μm), o zróżnicowanym składzie fazowym. Rozwój wykazują tzw. metody wspomagane, w których stosuje się obniżone ciśnienie (do 3÷13 hPa), dzięki czemu obniża się temperatura powstawania powłok (np. dla warstwy TiN z ~1200°C do ~800°C, dla Si_3N_4 z 750°C do 350°C).

Powłoki ceramiczne otrzymane w procesie CVD wykazują połączenie dyfuzyjne z podłożem, a więc cechują się dobrą przyczepnością. Głównym zastosowaniem tych metod jest wytwarzanie powłok odpornych na ścieranie na różnorodnych narzędziach. Z powłok odpornych na korozję metodą tą otrzymuje się na skalę przemysłową warstwy TiN, CrC, TiC, FeB na stalach.

Metody oparte na procesie ***osadzania fizycznego z fazy gazowej*** (PVD) prowadzą do krystalizacji par osadzanego materiału ze zjonizowanej plazmy na podłożu zimnym lub podgrzanym do max. 600°C. Wytworzona warstwa jest bardzo cienka i słabo związana (adhezyjnie) z podłożem.

Stosowanych jest szereg odmian metod PVD, różniących się sposobem otrzymywania par (odparowanie, sublimacja w wyładowaniu łukowym, rozpylanie jonowe), miejscem otrzymywania i jonizowania par materiału, sposobem nanoszenia par (naparowanie, napylanie, rozpylanie), istnieniem lub brakiem czynników intensyfikujących proces nanoszenia (gazy reaktywne, procesy aktywowane). Trzy najczęściej stosowane odmiany metody PVD (w porównaniu do klasycznej, nie mającej zastosowania w wytwarzaniu powłok ochronnych) przedstawiono na rys.51.

W metodzie klasycznej rozpylania jonowego – SS – (rys.51d) silnie zjonizowane pary metalu uzyskiwane są przez rozpylanie metalowej elektrody (tarczy) jonami gazu obojętnego. Najczęściej stosuje się ujemne spolaryzowanie tarczy (2) i dodatnie spolaryzowanie pokrywanego przedmiotu (1).



Rys.51. Schematy metod z zastosowaniem procesu PVD: a) ARE – aktywowane reaktywne naparowywanie, b) RIP – reaktywne napylanie jonowe, c) RAIP – napylanie w wyładowaniu łukowym, d) SS – rozpylanie klasyczne; 1 – przedmiot pokrywany, 2 – materiał pokrywający, 3 – działo elektronowe, 4 – żarzona elektroda, 5 – elektroda zapłonowa

W metodzie aktywowanego reaktywnego naparowywania – ARE – (rys.51a) materiał (2) topiony jest przy wykorzystaniu strumienia elektronów o dużej energii (3) w atmosferze gazu reaktywnego. Powstające w procesie bombardowania topionego materiału elektrony rozproszone i wtórne wykorzystuje się do aktywacji reakcji tworzenia naparowywanego związku. Elektrony te wprowadzane są do strefy reakcji przy pomocy elektrody umieszczonej nad sto-

pionym metalem i spolaryzowanej dodatnim napięciem około 100 V. Przyspieszone w tym obszarze elektrony w zderzeniach niesprężystych przekazują swoją energię cząstkom obojętnym powodując ich jonizację lub wzbudzenie. W powstałej w tych warunkach plazmie występuje duże prawdopodobieństwo zderzeń reaktywnych pomiędzy cząstkami topionego materiału i gazu reaktywnego [4,30].

W metodzie reaktywnego napylania jonowego – RIP – (rys.51b) do jonizacji par stosuje się wyładowanie jarzeniowe z żarzoną katodą (4). Cząstki zjonizowane, powstałe w wyładowaniu jarzeniowym, przyspieszane są w kierunku podłoża (1) przez przyłożenie napięcia 2000÷4000 V.

W metodzie napylania w wyładowaniu łukowym – RAIP – (rys.51c) pary osadzanego materiału otrzymuje się w wyniku sublimacji w wyładowaniu łukowym pod obniżonym ciśnieniem. Zjonizowanie par następuje bezpośrednio w procesie parowania. W celu przyspieszenia zjonizowanych cząstek w kierunku podłoża, stosuje się polaryzację podłoża ujemnym napięciem rzędu –150 V. Zamiast wyładowania łukowego można stosować impulsowe działo plazmowe.

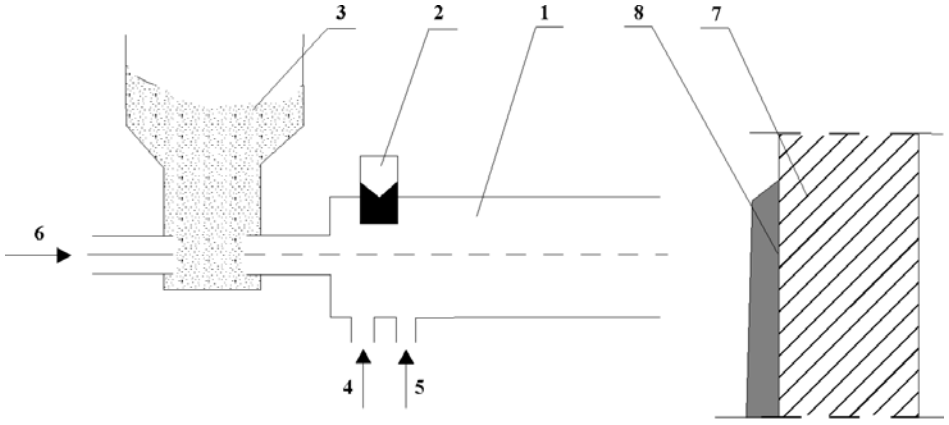
Związki tworzące powłoki w procesie PVD są bardzo twarde, dość kruche, trudno topliwe, odporne na korozję i ścieranie. Konstytuowane są jako powłoki proste (np. TiN, TiC) lub złożone (stopowe – np. Ti(C,N), (Ti,W)C, wielofazowe – np. TiN/Ti_2N, kompozytowe – np. TiC/Al_2O_3, wielowarstwowe – np. TiC/Ti(C,N)/TiN, gradientowe – np. TiN/Ti(C,N)/TiC). Najczęściej wytwarzane są powłoki proste oraz złożone wielowarstwowe o 3 lub 4 warstwach.

Metodami PVD otrzymuje się na skalę przemysłową warstwy TiN i TiC. Wdraża się wytwarzanie warstw ZrN, HfN, VN, NbN, CrN, warstw boroazotkowych i węglikowych. Szybki rozwój metod PVD i CVD pozwala przypuszczać, że udział powłok z cermetali otrzymywanych tymi metodami będzie wzrastał.

Metoda detonacyjna polega na wykorzystaniu energii wybuchu gazów do nadania cząstkom sproszkowanego materiału powłokowego dużej energii kinetycznej. Cząstki o dużej energii kinetycznej, w momencie zetknięcia się z powierzchnią podłoża, wywierają nacisk zapewniający dobrą przyczepność natryskiwanego materiału do powierzchni, przy bardzo małym wydatku energii cieplnej (rys.52).

Jako gazy detonacyjne stosuje się propan-butan oraz metan, rzadziej obecnie acetylen. Do mieszaniny gaz detonacyjny + tlen dodaje się też inne gazy dla przyśpieszenia (wodór) lub opóźnienia szybkości detonacji (azot, argon). Szybkość strzelania nowoczesnych dział stoso-

wanych w metodzie detonacyjnej dochodzi do 25 strzałów/min. Cząstki proszku w momencie zetknięcia z powierzchnią osiągają prędkość do 800 m/s.



Rys.52. Schemat działa gazowego do detonacyjnego nanoszenia powłok: 1- kanał roboczy, 2-świeca zapłonowa, 3-dozownik proszku, 4- doprowadzenie gazu obojętnego, 5-doprowadzenie gazu detonacyjnego, 6- doprowadzenie gazu do podawania proszku, 7- przedmiot pokrywany, 8- powłoka

Nanoszenie detonacyjne powłok jest łączeniem w stanie stałym, z utworzeniem styku fizycznego w wyniku odkształcenia plastycznego stykających się cząstek i podłoża.

Dobrymi materiałami powłokowymi do nanoszenia detonacyjnego są proszki tlenków cyrkonu, tytanu, aluminium, chromu, węgliki tytanu, tantalu, wolframu, borki tytanu, chromu, mieszaniny tych związków ze stopami metali żarowytrzymałych. Nanosi się je na stale, metale nieżelazne i ich stopy oraz na metale wysokotopliwe, stopy żaroodporne i żarowytrzymałe, ceramikę, tworzywa sztuczne, szkła.

Uzyskane powłoki mają grubość do 1 mm, charakteryzują się mniejszą porowatością niż natryskiwane cieplnie i dobrą przyczepnością do podłoża. Zwiększają do kilkudziesięciu razy trwałość eksploatacyjną elementów, ale koszt ich wytworzenia jest bardzo wysoki. Stosowane są więc na odpowiedzialne i kosztowne części maszyn np. łopatki sprężarek i turbin, wały, elementy pomp, wtryskiwacze, powłoki zewnętrzne pojazdów kosmicznych, części samolotowe itp.

Warstwy konwersyjne

Powłoki konwersyjne to warstwy niemetalowe powstałe na powierzchni metalu w wyniku reakcji jego atomów z zewnętrznych warstw z anionami środowiska. Tworzenie się warstwy konwersyjnej można opisać równaniem:

$$mMe + n\,A^{z-} \rightarrow Me_mA_n + nze^{-} \qquad (32)$$

gdzie:

Me – metal,

A – anion reagujący

z – wartościowość anionu,

m, n – współczynniki stechiometryczne.

Tworząca się powłoka jest ściśle związana z podłożem, nierozpuszczalna w wodzie i środowisku w którym została wytworzona, posiada właściwości izolatora elektrycznego.

Do powłok ochronnych konwersyjnych należą powłoki: fosforanowe, chromianowe, tlenkowe i szczawianowe.

Powłoki fosforanowe są szeroko stosowane w przemyśle do ochrony powierzchni stali oraz do zmiany jej właściwości. Główne zastosowania to:

- ochrona czasowa wyrobów w czasie składowania, transportu lub eksploatacji (po nasączeniu powłoki środkami ochrony czasowej);
- warstwy podkładowe pod powłoki malarskie, zwiększające odporność na korozję oraz przyczepność powłok malarskich;
- warstwy ułatwiające obróbkę plastyczną stali na zimno;
- warstwy przeciwcierne;
- warstwy izolujące elektrycznie.

Proces tworzenia się warstwy fosforanowej ma charakter elektrochemiczny. W pierwszej fazie procesu zachodzi trawienie, następnie w mikroobszarach katodowych tworzą się zarodki krystalizacji i następuje ich rozrost. Powstająca powłoka jest amorficzna bądź krystaliczna o właściwościach zależnych od składu kąpieli i parametrów procesu (temperatury, czasu). Jeżeli kąpiel zawiera jony metali alkalicznych, to na powierzchni stali tworzy się fosforan żelaza. Jeżeli w kąpieli znajdują się jony metali ciężkich, np. Zn, to powłoka konwersyjna składa się głównie z fosforanów tych metali. Najczęściej stosuje się kąpiele zawierające $Zn(H_2PO_4)_2$, w których powstaje powłoka składająca się z $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Grubość powłoki oraz wielkość i kształt kryształów tworzących powłokę zależą od składu środowiska, szybkości procesu, temperatury, sposobu przygotowania powierzchni przed fosforanowaniem. Porowatość powłoki maleje ze wzrostem grubości powłoki i czasem obróbki osiągając wartość 0,5 ÷ 2 % całkowitej powierzchni. Porowatość jest główną przyczyną tego, że powłoki konwersyjne nie mogą być stosowane jako antykorozyjne bez nasączenia lub pokrycia malarskiego.

Proces fosforanowania prowadzi się metodami: natryskową, zanurzeniową lub kombinowaną w systemie przelotowym bądź taktowym uzyskując powłoki do 20 μm grubości.

Na skalę przemysłową wytwarza się powłoki konwersyjne z fosforanów cynku – jako antykorozyjne podkładowe pod lakier i do nasączania olejem, z fosforanów manganu – jako przeciwcierne oraz do nasączania olejem, z fosforanów cynkowo-wapniowych i fosforanów żelaza – jako antykorozyjne podkładowe pod lakier. Powłoki konwersyjne fosforanowe są stosowane powszechnie w przemyśle motoryzacyjnym jako warstwy podkładowe na blachach nadwozia.

Powłoki chromianowe stosuje się w celu:

- zwiększenia odporności korozyjnej metalu lub powłoki ochronnej galwanicznej;
- zwiększenia przyczepności powłok malarskich i innych organicznych;
- uzyskania efektów barwnych lub dekoracyjnych;
- zmniejszenia podatności powierzchni na zabrudzenia (np. na odciski palców).

Chromianowaniu poddaje się powłoki galwaniczne cynkowe i kadmowe, powierzchnie cynku, aluminium, miedzi, magnezu.

