

7. KOROZJA METALI

Zarówno konstrukcje metalowe jak i niemetalowe ulegają z czasem procesom niszczenia. Zależnie od rodzaju działających czynników wyróżnić można jako najważniejsze:

- 1) niszczenie mechaniczne spowodowane przekroczeniem wytrzymałości elementu,
- 2) niszczenie spowodowane erozją, polegającą na zużyciu elementu przez ścieranie,
- 3) niszczenie spowodowane korozją wywołaną chemicznym lub elektrochemicznym działaniem środowiska na określony element.

Spośród wielu odmian niszczenia tworzyw konstrukcyjnych korozja metali stanowi problem podstawowy, gdyż około $\frac{1}{3}$ ogólnej ilości wyprodukowanych metali zostaje wycofana z użycia z powodu zniszczenia ich przez korozję.

Przyjmując za kryterium podziału mechanizm korozji rozróżnia się dwa jej rodzaje: korozję chemiczną i korozję elektrochemiczną.

Korozja chemiczna obejmuje reakcje między metalami i gazami lub metalami i cieczami nie będącymi elektrolitami i podlega podstawowym prawom kinetyki reakcji chemicznej.

Korozja elektrochemiczna zachodzi w obecności elektrolitu i podlega prawom kinetyki elektrochemicznej.

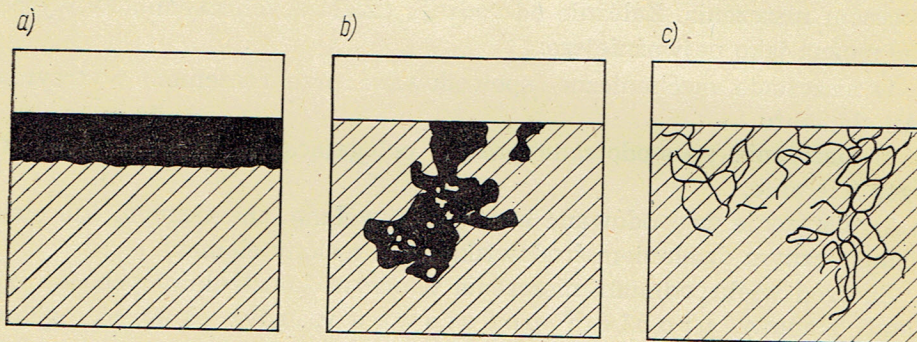
Ustalony na podstawie przyjętych wyżej kryteriów podział korozji na chemiczną i elektrochemiczną ma w wielu przypadkach znaczenie formalne, gdyż reakcje chemiczne zachodzące między metalem i środowiskiem mogą inicjować lub utrudniać przebieg procesów elektrochemicznych.

Niszczące działanie może objąć cały przedmiot równomiernie. W takim przypadku proces niszczenia jest powierzchniowy i nie wpływa na zmianę własności wytrzymałościowych całej konstrukcji. Niekiedy spotyka się korozję nierównomierną, która obejmuje jedynie niewielki obszar powierzchni metalu, lecz rozprzestrzenia się w głąb materiału. W wyniku takiej korozji powstają wżery sięgające zwykle w materiał na znaczną głębokość, co w znacznym stopniu zmniejsza wytrzymałość konstrukcji, a niekiedy może spowodować jej uszkodzenie.

W pewnych przypadkach proces korozji obejmuje jedynie granice ziarna. Taką korozję nazywa się międzykrystaliczną. Jej skutki są najbardziej niebezpieczne, gdyż sięgając daleko w głąb materiału są prawie niewidoczne z zewnątrz.

Korozja międzykrystaliczna, rozwijając się wzdłuż granic ziarna, powoduje znaczne zmniejszenie wytrzymałości konstrukcji, która niespodziewanie może ulec zniszczeniu, gdy nagle wzrośnie obciążenie. Korozji międzykrystalicznej ulegają szczególnie łatwo niektóre stopy aluminium.

Na rys. 77 przedstawiono niektóre rodzaje skutków korozji wpływające w różnym stopniu na własności wytrzymałościowe konstrukcji.



Rys. 77. Niektóre rodzaje skutków korozji: a) korozja równomierna, b) korozja nierównomierna, c) korozja międzykrystaliczna

KOROZJA CHEMICZNA

Korozję chemiczną wywołują najczęściej suche gazy wykazujące powinowactwo z metalem. Metal ulegający korozji chemicznej pokrywa się warstwą związków chemicznych, będących produktami korozji. Dalszy postęp tego procesu zależy od szczelności warstewki powstałej na powierzchni, która utrudnia zetknięcie się agresywnego środowiska z czystą powierzchnią metalu.