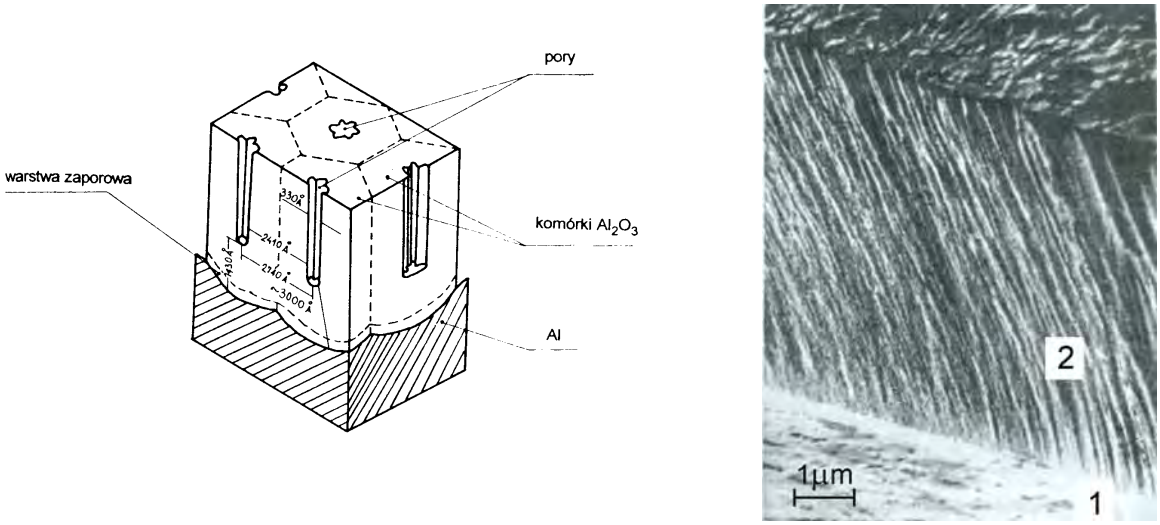
Powłoki chromianowe wytwarza się w procesie chemicznym lub elektrochemicznym stosując roztwory kwasu chromowego lub chromianów z dodatkiem innych związków działających jako aktywatory. W roztworze zachodzi utlenianie metalu na powierzchni kosztem redukcji Cr^{6+} do Cr^{3+}, z jednoczesnym przejściem jonów metalu podłoża do roztworu. W czasie rozpuszczania się metalu wzrasta wartość pH na granicy metal – roztwór do poziomu, przy którym chrom trójwartościowy wytrąca się jako żel. W żelu są zaokludowane pewne ilości chromu sześciowartościowego z roztworu i związki tworzące się z udziałem jonów metalu podłoża. Żel ten stanowi warstwę ochronną, w której głównymi składnikami są $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot xH_2O$ lub $Cr(OH)_3 \cdot Cr(OH)CrO_4$. W warstwach chromianowych występują też inne związki, na przykład chromiany cynku (przy chromianowaniu tego metalu). Warstwa o konsystencji żelu wymaga suszenia w temperaturze pokojowej, dla uzyskania właściwości ochronnych i mechanicznych. Grubość uzyskanej powłoki wynosi 0,1 ÷ 1 μm, z równoczesną stratą grubości podłoża do 2 μm. Barwa powłok chromianowych zależy od wzajemnego udziału związków chromu trój- i sześciowartościowego (im więcej Cr^{6+} tym warstwy są ciemniejsze i o intensywniejszych barwach), a to z kolei zależy od warunków procesu chromianowania (składu kąpieli, temperatury, czasu, wyjściowego stanu powierzchni i in.).

Wytwarzanie konwersyjnej **powłoki tlenkowej** na aluminium nosi nazwę anodowego utleniania (oksydowania) lub anodowania. Jest to proces elektrolityczny umożliwiający uzyskanie ochronnej warstwy z Al_2O_3 o założonej grubości, zależnej od parametrów procesu anodowania.

Aluminium pod działaniem atmosfery utlenia się samorzutnie tworząc warstewkę $Al_2O_3 \cdot H_2O$ o grubości do 0,1 μm, zabezpieczającą przed dalszym utlenianiem i częściowo przed koro-

zją. W wyniku anodowego utleniania następuje dalsze pogrubienie warstwy przez tworzenie tlenku $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ o strukturze porowatej (rys.53), którego porowatość i grubość zależy od parametrów technologicznych (składu elektrolitu, napięcia). Najczęściej wytwarza się warstwy o grubości do (30 ÷ 40)μm a pory uszczelnia w kąpielach nadających równocześnie wygląd dekoracyjny warstwie. Powłoka anodowana jest odporna mechanicznie i korozyjnie oraz doskonale przyczepna.

a) b)



Rys.53. Schemat budowy konwersyjnej warstwy tlenkowej na aluminium (a) i fotografia przełomu warstwy anodowej (b); 1 – podłoże, 2- powierzchnia przełomu warstwy

Proces utleniania anodowego aluminium prowadzi się w roztworze kwasu szczawiowego lub siarkowego. Opracowywane są również technologie utleniania w złożonych roztworach zawierających siarczany i kwasy organiczne [30,44]. Na skalę przemysłową stosuje się obecnie przede wszystkim utlenianie w roztworze kwasu siarkowego.

Anodowanie w roztworze kwasu siarkowego przeprowadza się w następujących warunkach:

stężenie H_2SO_4 - 180 ÷ 200 g/dm^3

temperatura roztworu - 15 ÷ 20^{o}C

anodowa gęstość prądu - 1.2 ÷ 1.6 A/dm^2

czas anodowania - 20 ÷ 30 min.

Technologia anodowania składa się z szeregu operacji, które można podzielić na: zabiegi wstępne (przygotowawcze), zabieg zasadniczy i zabiegi wykańczające.

Zabiegi wstępne to:

- **odtłuszczanie wstępne** - polega na usuwaniu warstwy smaru konserwującego i zanieczyszczeń mechanicznych przez zanurzanie przedmiotu w rozpuszczalnikach organicznych lub pocieranie powierzchni tamponem zwilżonym w rozpuszczalniku;
- **odtłuszczanie mineralne** - przeprowadza się w kąpieli zawierającej 40÷60 g/l NaOH, o temp. 50÷60^{o}C w czasie 1÷2 min. w celu chemicznego oczyszczenia powierzchni i jej uaktywnienia. Czas dobiera się w zależności od stopnia zanieczyszczenia oraz grubości ścianek przedmiotu (gdyż w tej operacji zachodzi trawienie);
- **płukanie** w ciepłej (40÷60^{o}C) i zimnej bieżącej wodzie;
- **rozjaśnianie** w 30% kwasie azotowym o temp. (20÷30)°C w czasie (15÷30)s - w celu rozpuszczenia osadów powstałych przy trawieniu (w operacji odtłuszczania). Powierzchnia po rozjaśnianiu powinna być jasna, bez zacieków, smug, osadów i wżerów spowodowanych nierównomiernym wytrawieniem;
- **płukanie** dwukrotne w zimnej wodzie.

Zabiegi zasadnicze to:

- **anodowanie** - pokrywany przedmiot stanowi anodę, katodą są płyty ołowiane; temperatura kąpieli winna być (2÷3)$^{\circ}$C niższa od górnej granicy temp. ustalonej dla procesu, gdyż elektrolit ogrzewa się w czasie pracy; napięcie po ustabilizowaniu – U= ~18 V, gęstość prądu D_A = 1.5 A/dm^2, czas anodowania - 30 min. Uwaga: zakładanie i zdejmowanie przedmiotów anodowanych odbywa się przy wyłączonym prądzie elektrycznym;
- **płukanie** w zimnej, bieżącej wodzie.

Zabiegi wykańczające:

- **uszczelnianie** warstwy - dokonuje się w kąpieli z dwuchromianu potasu o stężeniu 50 g/dm^3 i temp. (90÷95)$^{\circ}$C w czasie (25÷30)min. Po wypełnieniu porów (patrz rys.53a) warstewka anodowa ma barwę żółtozieloną, jej właściwości antykorozyjne wzrastają przy nieznacznym spadku zdolności adhezyjnych;
- **płukanie** ostateczne w zimnej i ciepłej wodzie - w celu usunięcia niezwiązanych resztek dwuchromianu i ułatwienia suszenia;
- **kontrola jakości** warstwy – jakość ocenia się makroskopowo, bezpośrednio po procesie; badaniu podlega:
  - spójność warstewki – przy pocieraniu palcem z silnym dociskiem nie powinien pojawiać się osad;

- równomierność zabarwienia – opalizujące kolory świadczą o zbyt cienkiej warstewce, przyczyną jest najczęściej niewłaściwy kontakt przedmiotu z wieszakiem;
- stopień uszczelnienia przez wykonanie próby barwienia – do roztworu zawierającego 1 g fioletu antrachinonowego rozpuszczonego w 50 cm^3 wody zanurza się próbkę na 5 min. Zmianę barwy porównuje się z wzorcami przygotowanymi w podobny sposób, wynik podaje się w stopniach określonych wg wzorców.

Anodowanie aluminium stosuje się do ochrony przed korozją, z równoczesnym efektem dekoracyjnym, elementów konstrukcyjnych w architekturze, w przemyśle maszynowym, elektrycznym i elektronicznym, motoryzacyjnym, lotniczym, w produkcji sprzętu gospodarstwa domowego, turystycznego, sportowego, aparatury medycznej i innych.

5.3.3. Powłoki metalowe

Jako powłoki ochronne mogą być stosowane powłoki z czystych metali lub stopów metali, nakładane na podłoże metalowe, rzadziej niemetalowe. Najczęściej stosowane metale to cynk, cyna, aluminium, miedź i mosiądze, ołów, nikiel, kadm, chrom, metale szlachetne (Au, Ag, Pt).

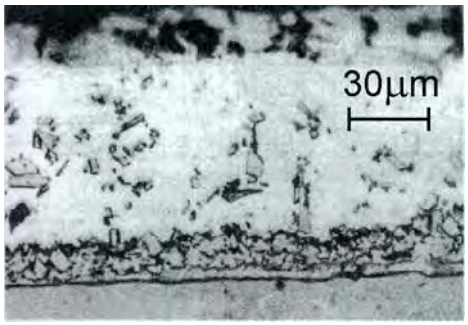
Powłoki metaliczne, w zależności od zastosowanego metalu i wymaganych właściwości, nakłada się metodami: zanurzeniową (ogniową), natryskową, napylania próżniowego, platerowania, chemiczną i galwaniczną. Ponieważ uzyskane właściwości zależą bardzo istotnie od zastosowanej metody otrzymywania powłoki, powłoki metalowe omówione zostaną według podziału ze względu na technologię.

Powłoki zanurzeniowe wytwarza się z cynku, aluminium, cyny i ołowiu na stalach, rzadziej stosuje się je na żeliwach. Metalizowanie przeprowadza się przez zanurzenie pokrywanej powierzchni w stopionym metalu lub stopie metali.

Powłoki otrzymywane przez metalizację zanurzeniową cechują się znaczną grubością, odpornością na korozję i przyczepnością do podłoża (w wyniku wzajemnej dyfuzji atomów składników powierzchni i podłoża uzyskuje się połączenie dyfuzyjne). Na granicy rozdziału ciekłego metalu z materiałem podłoża zachodzą zjawiska prowadzące do wytworzenia warstwy pośredniej, w skład której wchodzą głównie fazy międzymetaliczne. Pierwsza warstwa powstaje w wyniku dyfuzji reaktywnej, a jej grubość zależy od temperatury kąpieli i czasu zanurzenia. Warstwa zewnętrzna krystalizuje w procesie stygnięcia przedmiotu po wyjęciu z kąpieli i stanowi mieszaninę roztworu stałego (na bazie głównego składnika kąpieli) i faz międzymetalicznych powstałych w wyniku dyfuzji reaktywnej.

Najstarszym przemysłowym zabiegiem metalizowania zanurzeniowego jest ***cynkowanie*** ogniowe, opatentowane we Francji w XIX a w Polsce udoskonalone przez T.Sędzimira w 1933

r. Powłoka otrzymana w procesie cynkowania ma budowę wielowarstwową. Warstwa dyfuzyjna wewnętrzna zbudowana jest z mieszaniny faz międzymetalicznych Γ – (Fe_3Zn) i Γ_1 – (Fe_5Zn_{21}), w warstwie pośredniej znajdują się fazy δ_1 – ($FeZn_7$) i ξ – ($FeZn_{13}$). Warstwa zewnętrzna to roztwór stały η-Zn z niewielką ilością wydzieleń faz δ_1 i ξ (rys.54). Warstwy pośrednie powinny stanowić nie więcej niż 30% grubości powłoki.



Rys.54. Mikrostruktura powłoki cynkowej na stali niskowęglowej

Cynkowanie zanurzeniowe stosuje się głównie do blach, drutów i rur (metodą ciągłą) oraz do innych prostych wyrobów, takich jak gwoździe, wkręty, wiadra, naczynia (powłoki wykonywane przez klasyczne zanurzanie). Cynkowanie żeliwa jest znacznie rzadziej stosowane ze względu na znaczną zawartość krzemu i obecność grafitu, pogarszających jakość powłoki poprzez powstawanie nierównomiernej grubości powłoki, grubszej warstwy pośredniej z fazą ξ i obszarów fazy Γ_1 wokół wydzieleń grafitu.

Powłoki cynkowe są odporne na korozję szczególnie w środowiskach słabo kwaśnych i słabo zasadowych. Dla wydłużenia żywotności powłok cynkowych stosuje się ich chromianowanie oraz malowanie lub powlekanie warstwą z tworzywa sztucznego.

Cynowanie zanurzeniowe wykonuje się w celu uzyskania powłok ochronnych na przedmiotach stykających się z żywnością (konserwy, bańki, patelnie, kociołki) oraz na powierzchniach poddawanych następnie ołowiowaniu (zbiorniki paliwa) lub pokrywaniu innym metalem o słabej zwilżalności (panewki łożysk ślizgowych, elementy do lutowania). Cyną pokrywa się stale, żeliwa, miedź, aluminium przez zanurzenie jednokrotne (np. dla miedzi) lub wielokrotne (2- lub 3-krotne) w kąpielach o temperaturze (240 ÷250)°C.

Podczas cynowania stali tworzą się powłoki dwuwarstwowe, w których cienka warstwa wewnętrzna zbudowana jest z faz międzymetalicznych (np. FeSn i $FeSn_2$ na stopach żelaza, Cu_3Sn na miedzi i jej stopach) a zewnętrzna z roztworu stałego pierwiastków podłoża (Fe, Cu) w cynie. Całkowita grubość warstwy cynowej wynosi (5 ÷ 40) μm.

Aluminiowanie zanurzeniowe stosuje się do pokrywania warstwą aluminiową stali lub żeliw. Otrzymana powłoka jest odporna na korozję, również w podwyższonej temperaturze, z wy-

jątkiem środowisk silnie alkalicznych. Grubość powłoki aluminiowej wynosi zazwyczaj (0,05÷0,5) mm, przy czym strefa dyfuzyjna nie powinna być grubsza niż 0,1 μm ze względu na wymaganą plastyczność. W strefie dyfuzyjnej tworzy się roztwór aluminium w żelazie i fazy międzymetaliczne Fe_2Al_5, $FeAl_3$ i $FeAl_2$. W strefie zewnętrznej występuje czyste aluminium. Aluminiowaniu poddaje się blachy, taśmy i druty stosowane do pracy w temperaturach do 600°C, a po dodatkowym wyżarzaniu nawet do 900°C.

Ołowiowanie zanurzeniowe stosowane jest do powlekania stali i żeliw, w celu uzyskania powłok bardzo odpornych na środowiska agresywne (z wyjątkiem kwasu solnego) a przy tym o dobrej plastyczności, pozwalającej na przykład na tłoczenie blach. Ołowiowanie stosuje się głównie w przemyśle chemicznym i petrochemicznym. Większość odczynników chemicznych tworzy z ołowiem trudno rozpuszczalne związki hamujące proces niszczenia powłoki.

Problemem technologicznym przy ołowiowaniu stopów żelaza jest brak zwilżalności ich powierzchni przez ciekły ołów oraz brak jakichkolwiek faz międzymetalicznych oraz wzajemnej rozpuszczalności Fe i Pb. Dlatego powierzchnia stopów żelaza musi być uprzednio ocynowana albo do ciekłej kąpieli ołowiowej dodaje się cynę lub inny metal zwilżający stal (Cd, Hg, Sb). Powłoka zawiera wtedy oprócz ołowiu również wydzielenia cyny (lub innego zastosowanego metalu).

Metalizację zanurzeniową stosuje się również do wytwarzania ***powłok stopowych Zn-Al***. Powłoki takie są tańsze od aluminiowych, łatwiejsze w produkcji a przy tym cechują się wyższą od powłok cynkowych odpornością na korozję w atmosferach przemysłowych i ziemną. Składy chemiczne powłok stopowych to (w % wag.): Al - Zn 43,5 - Si 1,5 (powłoki typu Galvaume), Zn – Al (4,7÷6,2) – Ce (0,01÷0,04) – La (0,02÷0,05) (Galfan), Zn –Al 35 (Lavegal) i inne.

Powłoki te wytwarza się w sposób zbliżony do cynkowania. Warstwy uzyskane przez zanurzanie w stopach bogatych w aluminium mają budowę dendrytyczną, z obszarami bogatymi w cynk. Metalizowanie w kąpielach o niższej zawartości aluminium (~5%) prowadzi do otrzymania struktur eutektycznych o bardzo dobrej plastyczności i trzykrotnie wyższej odporności na korozję w stosunku do powłok cynkowych. Powłoki stopowe można chromianować, malować i pokrywać tworzywami sztucznymi.

Powłoki ***natryskowe metaliczne*** wykonuje się z czystych metali: aluminium, cynku, miedzi, ołowiu, wolframu, tytanu, chromu, niklu oraz ze stopów metali na osnowie: żelaza, niklu, chromu, miedzi, kobaltu.

Techniki nakładania powłok metalicznych pokrywają się z omawianymi wcześniej powłokami ceramicznymi. Metalizacja polega na stopieniu i rozpyleniu metalu, który w strumieniu gazu kierowany jest na przygotowaną powierzchnię przy pomocy pistoletu. Materiał powłokowy podaje się najczęściej w postaci drutu lub proszku. Topienie metalu zachodzi w płomieniu, łuku elektrycznym, strumieniu plazmy lub w efekcie detonacji. Stopione i rozpędzone cząstki muszą mieć energię kinetyczną wystarczającą do utworzenia mechanicznego połączenia z podłożem, poprzez zakotwiczenie na nierównościach. Otrzymana powłoka jest nierównomierna i porowata, nie powoduje zmian właściwości i struktury podłoża, a jej przyczepność zależy od sposobu przygotowania podłoża. Powłoki tego typu z reguły wymagają dodatkowego wykończenia przez obróbkę mechaniczną.

Najczęściej stosowane powłoki metalowe natryskowe zestawiono w tablicy 6. Z zestawienia wynika, że powłoki natryskiwane, oprócz poprawy odporności na korozję i utlenianie, mogą też wpływać na zmianę właściwości mechanicznych elementu konstrukcyjnego (np. ścieralności). Najczęściej stosuje się je jako ochronne bądź regeneracyjne.

Nowoczesne metody wytwarzania warstw powierzchniowych (techniki nowej generacji) jak CVD, PVD czy implantacja jonów, są również stosowane do wytwarzania ochronnych powłok metalicznych, choć w mniejszym zakresie niż w przypadku powłok ceramicznych.

Tablica 6. Zakres stosowania powłok metalicznych nanoszonych przez metalizację natryskową [30]

Powłoka natryskiwana	Działanie powłoki zapobiega			Max. temperatura użytkowania [°C]
	korozji	utlenianiu	ścieraniu	
Aluminium	•			400
Cynk	•			250
Molibden			•	320
Ołów	•			200
Stal stopowa	•		•	500
Co+Al_2O_3		•	•	1000
CoMoSi			•	1000
Al-Mg	•			200
MeCrAlY Me=Fe,Co,Ni	•	•		1000
Stopy Fe, Co, Ni z węglikami i borkami			•	800

Technikami CVD otrzymuje się cienkie powłoki aluminium, niobu, tantalu, chromu, molibdenu, wolframu na stalach, stopach metali nieżelaznych, czystych metalach (np. molibdenie lub wolframie). Technikami PVD rzadko otrzymuje się czyste metaliczne warstwy, gdyż zazwyczaj w wyniku procesu tworzą się związki metali z gazami reaktywnymi (tlenki, azotki), z

parami niemetali (siarczki, borki) lub innymi pierwiastkami pochodzącymi z reakcji (borki, węgliki, siarczki, tlenki). Klasyczne naparowywanie próżniowe służyło do wytwarzania warstw srebra, złota, miedzi, aluminium ale nie w celach ochronnych a innych, na przykład dla uzyskania warstw przewodzących, odbłyskowych, dekoracyjnych.

Metoda ***implantacji jonów*** jest najczęściej stosowana do zmiany właściwości warstwy wierzchniej przez implantację azotu. Tym niemniej z powodzeniem można implantować jony niektórych metali, uzyskując poprawę odporności na korozję lub utlenianie. Powłoki implantowane są cienkie, rzędu 0,2 ÷ 0,3 μm a koszt ich otrzymania jest dość wysoki.

Tańszymi metodami zmiany składu chemicznego a więc i właściwości warstwy wierzchniej są metody dyfuzyjne. Wykorzystując zjawisko dyfuzji w stanie stałym wytwarza się warstwy wzbogacone w chrom, aluminium, tytan, cynk i in. ***Metalizację dyfuzyjną*** przeprowadza się w szczelnie zamkniętym pojemniku, w którym metalizowany dyfuzyjnie element jest zasypany proszkiem pierwiastka metalicznego (mieszaniną proszków metali) i innymi niezbędnymi dodatkami (np. rozcieńczalnikiem, aktywatorem) w temperaturze zapewniającej uwolnienie aktywnych atomów (tzw. atomów „in statu nascendi") pierwiastków metalicznych i ich dyfuzję w głąb warstwy wierzchniej nasycanego elementu. Grubość i struktura uzyskanej warstwy dyfuzyjnej zależy od temperatury i czasu procesu oraz składu chemicznego materiału podłoża.

Chromowanie dyfuzyjne przeprowadza się dla stali i żeliw w temperaturze (900 ÷ 1050)°C w czasie kilku do kilkunastu godzin. Warstwa wierzchnia wytworzona w czasie chromowania dyfuzyjnego stali niskowęglowych zbudowana jest z ferrytu chromowego, w którym zawartość chromu zmienia się w sposób ciągły od około 70% przy powierzchni do około 13% przy podłożu. Warstwa taka jest odporna na działanie korozyjne wody wodociągowej i morskiej, wilgotnej atmosfery zawierającej dwutlenek siarki, kwasu azotowego i kwasów organicznych oraz na korozję gazową. Warstwa wierzchnia wytworzona w czasie chromowania stali średnio i wysokowęglowych składa się z węglików $(Cr,Fe)_{23}C_6$, $(Cr,Fe)_7C_3$ oraz węglikoazotka $(Cr,Fe)_2(CN)$ i zawiera do 70% Cr. Po zabiegu chromowania tych stali przeprowadza się zazwyczaj obróbkę cieplną – hartowanie z odpuszczaniem. Warstwy o strukturze węglików lub węglikoazotków są przede wszystkim odporne na ścieranie, ale cechują się również odpornością na działanie kwasu azotowego i kwasów organicznych. Warstwy chromowane są żaroodporne do temperatury 1000°C.

Aluminiowanie dyfuzyjne stosuje się do stali, żeliw, oraz stopów miedzi i stopów niklu. Aluminium tworząc roztwór stały z żelazem (ferryt stopowy) podwyższa żaroodporność stali (przy nasyceniu powyżej 14% Al uzyskuje się całkowitą żaroodporność stali) do temperatury

950°C dla stali węglowych i do 1200°C dla stali żaroodpornych. Ponadto warstwy aluminiowane są odporne na korozyjne oddziaływanie wody wodociągowej, morskiej i przemysłowej, ropy naftowej, gazów spalinowych, płynnej siarki.

Chromoaluminiowanie stosowane jest w celu podwyższenia żarowytrzymałości oraz odporności na korozję wysokotemperaturową stali i żarowytrzymałych stopów niklu. Uzyskane warstwy dyfuzyjne składają się z roztworu chromu i aluminium w żelazie α (w niklu) z pewną ilością wydzieleń faz międzymetalicznych Fe-Al. (Ni-Al).

Cynkowanie dyfuzyjne (szerardyzacja) ma na celu podwyższenie odporności na korozję elementów (np. śrub i nakrętek). Jest metodą konkurencyjną do cynkowania zanurzeniowego. Przy prawidłowo dobranych parametrach procesu można uzyskać warstwę o jednorodnej strukturze δ_1-$FeZn_7$, odporną na korozję atmosferyczną. Obecność innych faz bogatych w żelazo (Γ i Γ_1) obniża nieco odporność na korozję.

Platerowanie

Platerowanie to nakładanie powłoki metalicznej na podłoże metalowe przez walcowanie (metoda metalurgiczna) lub przez detonację materiału wybuchowego (metoda wybuchowa). Platery są więc materiałami dwu lub więcej warstwowymi trwale złączonymi na całej powierzchni (połączenie adhezyjne lub adhezyjno-dyfuzyjne), o właściwościach użytkowych zależnych od rodzaju materiałów i grubości warstw oraz częściowo również od technologii.

Platery stosuje się w przemyśle petrochemicznym, elektrotechnicznym, stoczniowym, w budowie maszyn i innych. W zależności od rodzaju materiału platerowanego (podłoża), kształtu przedmiotu, rodzaju materiału powłoki oraz przeznaczenie plateru, stosuje się jedną z następujących metod wytwarzania platerów:

- walcowanie na gorąco lub zimno z wykorzystaniem blach, wlewków bimetalowych lub proszków;
- walcowanie w próżni;
- platerowanie wybuchowe;
- platerowanie wybuchowe z następnym walcowaniem na gorąco.

Walcowanie na gorąco stosuje się do łączenia metali lub stopów o zbliżonych temperaturach obróbki plastycznej, dobrej odkształcalności na gorąco i trudnej odkształcalności na zimno. Walcuje się blachy, taśmy, pręty, rury, kształtowniki. Najczęściej podłożem są stale zwykłej jakości lub wyższej jakości niskowęglowe i niskostopowe. Plateruje się je powłokami ze stali odpornych na korozję lub stopów metali nieżelaznych. Połączenie uzyskuje się w tym przypadku przez zgrzewanie, z jak najmniejszą ilością faz międzymetalicznych na granicy sty-

ku (jeżeli dobór pierwiastków powłoki i podłoża sprzyja występowaniu takich faz). Temperatura nagrzewania do walcowania na gorąco jest o 80÷100°C wyższa od temperatury obróbki plastycznej na gorąco.

Walcowanie na zimno stosuje się do platerowania cienkich taśm. Obróbka na zimno ogranicza utlenianie powierzchni. Połączenie uzyskuje się w wyniku: adhezji na pierwszym etapie wytwarzania, polegającym na walcowaniu do zgniotu 60÷70% oraz dyfuzji w czasie międzyoperacyjnego wyżarzania rekrystalizującego. Sposobem tym wytwarza się platery z miedzi, jednofazowych mosiądzów oraz niklu na stalach.

Walcowanie na zimno stosuje się również do produkcji platerów o dużej masie, w postaci blach, używając wlewków bimetalowych jako materiału wyjściowego. Im większa jest grubość warstwy platerującej, tym wyższy gniot musi być zastosowany dla uzyskania dobrej jakości połączenia. Na jakość połączenia znaczny wpływ ma ponadto czystość powierzchni i łatwość pękania warstewki tlenków na powierzchni styku podczas łączenia.

Jednostronnie pokrywane platery można też wytworzyć wykorzystując proszek metaliczny. Proszkiem posypuje się powierzchnię taśmy, spieka, chłodzi a następnie walcuje na zimno.

Platery o grubości warstwy platerującej przekraczającej 10% grubości podłoża noszą nazwę ***bimetali*** i wytwarzane są przez ***walcowanie w próżni***. Stosowanie bimetali przynosi oszczędność deficytowych i drogich materiałów o szczególnych właściwościach.

Ze względu na wysoką odporność na korozję w specyficznych środowiskach stosuje się bimetale:

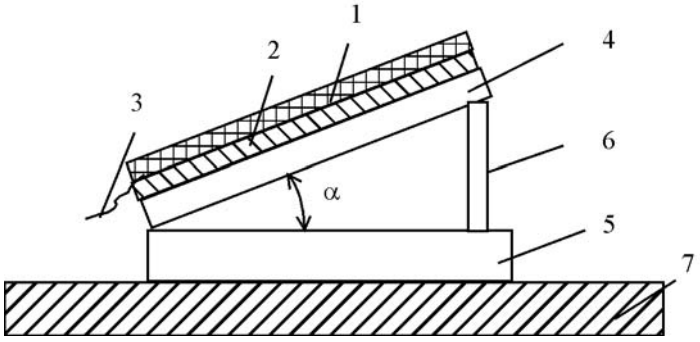
- stal 1H18N10T - Ti; cechuje się małą plastycznością ale wysoką wytrzymałością i odpornością na korozję; posiada złożoną strukturę strefy dyfuzyjnej zawierającą fazy międzymetaliczne TiFe, $TiFe_2$, Ti_2Fe, tlenek tytanu TiO, węgliki tytanu;
- stal St3 - Ti; grubość tytanu wynosi 15÷25% całkowitej grubości bimetalu;
- stal St3 - molibden (z dodatkiem Ti i Zr); stosowany jest w urządzeniach chemicznych; tytan i cyrkon oraz molibden tworzą dyspersyjne węgliki umacniające;
- stal – stop Monela (70%Ni, 28,6%Cu, 0,8%Mn); oprócz wysokiej odporności na korozję również wysokie właściwości mechaniczne;
- stal St3 – stal 1H18N10T; obniża koszt elementów narażonych na korozję; w wyniku dyfuzji Cr i Ni w strefie przejściowej powstaje martenzyt powodując kruchość, dlatego stosowana jest pośrednia warstwa niklowa;
- stal 1H18N10T – stop aluminium AlMg6; strefa przejściowa o dobrej wytrzymałości na ścinanie zawiera fazę $CrAl_6$;

- stal St3 – stal H17N7J; bimetal produkowany jako blachy do wyrobu cystern do przewozu kwasu siarkowego.