Szczelność warstwy powstałej w wyniku korozji zależy od stosunku objętości powstałych związków do objętości korodującego metalu $\frac{V_z}{V_m}$. Jeżeli ten stosunek jest mniejszy od jedności, to hamująca rola produktów korozji jest znikoma, gdyż powstała na powierzchni metalu warstwa jest porowata. Jeżeli ten stosunek ma wartość większą od jedności, to tworzą się warstwy szczelne w znacznym stopniu hamujące postęp procesu korozji.

Powstawanie na metalu warstw korozyjnych rozpoczyna się od zaadsorbowania gazu, który następnie zostaje zdysocjowany dzięki powinowactwu do metalu lub wskutek podwyższenia temperatury. Zdysocjo-

wany gaz w
cienką warst

Pogrubie

1) dyfuz

nej powierza

2) dyfuz

3) dyfuz

go ruchu ele

Możliwe

i trzecim. Na

rze od dyfuz

Wędrowk

zależnie od j

1) wymia

nami w sieci

2) porusz

licznej.

3) porusz

Szybkość

powierzchni

korozji oraz

W przypa

$\frac{V_z}{V_m} < 1$, szy

$\frac{V_z}{V_m}$

W przypa

W przypa

narastania jem

gdzie n , jak w

Nadmiern

zależny od tem

Z podanych

dowiska są ta

według zależn

Powstające

leżąc do metal

przypadku p

agresywnym d

i chromie. W d

n i u, poniewa

we powierzchni

6 Technologia metal

wany gaz wchodzi w reakcję z metalem, tworząc na jego powierzchni cienką warstwę związku chemicznego.

Pogrubienie tej warstwy może nastąpić wskutek:

- 1) dyfuzji jonów metalu i ruchu elektronów od metalu do zewnętrznej powierzchni związku.
- 2) dyfuzji cząstek tlenu do granicy fazy metal — związek,
- 3) dyfuzji jonów gazu do granicy faz metal — związek i równoczesnego ruchu elektronów w przeciwnym kierunku.

Możliwe są również kombinacje przypadku pierwszego z drugim i trzecim. Narastanie więc warstewek korozyjnych zależy w znacznej mierze od dyfuzji atomów lub jonów w warstwie skorodowanej.

Wędrowka dyfuzyjna atomów lub jonów w ciele stałym może polegać zależnie od jego struktury i stanu energetycznego na:

- 1) wymianie miejsc pomiędzy sąsiadującymi ze sobą atomami lub jonami w sieci krystalicznej.
- 2) poruszaniu się atomów lub jonów pomiędzy węzłami sieci krystalicznej,
- 3) poruszaniu się atomów lub jonów po pustych węzłach sieci.

Szybkość narastania warstewek utworzonych w wyniku utleniania powierzchni metalu jest zależna od rodzaju zjawisk zachodzących podczas korozji oraz struktury wytworzonej warstwy.

W przypadku tworzenia się warstwy porowatej, spełniającej warunek

$$\frac{V_z}{V_m} < 1, \text{ szybkość jej narastania jest proporcjonalna do czasu}$$

$$y = k \cdot t$$

W przypadku tworzenia się warstw szczelnych ($\frac{V_m}{V_z} < 1$) szybkość narastania jest funkcją paraboliczną n stopnia

$$y^n = k \cdot t$$

gdzie n , jak wynika z doświadczenia, przybiera wartość $1 \leq n \leq 3$.

Nadmienić przy tym należy, że współczynnik k jest w obu równaniach zależny od temperatury.

Z podanych zależności wynika, że najbardziej odporne na wpływ środowiska są te metale, w których narastanie warstewek odbywa się według zależności parabolicznej.

Powstające z produktów korozji warstwy mogą szczelnie i trwale przylegać do metalu lub łatwo od jego powierzchni odpryskiwać. W pierwszym przypadku produkty korozji stanowią ochronę przed dalszym agresywnym działaniem środowiska, np. warstwy tlenków na aluminium i chromie. W drugim przypadku metal szybko ulega zniszczeniu i u, ponieważ odpryskujące warstwy produktów odsłaniają coraz to nowe powierzchnie metalu, które następnie ulegają korozji.

KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA

Korozja elektrochemiczna przebiega w zupełnie innych warunkach niż korozja chemiczna. Powstaje ona wówczas, gdy w elektrolicie występuje różnica potencjałów między różnymi obszarami metalu lub stopu, np. tlenki na żelazie.

Przyczyną powstawania różnicy potencjałów jest niejednorodność chemiczna lub fizyczna na powierzchni metalu lub stopu, spowodowana występowaniem w metalu obcych wtrąceń, niejednorodność składu chemicznego w poszczególnych kryształach, odkształceń trwałych oraz naprężeń.

Zanurzenie dowolnego metalu w wodnym roztworze powoduje natychmiastowe przechodzenie do roztworu dodatnich jonów metalu, czyli kationów. Przejście kationów do roztworu powoduje naładowanie metalu ładunkami ujemnymi. Po pewnym czasie na granicy metalu i cieczy ustala się w określonych warunkach potencjał elektrochemiczny, którego wartość jest dla różnych metali różna.

Tablica 1

Szereg napięciowy metali

Pierwiastek	Potencjał elektrodowy	Pierwiastek	Potencjał elektrodowy
Lit	-2,959	Nikiel	-0,23
Wapń	-2,924	Cyna	-0,14
Potas	-2,763	Ołów	-0,13
Sód	-2,714	Żelazo (Fe ³⁺)	-0,045
Magnez	-2,37	Wodór	-0,000
Glin	-1,69	Miedź (Cu ²⁺)	+0,337
Cynk	-0,761	Miedź (Cu ⁺)	+0,522
Chrom (Cr ²⁺)	-0,71	Srebro	+0,797
Chrom (Cr ³⁺)	-0,50	Rtęć	+0,798
Żelazo (Fe ²⁺)	-0,44	Platyna	+1,20
Kadm	-0,42	Złoto	+1,50

Potencjały elektrochemiczne różnych metali względem elektrody wodorowej¹⁾ zmierzone w wodnym roztworze soli tych metali zestawiono w tablicy 1. Uporządkowane według wzrastającej wartości potencjały elektrochemiczne tworzą szereg napięciowy metali, przy czym metale szlachetne mają względem elektrody wodorowej dodatni potencjał elektrochemiczny. Im mniej szlachetny jest metal, tym większą wartość ujemną przybiera jego potencjał elektrochemiczny, czyli więcej jonów tego metalu może przejść do roztworu.

Dwa różne metale o różnym potencjale elektrochemicznym zanurzone w elektrolicie tworzą ogniwo, w którym metal o mniejszym potencjale jest anodą, a metal o większym potencjale katodą. Elektrode anodową oznacza się znakiem (-), a katodową (+).

¹⁾ Elektroda wodorowa jest płytką platynową zanurzoną w elektrolicie o określonym stężeniu, omywaną podczas pomiaru strumieniem gazowego wodoru.

O odporność metali tworzących różnią się potęgą o niższym potęgą

Na rys. 78 anodą jest cynk ogniwa spowodowanego z anody jony a wobec zmniejszenia anody kationy W ten sposób zostanie rozpuszczony

W stopach tworzących wa galwanicznych mogą być połączone się składem chemicznym o różnym stanie i wykonane z różnych materiałów i inne.

Jako elektrody tej reakcji rozpuściły się tlenek siarki lub

Siła elektromotoryczna elektrod jest różna

Siła ta jest jego elektrodami zwane polaryzacją

Przebieg polaryzacji elektrolitu, stężenia Polaryzacja ogniwa nym, gdyż zmniejsza

Polaryzacja produktów korozji skutków polaryzacji powodują, nosząca jest w procesie przyspiesza zniszczenie

Niektóre metale na ich powierzchni żywa się pasywność

Do najłatwiej żelazo oraz tytan

O odporności metali na korozję elektrochemiczną decyduje położenie metali tworzących ogniwo lokalne w szeregu napięciowym. Im bardziej różnią się potencjały elektrochemiczne, tym silniej ulega korozji metal o niższym potencjale.

Na rys. 78 przedstawiono schemat ogniwa galwanicznego, w którym anodą jest cynk, a katodą miedź. Połączenie przewodnikiem obu elektrod ogniwa spowoduje przepływ prądu. Wydzielone z anody jony (kationy) będą wędrować do katody, a wobec zmniejszenia się liczby kationów w obszarze anody kationy będą się mogły z niej wydzielić. W ten sposób w miarę przepływu prądu anoda zostanie rozpuszczona w elektrolicie.