Odrębną grupę bimetali stanowią materiały dla elektrotechniki na styki oraz tzw. termobimetale. Ze względu na ich znikome znaczenie jako materiałów odpornych na korozję, nie będą tu omawiane.

Platerowanie wybuchem pozwala na uzyskanie połączenia materiałów znacznie różniących się właściwościami mechanicznymi, fizycznymi, technologicznymi, np. połączeń: stal – stop Hastalloy, stal- tantal, stal – srebro+kadm, aluminium – miedź. Do uzyskania trwałego połączenia wykorzystuje się energię pochodzącą od fali uderzeniowej, dociskającej dynamicznie warstwę platerującą do podłoza. Detonację, powodującą dynamiczne napędzanie płytki platerującej w kierunku podłoża realizuje się przy zastosowaniu materiału wybuchowego kruszącego i zapalnika, umieszczonych na górnej powierzchni blachy plateru (rys.55).

Kąt nachylenia płytek α zależy od prędkości detonacji. Jeśli prędkość jest mniejsza niż prędkość rozchodzenia się dźwięku w łączonych metalach, to $\alpha = 0°$, jeśli większa to $\alpha = 2 \div 4°$, w zależności od rodzaju łączonych metali i właściwości materiału wybuchowego.



Rys.55. Schemat platerowania wybuchowego; 1 - materiał wybuchowy, 2 - podkładka ochronna, 3 – zapalnik, 4 – płytka platerująca, 5 – płytka platerowana (podłoże), 6 – podpora, 7 – podłoże betonowe

Granica połączenia w metodzie wybuchowej jest płaska bądź falista, ze strefą pośrednią ciągłą, nieciągłą lub jej brakiem. Najkorzystniejsze jest połączenie faliste, o regularnych zakrzywieniach, z warstwą pośrednią.

Powłoki metalowe osadzane chemicznie

Powłoki metalowe osadzane chemicznie (bezprądowo) nie mają szerokiego zastosowania ale czasem uzyskują lepsze właściwości niż osadzane galwanicznie. Do metod chemicznych należą:

- powlekanie przez wymianę;

- powlekanie kontaktowe;
- powlekanie przez redukcję;
- powlekanie katalityczne.

Powlekanie przez wymianę polega na tym, że metal mniej szlachetny wypiera z roztworu metal szlachetniejszy (bardziej elektrododatni), który osadza się na powierzchni metalu zanurzonego w roztworze. Praktycznie zjawisko to wykorzystuje się do osadzania warstwy miedzi pochodzącej z roztworu siarczanu miedziowego na stali. Uzyskiwana powłoka jest bardzo cienka, rzędu 0,02 ÷ 0,5 μm, i służy głównie celom dekoracyjnym.

Powlekanie kontaktowe oparte jest na zjawisku, że dwa stykające się metale zanurzone w roztworze tworzą ogniwo galwaniczne. Metal pokrywany jest katodą i osadzają się na nim atomy metalu obecnego w postaci jonowej w roztworze. Drugi metal stanowi anodę i rozpuszcza się powoli w roztworze. Metodę tą stosuje się do pokrywania niewielkich przedmiotów powłokami o grubości 1 ÷ 2 μm.

Powlekanie przez redukcję chemiczną pierwiastka metalicznego z postaci jonowej do atomowej, w wyniku przyłączenia odpowiedniej ilości elektronów, realizuje się przy zastosowaniu reduktora, czyli substancji chemicznej zdolnej do oddawania elektronów. Redukcja zachodzi w całej objętości kąpieli ale tylko część zredukowanych atomów osadza się na zanurzonym przedmiocie. Zaletą tej metody jest to, że pokrywany przedmiot nie musi być przewodnikiem elektryczności. Wykorzystując zjawisko redukcji pokrywa się na przykład szkło i tworzywa sztuczne srebrem.

W ***powlekaniu katalitycznym*** wykorzystuje się zjawisko, że redukcja metalu we właściwie dobranych warunkach może zachodzić tylko w obecności katalizatora i na jego powierzchni. W ten sposób można osadzać nikiel na stali (żelazo jest wtedy katalizatorem), stosując jako reduktor podfosforyn sodu, potasu lub wapnia a jako kąpiel – roztwór chlorku lub siarczanu niklawego. Otrzymuje się wówczas powłoki o równomiernej grubości, o budowie bezpostaciowej, niezależnej od podłoża, z małą ilością porów, a więc o dobrej odporności na korozję.

Powłoki galwaniczne

Powłoki galwaniczne, ze względu na przeznaczenie dzieli się na:

- ochronne czyli takie, których głównym zadaniem jest ochrona przed korozją;
- dekoracyjne – wytwarzane dla podniesienia estetyki wyrobów;
- ochronno - dekoracyjne, stosowane w celu zwiększenia odporności na korozję ale równocześnie podwyższające estetykę powierzchni;

- techniczne czyli takie, które spełniać mają różne funkcje inne niż ochronne, np. podnosić odporność na ścieranie, zmieniać przewodnictwo elektryczne, itp.

Powłoki galwaniczne ochronne i ochronno-dekoracyjne, stosowane głównie do ochrony stali, wykazują właściwości izolujące lub ekranujące w stosunku do podłoża.

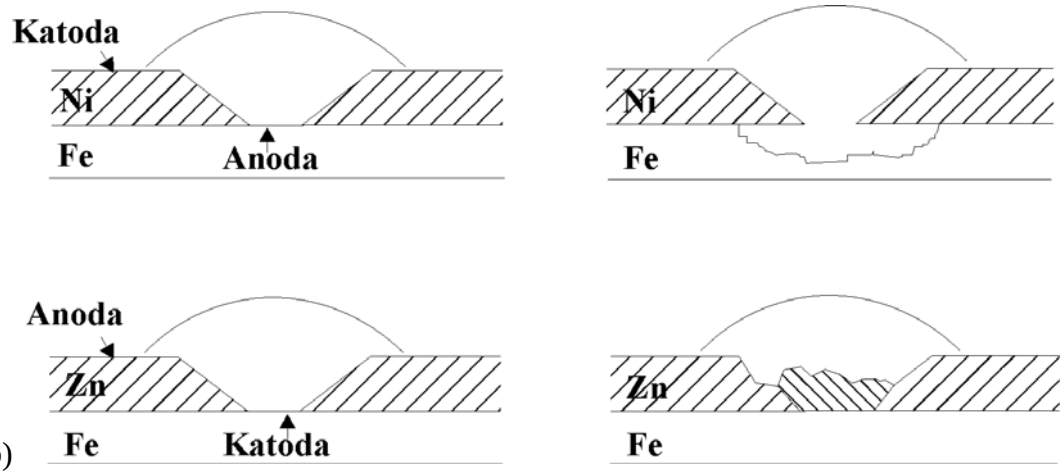
Właściwości izolujące w stosunku do stali mają powłoki katodowe, czyli wytwarzane z metali bardziej szlachetnych od podstawowego składnika podłoża (Cu, Ni, Cr, Pb, Sn, Ag). Metale te chronią podłoże przez odizolowanie (ochrona mechaniczna). Każda wada powłoki izolującej odsłaniająca podłoże prowadzi do korozji wżerowej, gdyż tworzy się ogniwo elektrochemiczne z małą powierzchnią anodową i dużą katodową (rys.56 a).

Powłoki ekranujące to powłoki anodowe, z metali mniej szlachetnych, które ekranują podłoże, a równocześnie zapewniają ochronę protektorową (rys.56 b). W przypadku stali powłokami protektorowymi są Zn i Cd oraz Al w obecności jonów chlorkowych. Pod wpływem środowiska metale te ulegają powolnemu rozpuszczaniu a produkty korozji uszczelniają pory i rysy powłoki.

Osadzanie elektrolityczne (galwaniczne) polega na osadzaniu metalu lub stopu na innym metalu lub stopie w wyniku redukcji prądem elektrycznym na katodzie jonów metali do postaci atomowej. Otrzymane powłoki mogą mieć budowę jednowarstwową lub wielowarstwową.

a)

b)



Rys.56. Schemat przebiegu korozji powłok galwanicznych: a) powłoki katodowej, b) powłoki anodowej

Zaletami powłok galwanicznych są:

- duża równomierność grubości na płaskich elementach,
- możliwość otrzymywania powłoki o żądanej grubości,

- mała porowatość otrzymywanych powłok,
- duża czystość nakładanych powłok,
- dość dobra przyczepność.

Proces galwanizacji stosowany jest od wielu lat mimo konkurencyjności innych metod ze względu na:

- możliwość ścisłej kontroli procesu wytwarzania powłok i jego automatyzacji,
- niską temperaturę pracy kąpieli,
- znaczną szybkość procesu,
- możliwość modyfikacji właściwości powłok przez dobór składu kąpieli i parametrów procesu,
- możliwość nakładania powłok wielowarstwowych z wielu metali i stopów oraz kompozytów metal-niemetal.

Jedną z najczęściej stosowanych powłok ochronnych na stali i żeliwach jest powłoka galwaniczna **cynkowa**. Cynk wykazuje większą od żelaza odporność na działanie wilgoci. Stanowi powłokę anodową, dużo tańszą niż powłoki kadmowe a przy tym nietoksyczną. Cynkowanie stosuje się do pokrywania blach, taśm i drutów oraz wielu detali w przemyśle maszynowym i motoryzacyjnym. Proces ten nie może być natomiast stosowany w przemyśle spożywczym ze względu na tworzenie toksycznych soli.

Powłoki ochronne cynkowe wytwarza się jako matowe lub błyszczące. Dla podwyższenia ich odporności na korozję można stosować dodatkowo chromianowanie.

Niklowanie jest najpopularniejszym procesem galwanicznym. Powłoki niklowe mają zarówno charakter ochronny jak też ochronno-dekoracyjny i techniczny.

Na stali nikiel stanowi powłokę katodową. Ponieważ nie rozpuszcza się w alkaliach i wielu kwasach, stosowany jest w przemyśle chemicznym, maszynowym, motoryzacyjnym. Wytwarza się powłoki błyszczące srebrzyste oraz czarne nie mające właściwości ochronnych. Przy wytwarzaniu powłok wielowarstwowych nikiel łączy się z chromem i miedzią. Oprócz stali niklem pokrywa się miedź i jej stopy oraz stopy Zn-Al.

Chromowanie, jako zabieg podwyższający odporność stali na korozję, stosowane jest jako warstwa zewnętrzna na podwarstwach Cu-Ni (na stali chrom stanowi powłokę katodową). Powłokami takimi pokrywa się na przykład części samochodowe, motocyklowe, rowerowe, elementy wagonów kolejowych, części przyrządów pomiarowych i precyzyjnych.

Miedziowanie galwaniczne stosowane jest w celach technicznych oraz ochronno-dekoracyjnych. Jako powłoka ochronna miedź stanowi jedną z warstw w wielowarstwowej powłoce

Cu-Ni-Cr. Dobrze nakłada się nie tylko na stale ale również na tworzywa sztuczne. Udział miedziowania galwanicznego w metalizacji tworzyw niemetalowych jest coraz szerszy, często są to warstwy głównie dekoracyjne. Wadą powłok miedzianych jest ich utlenianie się w powietrzu, co zmniejsza efekt dekoracyjny. Ponadto tworzące się tlenki nie stanowią dobrej ochrony przed korozją w środowiskach bardziej agresywnych.

Oprócz powłok metalicznych wielowarstwowych we współczesnej galwanotechnice stosuje się też powłoki stopowe, a więc takie, w których złożony skład chemiczny osiąga się w jednym procesie elektrolizy. Z powłok stopowych na skalę przemysłową stosowane są powłoki z **mosiądzu** i **brązu,** a na skalę laboratoryjną i półtechniczną powłoki **Fe-Cr-Ni**.

6. Materiały odporne na korozję

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

Stopień odporności zależy od składu i struktury materiału oraz rodzaju środowiska. Środowiska kwaśne uważane są za agresywniejsze w działaniu na metale i ich stopy, ale niektóre aniony mogą silnie hamować korozję, np. NO_3^-, NO_2^-, PO_2^{3-}. Ponadto, odporność na korozję ogólną mierzona ubytkiem masy, nie zawsze jest równoznaczna z odpornością na korozję lokalną.

Projektując konstrukcje do pracy w środowiskach agresywnych należy uwzględniać zalecenia opracowywane w wyniku długoletnich badań prowadzonych na całym świecie nad zachowaniem różnorodnych materiałów w różnych środowiskach. Należy przy tym pamiętać, że mimo wielu opisów mechanizmów typów korozji i obszernej literatury szczegółowej, bardzo często zachodzi konieczność wykonania dodatkowych badań laboratoryjnych lub polowych przed ostatecznym zastosowaniem danego materiału i technologii.

Rozpatrując teoretyczne podstawy procesu korozji elektrochemicznej sformułowano trzy podstawowe sposoby otrzymywania stopów odpornych na korozję:

- podwyższanie stabilności termodynamicznej stopu;
- hamowanie procesów katodowych;
- hamowanie procesów anodowych.

Zwiększenie stabilności termodynamicznej w odniesieniu do korozji elektrochemicznej oznacza zmniejszenie różnicy potencjałów pomiędzy procesem katodowym i anodowym. Metoda ta ma wąskie zastosowanie praktyczne. Efekt wzrostu stabilności termodynamicznej uzyskuje się przez domieszkowanie na przykład miedzi złotem, niklu miedzią i stali chromowych niklem.

Sposób z wykorzystaniem hamowania procesów katodowych, to znaczy zwiększenia nadpotencjału wodoru, ma również ograniczone zastosowanie praktyczne. Stosować go można do stopów w stanie aktywnym, lub gdy trwałość warstwy pasywnej wzrasta w wyniku usuwania dodatków działających katodowo, np. w stopach magnezu, aluminium, cynku.

Najskuteczniejszym sposobem poprawy odporności korozyjnej tworzyw metalicznych jest hamowanie procesów anodowych, czyli uszlachetnianie stopów takimi dodatkami, które ułatwiają pasywację lub podwyższają trwałość warstwy pasywnej. Analizując krzywą polaryzacji anodowej stopu samopasywującego się (rys.20) widać, że dla podwyższenia odporności na korozję można dodawać pierwiastki obniżające krytyczny potencjał pasywacji (E_{kryt}) i potencjał pasywacji (E_p), podwyższające potencjał przebicia (E_b) i zazwyczaj obniżające równocześnie gęstość prądu pasywacji (j_p). Do pierwiastków takich należą na przykład: chrom w stopach z żelazem, w stopach niklu i w stopach tytanu oraz molibden w stopach tytanu. Drugi sposób, to modyfikowanie niewielkimi domieszkami pierwiastków przesuwających gałąź katodową w obszar pomiędzy potencjałem pasywacji a pełnej pasywacji. Do pierwiastków takich należą np.: tytan, niob i platynowce w stalach, platynowce w stopach tytanu, platynowce w stopach z chromem, platyna w stopie z niobem i w stopach niob-tantal. Efektywność modyfikowania katodowego zależy od nadpotencjału wydzielania wodoru i wartości polaryzacji katodowej. Ponadto pierwiastek modyfikujący musi w danym środowisku wykazuje odporność na korozję.

Skuteczne podwyższenie odporności na korozję przez ułatwienie pasywacji uzyskuje się z reguły po dodaniu kilkunastu procent dodatków stopowych (często nawet do 50%). Natomiast domieszki katodowe stosuje się w ilości 0,1 ÷ 0,3%.

6.1. Stopy żelaza

Stopy żelaza są powszechnie stosowane w technice, mimo szybkiego postępu w wytwarzaniu innych materiałów metalowych i niemetalowych. Wpływają na to: znaczne zasoby rudy żelaza, stosunkowo niskie koszty wytwarzania stopów żelaza, dobrze opanowane technologie, dobrze opracowane podstawy teoretyczne projektowania składu stopów i ich właściwości.

6.1.1. Żelazo i stale konstrukcyjne

Żelazo należy do grupy metali o dość dobrej odporności na korozję w środowiskach naturalnych (atmosfera, woda, gleba). Czyste żelazo wykazuje następujące parametry elektrochemiczne:

- potencjał równowagowy dla $Fe \rightarrow Fe^{2+}$ wynosi –0,44V
- potencjał równowagowy dla $Fe \rightarrow Fe^{3+}$ wynosi –0,036 V
- zdolność do pasywacji jest średnia (niższa niż dla Ta, Cr, Al., Ti) i występuje tylko przy braku anionów halogenkowych.

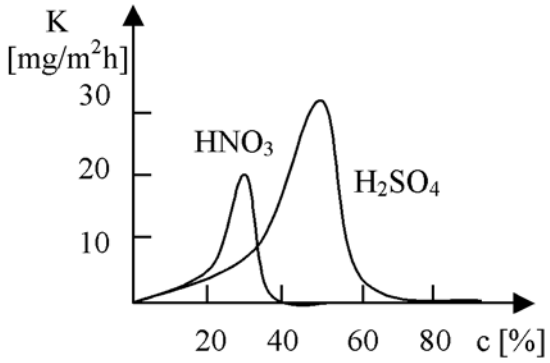
Najważniejsze czynniki elektrochemiczne wpływające na trwałość żelaza to:

- niska wartość nadpotencjału wodoru na żelazie i jego tlenkach, co sprzyja korozji z wydzielaniem wodoru;
- niska wartość nadpotencjału jonizacji tlenu na żelazie, co sprzyja korozji z depolaryzacją tlenową;
- możliwość oddziaływania jonów Fe^{3+} jako akceptorów elektronów;
- łatwość tworzenia ogniw w wyniku niejednakowego napowietrzenia, co sprzyja korozji lokalnej (wżerowej, szczelinowej);
- mała trwałość warstwy pasywnej w obecności jonów aktywnych: Cl^- i Br^-;
- niska trwałość warstewki wodorotlenku żelazawego, który łatwo utlenia się do wodorotlenku żelazowego o słabych właściwościach ochronnych.

Szybkość korozji żelaza i stali konstrukcyjnych (niestopowych i niskostopowych) w kwasach zależy od ich stężenia i temperatury. W kwasach azotowym i siarkowym szybkość korozji rośnie ze wzrostem stężenia kwasów do poziomu 35% dla HNO_3 i 50% dla H_2SO_4. Przy wyższych stężeniach wymienionych kwasów szybkość korozji gwałtownie maleje (rys.57) a na powierzchni tworzy się pasywna warstwa tlenkowa.

W kwasie solnym szybkość korozji żelaza i stali konstrukcyjnych intensywnie wzrasta ze wzrostem stężenia kwasu i ze wzrostem zawartości węgla w stali. Kwas fluorowodorowy o stężeniu do ~50% powoduje intensywną korozję żelaza i jego stopów. Jeśli poziom stężenia HF przekracza 60%, korozja stali niskowęglowych w takim roztworze zachodzi z niewielką szybkością.

Kwasy organiczne (mrówkowy, szczawiowy, cytrynowy i in.) są w mniejszym stopniu agresywne w stosunku do żelaza niż kwasy nieorganiczne.



Rys.57. Zależność szybkości korozji (K) stali niskowęglowej od stężenia (c) kwasów azotowego i siarkowego w temperaturze 20°C

W roztworach alkalicznych, o pH>9,5 odporność żelaza na korozję w temperaturze pokojowej jest wysoka ale ze wzrostem temperatury odporność na korozję maleje. W wodnych roz-

tworach wodorotlenków warstwa pasywna na żelazie i stalach ulega rozpuszczaniu. W roztworach alkalicznych, szczególnie w podwyższonej temperaturze, żelazo wykazuje skłonność do pękania korozyjnego.

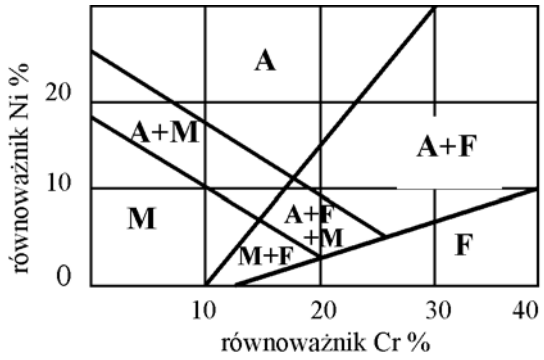
Obecność zanieczyszczeń i domieszek, w tym węgla, wpływa niekorzystnie na odporność na korozję żelaza i stali konstrukcyjnych. Wyjątek stanowi dodatek miedzi, która w ilości 0,3 ÷ 0,5% podwyższa odporność stali konstrukcyjnych na korozję atmosferyczną. Pozytywne oddziaływanie miedzi wyjaśnia się tworzeniem równomiernie rozmieszczonych wtrąceń katodowych miedzi w warstwie wierzchniej stali (miedź praktycznie nie rozpuszcza się w żelazie), które przesuwają potencjał równowagowy stopu w kierunku dodatnim.

6.1.2. Stale odporne na korozję

Stale odporne na korozję dzieli się ze względu na strukturę i wynikające z niej właściwości na [6,7,13,19,31,47]:

- nierdzewne: ferrytyczne, martenzytyczne, martenzytyczno-ferrytyczne
- kwasoodporne: austenityczne, austenityczno-ferrytyczne

Struktura stali odpornej na korozję wynika z rodzaju i ilości dodatków stopowych ferrytotwórczych i austenitotwórczych. Dodatkami stopowymi ferrytotwórczymi są: Cr, Mo, Cu, Si, Ti, Nb. Dodatkami austenitotwórczymi są: Ni, C, Mn, N. Przy uwzględnieniu oddziaływania tych pierwiastków na układ równowagi Fe-C opracowane zostały równania równoważnikowe składu (33 i 34) oraz wykres Schaefflera z późniejszymi modyfikacjami (rys.58), na podstawie których można przewidywać strukturę i właściwości stopów.



Rys.58. Układ Schaefflera równowagi struktur stali odpornych na korozję (A – austenit, M – martenzyt, F – ferryt)

$$\%\ Ni_{(równoważnik)} = \%\ Ni + \%\ Co + 30\ (\%\ C) + 25\ (\%\ N) + 0{,}5\ (\%\ Mn) + 0{,}3\ (\%\ Cu) \qquad (33)$$

$$\%\ Cr_{(równoważnik)} = \%\ Cr + 2\ (\%\ Si) + 1{,}5\ (\%\ Mo) + 5\ (\%\ V) + 5{,}5\ (\%\ Nb) +$$

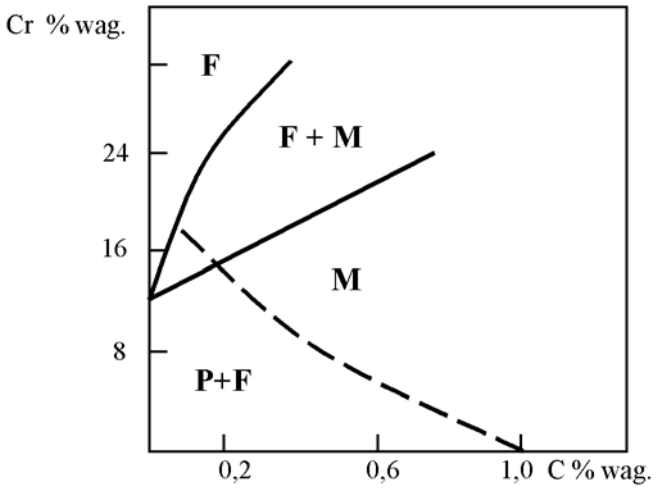
$$+ 1{,}5\ (\%\ Ti) + 0{,}75\ (\%\ W) \qquad (34)$$

Głównym dodatkiem stopowym stali odpornych na korozję jest chrom. Wprowadzenie do stopów żelaza chromu w ilości przekraczającej 12% (wagowo) powoduje skokowy wzrost potencjału elektrochemicznego równowagowego (od wartości -0,5V do wartości +0,2V) i zdecydowaną poprawę zdolności tych stopów do pasywacji.

Stale zawierające ponad 12% Cr, w zależności od zawartości węgla i innych dodatków stopowych, mogą mieć strukturę jednofazową – ferrytyczną lub martenzytyczną – albo strukturę dwufazową ferrytyczno-martenzytyczną.

Stale ferrytyczne to takie, w których ferryt jest trwały aż do temperatury topnienia. Strukturę ferrytyczną, przy zawartości 13% Cr, posiadają stale o zawartości węgla poniżej 0,08%., Aby utrzymać strukturę ferrytyczną, wzrostowi zawartości węgla w stali musi towarzyszyć wzrost zawartości chromu (rys.59).

Stale ferrytyczne stosuje się w stanie po wyżarzaniu w temperaturze około 800°C, co zapewnia im maksymalną ciągliwość i odporność na korozję. Nagrzanie stali ferrytycznych do temperatury około 1000°C powoduje znaczny rozrost ziarna, którego nie można rozdrobnić przez ponowne wyżarzanie. Poza tym w stalach tych może powstawać faza σ, powodująca kruchość.



Rys.59. Układ równowagi stopów Fe-Cr-C

Gatunki stali ferrytycznych objętych PN zestawiono w tab.7. Stale 0H13 i 0H13J mają w tej grupie najniższą odporność na korozję.

Stale zawierające 17% Cr są miękkie i ciągliwe, nadają się do tłoczenia na zimno, utwardzają się przez zgniot. Stosowane są na naczynia kuchenne, aparaturę w przemyśle spożywczym, ozdoby karoserii samochodowych itp.

Stal H25T stosowana jest w postaci odkuwek, prętów, odlewów przede wszystkim jako gatunek odporny na korozję gazową w wysokiej temperaturze.

Tablica 7. Stale odporne na korozję ferrytyczne wg PN-71/H-86020[17] i PN-71/H- 86022[18]

Znak stali	Zawartość pierwiastka w %					
	C max.	Mn max	Si max.	Cr	Ni max	Inne
0H13	0,08	0,8	0,8	12,0÷14,0	0,6	-
0H13J	0,06	1,0	1,0	11,0÷14,0	0,6	Al=0,1-0,3
0H17T	0,08	0,8	0,8	16,0÷18,0	0,6	Ti=5xC÷0,80
H17	0,10	0,8	0,8	16,0÷18,0	0,6	-
H25T	0,15	0,8	1,0	23,0÷27,0	0,7	Ti=4xC, max.0,80

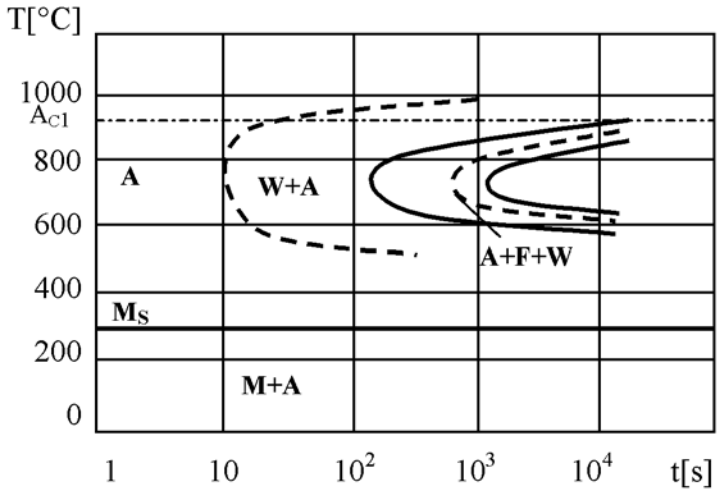
Stale ferrytyczne są odporne na działanie kwasu azotowego i środowisk utleniających, słabych kwasów organicznych, wody i pary wodnej, gorących par ropy naftowej, rozcieńczonych roztworów alkalicznych, różnych produktów żywnościowych, korozję atmosferyczną z wyjątkiem warunków szczególnie agresywnych (zanieczyszczenia przemysłowe, atmosfera nadmorska).

Stale martenzytyczne zawierają co najmniej 13% Cr oraz węgiel w takiej ilości, że w temperaturze bliskiej 1000°C istnieje w nich austenit, umożliwiający hartowanie na strukturę martenzytyczną. Hartowność tych stali jest duża a prędkość krytyczna hartowania na tyle mała, że można je hartować na powietrzu. Po hartowaniu uzyskuje się znaczną ilość austenitu szczątkowego, ponieważ temperatura końca przemiany martenzytycznej leży poniżej 0°C. Wykres CTP dla tej grupy stali nie zawiera praktycznie zakresu przemiany bainitycznej, zakres przemiany perlitycznej jest bardzo wąski z maksimum przy około 700°C, poprzedzony wydzielaniem się węglików typu $M_{23}C_6$ (rys.60).

Częściej stosowane gatunki stali martenzytycznych odpornych na korozję, ujętych w PN-71/H-86020, zestawiono w tab.8.

[17] PN-71/H-86020 Stal odporna na korozję (nierdzewna i kwasoodporna). Gatunki

[18] PN-71/H- 86022 Stal żaroodporna. Gatunki



Rys.60. Wykres CTP_i dla stali martenzytycznych wysokochromowych

Tablica 8. Stale odporne na korozję martenzytyczne wg PN-71/H-86020

Znak stali	Zawartość pierwiastka w %					
	C	Mn max	Si max	Cr	Ni max	Inne
1H13	0,09÷0,15	0,8	0,8	12,0÷14,0	0,6	-
2H13	0,16÷0,25	0,8	0,8	12,0÷14,0	0,6	-
3H13	0,26÷0,35	0,8	0,8	12,0÷14,0	0,6	-
4H13	0,36÷0,45	0,8	0,8	12,0÷14,0	0,6	-
2H17N2	0,17÷0,25	0,8	0,8	16,0÷18,0	1,5÷2,5	-
3H17M	0,33÷0,43	1,0	1,0	15,5÷17,5	1,0	Mo 1,0÷1,3%
H18	0,90÷1,05	0,8	0,8	17,0÷19,0	0,6	-
Uwaga:	P max 0,04%, S max 0,03%					

Większość gatunków stosuje się w stanie hartowanym i odpuszczanym w temperaturze 600÷700°C, z wyjątkiem gatunków o wyższej zawartości węgla 4H13 i H18 dla których stosuje się niskie odpuszczanie w celu utrzymania wysokiej twardości.

Stale 1H13 i 2H13 stosowane są na łopatki turbin parowych, części zaworów, przedmioty gospodarstwa domowego, części maszyn narażone na korozję. Stal 2H17N2 stosowana jest w budowie okrętów ze względu na lepszą odporność w wodzie morskiej. Ze stali 3H17M wykonuje się narzędzia chirurgiczne, wały, trzpienie, zawory, ze stali 4H13 noże i sprężyny a ze stali H18 narzędzia chirurgiczne, łożyska kulkowe, zawory.

Stale martenzytyczne są odporne na działanie kwasu azotowego, kwasów organicznych, roztworów węglanów i azotanów, produktów spożywczych oraz korozję atmosferyczną przy małym zanieczyszczeniu powietrza.

Stale austenityczne są stalami o najwyższej odporności na korozję. Austenit uzyskuje się przez właściwy dobór zawartości chromu i niklu przy możliwie najniższej zawartości węgla i

azotu (rys.60). Częściowo nikiel w tych stalach może być zastąpiony manganem. Ponieważ rozpuszczalność węgla w austenicie stopowym jest dużo niższa niż w niestopowym, łatwo w stalach Cr-Ni tworzą się węgliki $M_{23}C_6$ na granicach ziaren, sprzyjając korozji międzykrystalicznej. Dla zapobiegania wydzielania się tych węglików do stali wprowadza się Ti lub Nb, tworzące węgliki pierwotne TiC i NbC. Ponadto w stalach Cr-Ni stosuje się dodatek do 5% Mo, podwyższający odporność na korozję wżerową. Szczegółowo temat zapobiegania korozji międzykrystalicznej został omówiony w rozdz.2.3.

Najczęściej obecnie stosowane gatunki stali austenitycznych zestawiono w tab.9.

Tablica 9. Stale austenityczne chromowo-niklowe wg PN-71/H-86020

Znak stali	Zawartość pierwiastka w %					
	C max	Mn max	Cr	Ni	Mo	Inne
1H18N9	0,12	2,0	17,0÷19,0	8,0÷10,0	-	-
0H18N9	0,07	2,0	17,0÷19,0	9,0÷11,0	-	-
00H18N10	0,03	2,0	17,0÷19,0	10,0÷12,5	-	-
0H18N10T	0,08	2,0	17,0÷19,0	9,0÷11,0	-	Ti=5xC÷0,7
0H18N12Nb	0,08	2,0	17,0÷19,0	10,0÷13,0	-	Nb=10xC÷1,1
00H17N14M2	0,03	2,0	16,0÷18,0	12,0÷15,0	2,0÷2,5	-
H17N13M2T	0,08	2,0	16,0÷18,0	11,0÷14,0	2,0÷2,5	Ti=5xC÷0,7
0H17N16M3T	0,08	2,0	16,0÷18,0	14,0÷16,0	3,0÷4,0	Ti=0,3 ÷ 0,60
0H17N4G8	0,07	7,0÷9,0	16,0÷18,0	4,0÷5,0	-	N=0,12÷0,25
1H17N4G9	0,12	8,0÷10,5	16,0÷18,0	3,5÷4,5	-	N=0,15 ÷ 0,25
0H22N24M4TCu	0,06	1,2÷2,0	20,0÷22,0	24,0÷26,0	4,0÷5,0	Cu=1,3÷1,8 Ti=5xC÷0,7
Uwaga: Si max 0,8% z wyjątkiem 0H22N24M4TCu, w której Si max 1,0 %; S max 0,03 %, P max 0,045 %						

Stale austenityczne w stanie przesyconym są miękkie i ciągliwe. Są spawalne, umacniają się przez zgniot na zimno. Wytwarzać z nich można lekkie konstrukcje spawane punktowo z blach, taśm, profili giętych. Stosowane są w przemyśle chemicznym, spożywczym, petrochemicznym, farbiarstwie.

Stale austenityczne są odporne na kwas azotowy w szerokim zakresie stężeń (do około 65%) i temperatur. Kwas solny i siarkowy powodują korozję stali austenitycznych, szczególnie gatunków bez molibdenu. Jedynym gatunkiem z tab.9, odpornym na działanie kwasu siarkowego jest 0H22N24M4TCu, dzięki podwyższonej zawartości niklu i dodatkowi miedzi. Kwasy organiczne w większości nie są agresywne w stosunku do stali austenitycznych, ale niektóre mogą wywoływać korozję, zwłaszcza lokalną.

Stale chromowo-niklowe są odporne na roztwory alkaliczne, z wyjątkiem wrzących oraz roztopionych.

Korozję wżerową wywołują w stalach kwasoodpornych związki chlorowców i roztwory podchlorynów. Ponadto stale austenityczne są wrażliwe na korozję naprężeniową.

Oprócz stali, jako materiały odporne na korozję stosowane są również **staliwa i żeliwa stopowe**. Najważniejsze z nich to stopy *żelaza z krzemem*, w których zawartość węgla nie przekracza 0,8%. Są to stopy odlewnicze, zawierające 12÷18% Si, 0,3÷0,8%C, 0,2÷0,4% Mn i ewentualnie 2,5÷3,5% Mo (PN-86/H-83158[19]), wykazujące odporność na działanie kwasu azotowego, siarkowego i rozcieńczonego solnego. *Żeliwa stopowe aluminiowe* (zawierające od 6% do 24% Al) są żaroodporne, odporne na działanie gazów w wysokiej temperaturze, nawet do 1000°C, oraz na działanie związków i par siarki. *Żeliwa wysokoniklowe* austenityczne (nie objęte PN) zawierają 13÷35% Ni, 2÷3% C, 2÷5% Cr, mogą ponadto zawierać do 5% Cu. Są odporne na działanie ługów, rozcieńczonych kwasów organicznych i nieorganicznych, wody morskiej, wód kopalnianych. Stosowane są głównie w przemyśle chemicznym i rafineryjnym na elementy pomp i armaturę. *Żeliwa wysokochromowe* zawierające 22÷34% Cr, 1÷2 % C, do 2% Si i do 2% Mo są żaroodporne do temperatury 1100°C i odporne na działanie kwasu azotowego i innych kwasów utleniających.

6.2. Miedź i stopy miedzi

Miedź stosowana jest głównie w elektrotechnice i elektronice, natomiast stopy miedzi są materiałami typowo konstrukcyjnymi.

Miedź jest metalem o sieci A1 (rsc), o temperaturze topnienia 1083°C, gęstości nieco wyższej niż żelazo (8,9 g/cm^3) i bardzo dobrej przewodności elektrycznej. Jest materiałem plastycznym, o niskich właściwościach wytrzymałościowych, podatnym na przeróbkę plastyczną na gorąco i zimno, umacniającym się przez zgniot.

Miedź ze względu na właściwości elektrochemiczne należy do metali półszlachetnych. Wykazuje wysoką odporność na korozję w szeregu środowisk, ze względu na wystarczająco dobrą stabilność termodynamiczną (a nie dzięki pasywacji).

Czysta **miedź** jest odporna na korozję atmosferyczną, jeśli atmosfera nie zawiera związków siarki SO_2. Odporna jest również w rozcieńczonych kwasach nieutleniających, np. H_2SO_4, HCl, cytrynowym, w roztworach alkalicznych i w wielu kwasach organicznych przy ograniczonym dostępie tlenu. W kwasach utleniających korozja miedzi zachodzi ze znaczną inten-

[19] PN-86/H-83158 Staliwo stopowe odporne na korozję. Gatunki

sywnością, np. w kwasie chromowym czy azotowym. W wodzie słodkiej i obojętnych roztworach soli miedź wykazuje dobrą trwałość korozyjną, w wodzie morskiej ulega powolnej korozji równomiernej z prędkością około 0,05 mm/rok.

Stopy miedzi ze względu na skład chemiczny dzieli się na: mosiądze, czyli stopy z cynkiem, brązy czyli stopy z cyną lub innymi metalami, miedzionikle czyli stopy z niklem.

Właściwości stopów miedzi, w tym odporność na korozję zależą od składu chemicznego i struktury stopów. Podstawowym pierwiastkiem decydującym o ich dobrej odporności na korozję jest miedź, przenosząca swoją wysoką stabilność termodynamiczną na stopy. W tablicy 10 zestawiono gatunki stopów miedzi stosowanych w agresywnych środowiskach.

Tablica 10. Wybrane gatunki stopów miedzi według Polskich Norm

Znak stopu	Norma	Wyroby	Zastosowanie
CuZn30	PN-92/H-87025[20]	głęboko-tłoczne	elementy chłodnic, wymienników ciepła
CuZn20Al2	jw.	rury	rury skraplaczy
CuZn16Si3	jw.	odkuwki matrycowe	przemysł okrętowy i chemiczny
CuZn40Mn	jw.	pręty, druty, rury, blachy	przemysł okrętowy
CuZn38Al2Mn1Fe	PN-91/H-87026[21]	odlewy	części pojazdów, samolotów, okrętów
CuZn30Al3	jw.	odlewy	armatura
CuZn16Si4	jw.	odlewy	armatura, części maszyn, przemysł chemiczny i okrętowy
CuSn10Zn3	jw.	odlewy	przemysł okrętowy i papierniczy
CuAl10Fe3Mn2	jw.	odlewy	silnie obciążone części maszyn, pojazdów, silników, przemysł okrętowy, lotniczy, chemiczny
CuSi3Zn3Mn	jw.	odlewy	łożyska i napędy
CuSn4Zn3	PN-92/H-87050[22]	taśmy, pręty, drut	sprężyny, aparatura chemiczna
CuAl5	jw.	taśmy, pasy	monety, przemysł okrętowy
CuSi3Mn1	jw.	półwyroby walcowane	sprężyny, siatki, aparatura chemiczna
CuNi19	PN-92/H-87052[23]		monety, przemysł okrętowy

[20] PN-92/H-87025 Stopy miedzi do przeróbki plastycznej. Stopy miedzi z cynkiem. Gatunki

[21] PN-91/H-87026 Odlewnicze stopy miedzi. Gatunki

[22] PN-92/H-87050 Stopy miedzi do przeróbki plastycznej. Stopy miedzi z cyną. Gatunki

[23] PN-92/H-87052 Stopy miedzi do przeróbki plastycznej. Stopy miedzi z niklem. Gatunki

Mosiądze charakteryzują się dobrą odpornością na korozję atmosferyczną, szczególnie mosiądze jednofazowe α (o zawartości do 39% Zn). W mosiądzach dwufazowych α+β (39÷47% Zn) korozji ulega faza β jako bardziej elektroujemna. Mosiądze są podatne na dwa typy korozji: selektywną i naprężeniową.

Korozja selektywna mosiądzów polega na odcynkowaniu w środowiskach zawierających głównie jony chlorkowe. Najintensywniej odcynkowanie zachodzi w mosiądzach wysokocynkowych o strukturze α+β i β (47÷50% Zn). Cynk przechodzi do roztworu tworząc produkty korozji, natomiast miedź pozostaje na powierzchni stopu w postaci gąbczastej masy, zbudowanej z mikrokrystalitów czystej miedzi, pozostających na skutek zerwania wiązań sieci krystalicznej roztworu stałego. Odcynkowaniu mosiądzów zapobiega się przez mikrododatek arsenu w ilości 0,04÷0,08% lub przez dodanie do mosiądzu siarki lub fosforu. Dla ograniczenia korozji selektywnej w wodzie morskiej stosuje się mosiądze wieloskładnikowe, w których oprócz cynku znajduje się cyna, aluminium, krzem, mangan i in., np.: CuZn38Sn1, CuZn30Al3, CuZn20Al2, CuZn16Si4, CuZn38Al2Mn1Fe.

Korozja naprężeniowa mosiądzów zachodzi pod wpływem środowiska zawierającego amoniak, gdy w stopie występują naprężenia własne lub spowodowane obciążeniem w konstrukcji. Ponieważ pękanie naprężeniowe obserwuje się po upływie pewnego czasu, nosi ono nazwę pękania sezonowego. Skłonność do korozji naprężeniowej wzrasta ze wzrostem zawartości cynku w mosiądzu a pękanie zachodzi przede wszystkim międzykrystalicznie. Pękaniu korozyjnemu zapobiega się przez wyżarzanie odprężające w temperaturze 250÷300°C lub przez obróbkę powierzchniową wprowadzającą naprężenia ściskające w warstwie wierzchniej, np. przez kulowanie.

Skuteczne jest również stosowanie ochrony katodowej, protektorowej lub warstw anodowych, na przykład cynkowych. Dodatek krzemu w ilości 0,5% lub manganu w ilości 1% zdecydowanie obniża skłonność mosiądzów do korozyjnego pękania naprężeniowego.

Zastąpienie cynku niklem (np. CuNi20, CuNi40) zdecydowanie podwyższa odporność stopów miedzi na korozję w wodzie morskiej, w tym i na korozję naprężeniową.

Mosiądze odporne na korozję stosuje się w przemyśle okrętowym, motoryzacyjnym, chemicznym, na armaturę stykającą się z wodą słodką i morską (np. elementy chłodnic, wymienniki ciepła, rury skraplaczy, blachy, druty, kształtowniki, odlewy itp.).

Brązy cynowe, zawierające 8÷10% Sn, są stopami jednofazowymi o wysokiej odporności na korozję w rozcieńczonych kwasach nieutleniajacych, np. w H_2SO_4 i w szeregu kwasach organicznych. Dodatki Fe, Sb i Bi zdecydowanie obniżają ich odporność korozyjną.

Brązy aluminiowe (zawierające do 10% Al.) przewyższają odpornością na korozję brązy cynowe w wielu środowiskach, na przykład w wodzie morskiej, rozcieńczonym HCl, kwasach organicznych.

Brązy krzemowe, szczególnie o zawartości krzemu około 13%, są stopami o odporności na korozję w kwasach, stosowanymi w przemyśle chemicznym na części aparatury do przetłaczania kwasów.

6.3. Aluminium i jego stopy

Aluminium jest metalem o sieci A1, o temperaturze topnienia 660,4°C, około 3-krotnie lżejszym od żelaza (ρ_{Al} = 2,7 g/cm^3), charakteryzującym się dużym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym, dobrą plastycznością, niską wytrzymałością mechaniczną.

Jest metalem elektroujemnym, jego potencjał równowagowy wynosi –1,67V. Pomimo tego aluminium, dzięki zdolności do pasywacji, jest odporne na działanie atmosfery, wody słodkiej i morskiej, większości roztworów obojętnych i szeregu słabo kwaśnych, wielu kwasów organicznych, związków azotowych i innych.

Warstwa pasywna, zbudowana z Al_2O_3 lub $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, tworzy się pod wpływem tlenu z powietrza, wody, roztworów wodnych i osiąga grubość 5 ÷100 nm. W warunkach suchego powietrza grubość warstwy pasywnej wynosi 15 ÷ 20 nm. Warstwa ta ulega rozpuszczaniu w silnych kwasach nieutleniających (HCl, HF) oraz w wodorotlenkach, np. NaOH, KOH.

W kontakcie z metalami bardziej elektrododatnimi (np. Pt, Fe, Ni, Cu) aluminium ulega korozji. Również zanieczyszczenia bądź domieszki tego typu pierwiastków w aluminium powodują przyspieszoną korozję. Z tego względu szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, lotniczym, chemicznym ma przede wszystkim aluminium o wysokiej czystości (min. 99,95%). Aluminium technicznej czystości (99,0÷99,85%) ma bardziej ograniczone zastosowanie.

Aluminium ulega korozji w roztworach o pH<3 i pH>12. Odporność w kwasie azotowym zależy od obecności jonów chloru - ze wzrostem stężenia Cl^- odporność maleje. W słabych roztworach kwasu siarkowego aluminium wykazuje wystarczającą odporność, natomiast w roztworach średnio stężonych i stężonych tego kwasu aluminium wykazuje brak odporności korozyjnej. Podobne zjawisko obserwuje się w kwasach mrówkowym i szczawiowym.

Aluminium ulega przede wszystkim korozji lokalnej. Tylko w środowiskach intensywnie rozpuszczających warstwę pasywną, na przykład w silnie alkalicznych, korozja ma charakter ogólny. W kontakcie ze stopami żelaza, w tym ze stalami austenitycznymi aluminium ulega korozji stykowej. Bezpieczne natomiast jest połączenie aluminium z miedzią i jej stopami. Aluminium odporne jest ponadto na korozję gazową aż do temperatury topnienia. Dodatek aluminium do innych stopów podwyższa ich żaroodporność.

Stopy aluminium (tab.11) cechują się wyższymi właściwościami mechanicznymi od czystego metalu, ale niższą odpornością na korozję.

Tablica 11. Wybrane gatunki stopów aluminium odlewniczych (wg PN-76/H-88027[24]) i do przeróbki plastycznej (wg PN-EN 573-3: 1998[25] i PN-EN 573-3/Ak: 1998[26])

Znak/cecha	Skład chemiczny [%]				Zastosowanie
	Si	Cu	Mg	Mn	
odlewnicze					
AlSi11 (AK11)	10÷13	-	-	-	armatura okrętowa, pompy, skomplikowane odlewy; odporny na wodę morską
AlSi7Mg (AK7)	6÷8	-	0,2÷0,4	-	skomplikowane odlewy i części silników; odporny na korozję
AlMg10 (AO10)	-	-	9,5÷11	-	odlewy odporne na korozję i o dobrej udarności
AlCu4 (AM5)	-	4÷5	-	-	galanteria stołowa
do przeróbki plastycznej					
AlMn1 (PA1N) alumen	-	-	-	0,8÷1,5	przemysł chemiczny, spożywczy
AlMg2Mn (PA2) hydronalium	-	-	2÷2,8	0,15÷0,4	przemysł lotniczy, okrętowy, chemiczny, spożywczy
AlMgSiMn (PA4) anticorodal	0,7÷1,2	-	0,7÷1,2	0,6÷1,0	przemysł lotniczy, okrętowy, chemiczny, spożywczy
AlZn5Mg2Cu2MnCr (PA9) dural cynkowy	- inne: Zn 5÷7	1,4÷2,0 Cr 0,1÷0,25	1,8÷2,8	0,2÷0,6	sprzęt lotniczy, motoryzacja, blachy platerowane
AlCu4MgMn	-	3,8÷4,5	0,4÷0,8	0,4÷0,8	drut na nity, przemysł lotni-

[24] PN-76/H-88027 Odlewnicze stopy aluminium. Gatunki

[25] PN-EN 573-3: 1998 Aluminium i stopy aluminium. Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerabianych plastycznie. Skład chemiczny

[26] PN-EN 573-3/Ak: 1998 Aluminium i stopy aluminium. Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerabianych plastycznie. Skład chemiczny dodatkowych gatunków stosowanych w kraju

(PA21) dural					czy

Wszystkie dodatki stopowe pogarszają odporność korozyjną stopów aluminium, najsilniej miedź i krzem, najsłabiej mangan i magnez. Właściwości antykorozyjne stopów aluminium zależą też od mikrostruktury – najniższą odporność wykazują wysokowytrzymałe stopy Al-Cu do przeróbki plastycznej zwane duralami, w strukturze których pojawia się faza międzymetaliczna $CuAl_2$.

Stopy aluminium stosowane w technice dzielą się na odlewnicze i do przeróbki plastycznej. Ze względu na bardzo korzystne właściwości mechaniczne, przy względnie małym ciężarze elementów, stosuje się je między innymi w przemyśle lotniczym, mimo niższej odporności korozyjnej. Anodowanie i platerowanie stanowią podstawowe sposoby zabezpieczania powierzchni stopów aluminium przed niekorzystnym oddziaływaniem środowiska.

W grupie stopów odlewniczych dość dobrą odpornością na korozję cechują się siluminy (Al-Si, o składzie bliskim eutektycznego, bez dodatku miedzi) oraz stopy Al-Si-Mg.

Stopy do przeróbki plastycznej z miedzią (typu dural) ulegają korozji międzykrystalicznej. Inne stopy, głównie utwardzane wydzieleniowo fazą Mg_2Al_3, nie wykazują skłonności do tego typu korozji (gdyż lokalnymi obszarami anodowymi są w nich wydzielenia dyspersyjne).

6.4. Tytan i jego stopy

Tytan i jego stopy jako materiał konstrukcyjny są stosowane dopiero od lat 50-tych naszego wieku, ale ich zastosowanie stale rośnie.

Tytan zalicza się do metali lekkich (ρ_{Ti} = 4,54 g/cm^3), o dużej wytrzymałości i znacznej plastyczności oraz odporności na korozję przewyższającej stopy żelaza, aluminium i miedzi.

Tytan jest odporny na: działanie jonów Cl^-, mieszaninę kwasów zwaną wodą królewską (o temperaturze 25°C), chlorek wapnia (o stężeniu 1 ÷ 15%, w temperaturze 35 ÷ 100°C, chlorek żelaza (o stężeniu 1 ÷ 20%, w zakresie 35 ÷ 100°C), kwas fosforowy (o stężeniu 5 ÷ 30%, w temperaturze 35°C), gorące (90°C) kwasy: octowy (50%) i chromowy (50%), wszystkie środowiska naturalne, fizjologiczne, wiele związków organicznych.

Ośrodkami, w których czysty tytan nie wykazuje odporności są: fluor i jego związki, stężone gorące zasady, gorące kwasy nieutleniające (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, szczawiowy, mrówkowy), gorący stężony kwaśny roztwór chlorku aluminium, dymiący HNO_3, suchy chlor.

Tytan i jego stopy ulegają pasywacji, ale tylko w elektrolitach zawierających wodę. Dodatki stopowe o zdolności do pasywacji podwyższają odporność na korozję stopów tytanu, w szczególności tantal, niob, molibden i cyrkon.

Tantal należy do metali o najwyższej trwałości w kwasach. Z tytanem tworzy roztwór stały. Stopy Ti-Ta zawierające 20÷40% Ta są odporne na działanie wrzących stężonych kwasów HCl, H_2SO_4, H_3PO_4.

Stopy Ti-Nb, zawierające minimum 40% niobu, są odporne na korozję w gorących roztworach HCl. Niob może częściowo zastępować tantal w stopach tytanu. Stopy Ti-Nb-Ta charakteryzują się wysoką odpornością korozyjną jeśli zawartość Ta+Nb> 30%.

Tańszym od tantalu dodatkiem stopowym jest molibden, który podwyższa odporność na korozję stopów tytanu w kwasach nieutleniających (HCl, H_2SO_4) i w środowiskach zawierających jony Cl^-. Odporność stopów Ti-Mo wzrasta ze wzrostem zawartości molibdenu. Stopy zawierające 30÷40% Mo są odporne w gorących roztworach kwasu solnego i siarkowego a zawierające do 5% Mo – w 57% kwasie azotowym.

Stopy wieloskładnikowe, o składzie 70÷58% Ti, 20÷28% Mo, 5÷7% Nb i 5÷7% Zr, są odporne na korozję w gorących kwasach: 20÷40% siarkowym, 20% solnym, 88% ortofosforowym.

Innym, nowoczesnym sposobem otrzymywania stopów tytanu o szczególnie wysokiej odporności na korozję, jest stosowanie mikrododatków stopowych katodowych (w ilości dziesiątych części procenta) do konstrukcyjnych stopów tytanu. Dodatkami takimi mogą być na przykład platyna lub pallad, które zastępują kilkadziesiąt procent dodatków pasywujących. Stosując 0,2% palladu w stopach Ti-Al lub Ti-Al-V uzyskuje się odporność tych stopów na korozję w roztworach HCl w szerokim zakresie temperatur, bez zmiany struktury i właściwości mechanicznych stopów.

6.5. Materiały żaroodporne

Do materiałów żaroodpornych o najszerszym zastosowaniu należą: stale i staliwa wysokostopowe, stopy kobaltu i stopy niklu [2,12,21,24,35,42].

Stale żaroodporne są stalami wysokostopowymi o strukturach: martenzytycznej, ferrytycznej i austenitycznej. Głównymi dodatkami stopowymi w tego typu stalach są:

- w stalach martenzytycznych: chrom w ilości 5÷6% oraz ~1% aluminium;
- w stalach ferrytycznych: 13÷30% chromu, 2÷5% aluminium, 1,5÷2% krzemu;
- w stalach austenitycznych: 20÷27% chromu i 20÷70% niklu lub ~20% chromu i ~13% manganu.

Stale o strukturze martenzytycznej mogą pracować do temperatury 600°C. W celu podwyższenia ich żaroodporności można stosować mikrododatki lantanowców, na przykład itru lub gadolinu.

Stale ferrytyczne chromowo-aluminiowe, o zawartości chromu do 15%, mogą być stosowane w temperaturze do ~800°C. Wzrost zawartości chromu, aluminium i krzemu powoduje podwyższenie temperatury pracy nawet do 1200°C. Ważniejsze gatunki stosowane jako żaroodporne i żarowytrzymałe to: H13JS, H18JS, H24JS stosowane na armaturę pieców przemysłowych, części żaroodporne kotłów, podpory podgrzewaczy.

Stale austenityczne chromowo-niklowe zachowują żaroodporność do temperatury 600÷800°C. Stosowane są w energetyce, chemii, petrochemii. Nikiel można w nich zastępować manganem, ale powoduje to obniżenie żaroodporności przy zachowaniu wysokiej żarowytrzymałości. Stale austenityczne przewyższają stale ferrytyczne żarowytrzymałością i spawalnością.

Na żaroodporność i żarowytrzymałość w wysokich temperaturach decydujący wpływ ma proces starzenia. W stalach austenitycznych w wyniku starzenia mogą wydzielać się fazy: $M_{23}C_6$, MC, M_6C, ferryt, faza σ, χ, faza Lavesa.

Węglik $M_{23}C_6$ zawiera głównie chrom, ale do 30% atomów Cr może być zastąpionych atomami żelaza, molibdenu i wolframu. Może być to również węglik $Fe_{21}(Mo,W)_2C_6$. Węgliki $M_{23}C_6$ wydzielają się na: granicach ziaren, granicach bliźniaczych, dyslokacjach. Wymiary i kształt węglików oraz ich orientacja względem sieci fazy macierzystej zależą od miejsc zarodkowania. Przy odkształceniu plastycznym proces wydzielania jest przyspieszony, wydzielenia są drobne i równomierniej rozmieszczone, również w obszarze ziaren.

Węglik MC wydziela się w stalach z Ti i Nb, na granicach ziaren i dyslokacjach.

Węgliki M_6C zawierają z reguły co najmniej dwa metale, jeden z grupy Fe, Mn, Co, Ni, drugi Mo lub W, np. $Fe_3(W,Mo)_3C$, $Fe_4(W,Mo)_2C$. Tworzą się tylko przy długich czasach starzenia, w niektórych gatunkach stali, na przykład zawierających molibden i niob, przy wysokiej wartości stosunku Nb/C,N.

Ferryt tworzy się w stalach z dużą zawartością Cr i Ni. Zarodkuje na granicach międzyfazowych w austenicie, w miejscach nierozpuszczonych węglików $M_{23}C_6$ i obcych faz. Odkształcenie plastyczne przyspiesza zarodkowanie ferrytu ale hamuje szybkość wzrostu wydzieleń tej fazy.

Fazy σ to głównie σ(Fe,Cr) ale mogą to być również fazy niobu, wanadu, chromu, molibdenu, wolframu z manganem, żelazem, kobaltem. Molibden ułatwia wydzielanie się faz typu σ i rozszerza zakres ich trwałości przy wzroście temperatury. Odkształcenie przyspiesza proces wydzielania się faz sigma.

Faza χ, zbliżona do $M_{18}C$, może wydzielać się w stalach zawierających molibden, przy czym M=Fe, Cr, Mo, W.

Fazy Lavesa to związki typu AB_2, złożone z atomów molibdenu i żelaza, rzadziej z chromem i wolframem.

Stale austenityczne żaroodporne i żarowytrzymałe zawierają chrom i nikiel w proporcjach: 18/10, 17/13, 23/18, 25/20, 14/14, 15/27, 15/35 oraz dodatki stopowe np. molibden, niob, tytan, wolfram, wanad, kobalt. Podstawowymi składnikami austenitu w tych stalach są żelazo, nikiel i chrom. Pierwiastki takie jak: molibden, wolfram, wanad i kobalt rozpuszczają się w osnowie austenitycznej umacniając ją. Tytan, niob i cyrkon stosuje się w celu związania węgla i azotu. Cyrkon i bor zwiększają dyspersję faz wydzielających się na granicach ziaren. Tytan, aluminium i nikiel tworzą fazy międzymetaliczne typu γ'-Ni_3(Ti,Al) i η-Ni_3Ti podwyższające żarowytrzymałość.

W zależności od dominującego mechanizmu umocnienia przemysłowe nadstopy żelaza dzieli się na:

- umacniane roztworem, np. stopy 19-9DL, Incoloy 800H (21% Cr, do 35% Ni, Ti, Al),
- umacniane fazami międzymetalicznymi, np. stopy typu Inconel umacniane fazami γ' i γ'',
- umacniane węglikami, azotkami i węglikoazotkami, np. stopy odlewnicze typu HK i HP (Fe-Ni-Cr oraz Fe-Cr-Ni z Nb, Ti, Zr),
- umacniane tlenkami, tzw. ODS, np. MA956, PM2000, ODM751 (Fe-Cr-Al umacniane tlenkiem itru Y_2O_3).

Stopy kobaltu stosowane są jako żaroodporne i żarowytrzymałe przede wszystkim wtedy, gdy temperatura pracy przekracza 850^0C. Cechują się w wysokiej temperaturze wyższą żaroodpornością od stopów niklu, ze względu na stabilizujący wpływ węglików. Stosowane są jako odlewnicze i przerabiane plastycznie.

Osnową nadstopów kobaltu jest roztwór stały o sieci A1, nazywany często austenitem kobaltowym. Główne dodatki stopowe rozpuszczające się w tym roztworze to: chrom, podwyższający odporność na korozję wysokotemperaturową i utlenianie, nikiel stabilizujący austenit i podwyższający plastyczność, wolfram oraz molibden wywierające istotny wpływ na umacnianie roztworem. Jako wydzielenia wpływające na właściwości, w nadstopach kobaltu występują:

- węgliki pierwotne typu MC (TiC, ZrC, NbC, TaC, HfC) umacniające stopy w wysokiej temperaturze,

- węgliki typu M_6C (Ta, Nb, Mo, W z Co, Cr, Ni) wpływające na wielkość ziarna w stopach przerabianych plastycznie,
- węgliki wtórne typu $M_{23}C_6$ (zawierające głównie Cr), podwyższajace właściwości mechaniczne, ale mogące ulegać przemianom w zakresie temperatur pracy 700÷870°C i całkowicie rozpuszczające się powyżej 1040°C,
- fazy σ (z Cr i Mo), μ (Co_7Mo_6, Co_7W_6) i Lavesa (Co_2Ta), obniżające właściwości plastyczne tych stopów.

Stopy odlewnicze kobaltu stosuje się na elementy turbin gazowych, np. łopatki, komory spalania, ze względu na wysoką odporność na pełzanie oraz korozję wysokotemperaturową, również w obecności SO_2. Klasycznymi stopami z tej grupy są np.: HS21(3% Ni, 27% Cr, 5% Mo, 1% Fe, 0,25% C) i X40 (10% Ni, 22% Cr, 7,5% W, 1,5% Fe, 0,5%C), nowocześniejsze to np.: MAR M509 (zawierający 10% Ni, 23,5% Cr, 7% W, 3,5% Ta, 0,5% Zr, 0,2% Ti, 0,6% C), MAR M302 (21,5% Cr, 10% W, (% Ta, 0,2% Zr, 0,005% B, 0,85% C) oraz FSX-414 (10% Ni, 29% Cr, 7% W, 0,01% B, 0,25% C) [21].

Stopy kobaltu przerabiane plastycznie stosowane są w przemyśle chemicznym i energetycznym np. do budowy palników oraz na elementy silników lotniczych i rakietowych. Stopy plastyczne posiadają, w porównaniu z odlewniczymi, wyższą zawartość niklu (do 35%) i niższą węgla (max. 0,4%, najczęściej poniżej 0,20%). Częściej stosowane gatunki to np. HS25, MP 35N, z nowocześniejszych MP159 (z Nb, Al, Ti), AiResist 213 (z Al, Zr, Y) [21].

Stopy niklu stanowią główną grupę nadstopów stosowanych do budowy silników lotniczych i rakietowych, turbin gazowych, w energetyce jądrowej, w przemyśle chemicznym. Cechują się wysokimi właściwościami mechanicznymi, wysokim modułem sprężystości, niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej i stabilnością struktury nawet do 100000 godz. pracy w podwyższonej temperaturze.

Skład chemiczny stopów niklu jest złożony – stopy te zawierają zazwyczaj kilkanaście pierwiastków o istotnym znaczeniu. Podstawowe dodatki stopowe to:

- chrom (10÷20%), umacniający roztwór stały γ o sieci A1 (typu austenitu) i podwyższający odporność na utlenianie i korozję wysokotemperaturową dzięki tworzeniu warstwy tlenków na powierzchni materiału,
- aluminium (do około 6%), podwyższające odporność na utlenianie i tworzące z niklem i tytanem fazę γ' $(Ni,Co)_3(Al,Ti)$, będącą podstawową fazą umacniającą nadstopy wydzieleniowo; faza ta jest stabilna do temperatury $0,6T_H$ (ok. 1040°C) ,

- kobalt (około 10%), który podwyższa temperaturę solidus fazy γ’ oraz stabilizuje roztwór stały γ,
- tytan (do 6%), tworzący fazę γ’ oraz wchodzący w skład węglików,
- węgiel (do 0,2%) tworzący węgliki typu $M_{23}C_6$, MC i M_6C, w celu umocnienia wydzieleniowego osnowy i granic ziaren; węgliki w stopach niklu nie są stabilne i ulegają przemianom w czasie pracy elementu,
- bor (100÷200 ppm), tworzący borki silnie umacniające granice ziaren,
- inne pierwiastki węglikotwórcze, np. cyrkon, hafn, tantal, niob, wanad, molibden, wolfram.

Ponadto w stopach umacnianych wydzieleniowo tlenkami (tzw. ODS) występują tlenki itru, toru lub lantanu.

Nadstopy niklu wytwarza się jako odlewnicze (głównie na odlewy precyzyjne), przerabiane plastycznie i umacniane tlenkami. Wszystkie poddawane są kilkustopniowej obróbce cieplnej typu przesycanie ze starzeniem, prowadzącej do otrzymania wydzieleń fazy γ’ i węglików o pożądanej dyspersji i kształcie. Najszerzej stosowane gatunki stopów niklu to stopy typu Nimonic, Inconel, Udimet, Wespaloy.

7. Literatura

1. Baszkiewicz J., Kamiński M., Podstawy korozji materiałów, Oficyna Wyd. Pol. Warszawskiej Warszawa 1997
2. Bojar Z., Analiza wpływu struktury na odporność na korozję i mechanizm pękania stopów kobaltu typu Vitalium, WAT Warszawa 1992
3. Burakowski T., Inż. Mater., nr 4, 1991, 75
4. Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria powierzchni metali, WNT Warszawa 1995
5. Ceramics in Surgery, ed. Vinzenzini, Elsevier Publ. Amsterdam 1983
6. Dobrzański L.A., Metaloznawstwo i obróbka cieplna stopów metali, Wyd. Pol. Śląskiej Gliwice 1995
7. Dobrzański L.A., Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach, WNT Warszawa 1998
8. Dziubiński J., Klimpel A., Napawanie i natryskiwanie cieplne, WNT Warszawa 1985
9. Flis J., Ochrona przed korozją, nr 10, 1994, str. 219-224
10. Górski L., Inż. Mater., nr 5, 1995, 416
11. Guy A.G., Wprowadzenie do nauki o materiałach, PWN Warszawa 1977
12. Hernas A., Maciejny A., Żarowytrzymałe stopy metali, Wyd. Ossolineum Wrocław 1989
13. Hetmańczyk M., Podstawy nauki o materiałach, Wyd. Pol. Śląskiej Gliwice 1996
14. Hopliński J., Farby i spoiwa malarskie, Wyd. Ossolineum Wrocław 1990, wyd.II
15. Hryniewicz T., Skubała W., Technologia powłok ochronnych, Wyd. Ucz. WSInż. Koszalin, 1992
16. Hryniewicz T., Technologia powierzchni i powłok, Wyd. Ucz. PK, Koszalin 1999
17. Korozja, pr. zb. pod red. Shreira L.L., WNT Warszawa 1966, t.1
18. Libuś W., Libuś Z., Elektrochemia, PWN Warszawa 1987, wyd.II
19. Marciniak J., Biomateriały w chirurgii kostnej, Wyd. PŚ Gliwice 1992
20. Młynarczyk A., Jakubowski J., Obróbka powierzchniowa i powłoki ochronne, Wyd. Ucz. PP, Poznań 1998

21. Mikułowski B., Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe – nadstopy, Wyd. AGH Kraków 1997
22. Morel S., Powłoki natryskiwane cieplnie, Wyd. Ucz. PCz, Częstochowa 1997
23. Mrowec S., Kinetyka i mechanizm utleniania metali, Wyd. Śląsk Katowice 1982, wyd.3
24. Mrowec S., Werber T., Nowoczesne materiały żaroodporne, WNT Warszawa 1982
25. Ochrona przed korozją. Poradnik, WkiŁ Warszawa 1986
26. Pałka K., Rozprawa doktorska: Studium procesów zużywania płyt strumieniowych w wymiennikach ciepła dla przemysłu spożywczego, Politechnika Lubelska Lublin 2000
27. Pampuch R., Haberko K., Kordek M., Nauka o procesach ceramicznych, PWN Warszawa 1992
28. Podstawy chemii, pr. zb. pod redakcją Białozor S., Wyd. Pol. Gdańskiej Gdańsk 1999, wyd.2
29. Pourbaix M., Wykłady z korozji elektrochemicznej, PWN Warszawa 1978, wyd.I
30. Powłoki ochronne, opr. zb. pod red. Tkaczyk S., Wyd. PŚ Gliwice 1997, wyd.II
31. Przybyłowicz K., Metaloznawstwo, WNT Warszawa 1999
32. Sikora R., Tworzywa wielkocząsteczkowe – Rodzaje, właściwości, struktura, Wyd. Ucz. PL, Lublin 1991
33. Skubała W., Rakowska T., Materiały niemetalowe, Wyd. Ucz. WSInż., Koszalin 1995
34. Staronka A., Holtzer M., Piekara M., Podstawy fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych. Korozja elektrochemiczna metali. Korozja gazowa metali, Wyd. AGH Kraków 1997, wyd. 2
35. Surowska B., Kształtowanie składu chemicznego i struktury stopów Co-Cr-Ni-Mo jako biomateriałów, Wyd. Ucz. PL. Lublin 1997
36. Surowska B., Weroński A., Struktura i właściwości biomateriałów, Wyd. Ucz. PL Lublin 1990
37. Święcicki Z., Bioceramika dla ortopedii, PWN Warszawa 1992
38. Szklarska-Śmiałowska Z., Pitting Corrosion of Metals, NACE Houston 1986
39. Technika przeciwkorozyjna, praca zb., PWSzZ Warszawa 1973, cz. 1
40. Tomaszow N.D., Czernowa G.P., Teorija korozji i korozjonnostojkije konstrukcjonnyje spławy, Izd. „Metallurgija” Moskwa 1986
41. Uhlig H.H., Korozja i jej zapobieganie, WNT Warszawa 1976
42. Weroński A., Hejwowski T., Problematyka trwałości elementów pracujących przy podwyższonych temperaturach, Wyd. Ucz. PL Lublin 1993

43. West J.M., Basic corrosion and oxidation, Ellis Horwood Publ. London 1986, II ed
44. Wiącek Z., Nauka o korozji i ochronie metali, Wyd. Uczelniane PL Lublin 1995
45. Wodorowe i korozyjne niszczenie metali, pr. zb., PWN Warszawa 1979, wyd.I
46. Wranglen G., Podstawy korozji i ochrony metali, WNT Warszawa 1985, wyd.II
47. Żurek Z., Materiał i środowisko, Wyd. Pol. Krakowskiej Kraków 1998