W stopach technicznych powstają również ogniwa galwaniczne. Elektrodamy takiego ogniwa mogą być połączone w sąsiedztwie kryształy różniące się składem chemicznym, granice ziarn, miejsca o różnym stanie naprężeń, miejsca połączenia części wykonanych z różnych materiałów, rysy, pęknięcia i inne.

Jako elektrolit działa najczęściej woda, w której rozpuściły się gazy, np. dwutlenek węgla, dwutlenek siarki lub inne.

Siła elektromotoryczna ogniwa utworzonego przez połączenie dwóch elektrod jest równa różnicy ich potencjałów elektrodowych

$$E = K_k - E_a$$

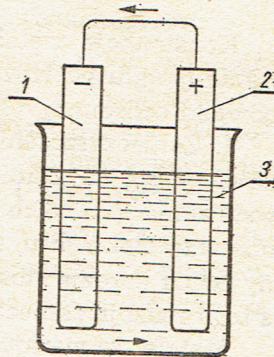
Siła ta jednak w miarę pracy ogniwa maleje, gdyż na powierzchniach jego elektrod zachodzą procesy przeciwstawiające się przepływowi prądu, zwane polaryzacją ogniwa.

Przebieg polaryzacji zależy od rodzaju materiału elektrody, składu elektrolitu, stężenia jonów wodorowych w elektrolicie oraz gęstości prądu. Polaryzacja ogniwa korozyjnych jest więc zjawiskiem pożytecznym, gdyż zmniejsza intensywność niszczonego procesu korozji.

Polaryzację ogniwa zmniejsza usuwanie wodoru z katody, strącanie produktów korozji oraz doprowadzenie tlenu do katody. Zmniejszenie skutków polaryzacji nazywa się depolaryzacją, a czynniki, które ją powodują, noszą nazwę depolaryzatorów. Depolaryzacja ogniwa jest w procesach korozyjnych zjawiskiem szkodliwym, gdyż przyspiesza zniszczenie konstrukcji.

Niektóre metale, w pewnych przypadkach, nie ulegają korozji, gdyż na ich powierzchni powstaje cienka warstwa tlenków. Metale takie nazywa się pasywnymi.

Do najłatwiej pasywujących się metali należą chrom, molibden, nikiel, żelazo oraz tytan.



Rys. 78. Ogniwo galwaniczne

1 — anoda cynkowa,
2 — katoda miedziana,
3 — elektrolit

Wprowadzenie do stopu metali łatwo się pasywujących w środowiskach utleniających powoduje pasywację stopu pod warunkiem, że dodatki stopowy nie utworzy odrębnej fazy, lecz wejdzie w skład roztworu stałego.

7.1. OCHRONA PRZED KOROZJĄ

Konstrukcję metalową można chronić przed korozją przez: 1) stosowanie metalu pozbawionego zanieczyszczeń, 2) nałożenie lub wytworzenie powłoki ochronnej.

1. Zanieczyszczenia rozpuszczające się w metalu podczas krzepnięcia osadzają się na granicy ziaren, stwarzając w ten sposób warunki do powstawania lokalnych ogniw galwanicznych w chwili pojawienia się w ich obszarze elektrolitu, np. wilgoci i inne. Z tego powodu należy dla ochrony przed korozją stosować metale oczyszczone w procesie metalurgicznym z tego rodzaju zanieczyszczeń.

Metale zawierające małe ilości zanieczyszczeń wykazują znacznie większą odporność przeciw korozji niż takie same metale zanieczyszczone w większym stopniu.

2. Wprowadzenie do metalu nieodpornego na korozję składników stopowych odpornych na korozję, tworzących ponadto z metalem roztwory stałe, zabezpiecza w znacznym stopniu stop przeciw niszczącemu działaniu ośrodka. Np. wprowadzenie do stali chromu i niklu w ilości 13÷25% przy odpowiednio małej zawartości węgla czyni ją bardziej odporną na korozję.

POWŁOKI OCHRONNE NAKŁADANE

Powłoki ochronne nakładane utrzymują się na powierzchni metalu siłami adhezji. Powłoki te dzielą się na metalowe (metaliczne) i niemetalowe (niemetaliczne).

Powłoki metalowe. Na powłoki metalowe o dużej odporności na korozję używa się niklu, chromu, miedzi, srebra, cyny, cynku, ołowiu, kadmu, aluminium, a czasem złota. Grubość powłoki ochronnej jest zwykle nieznaczna i wynosi — 0,005÷0,025 mm. Powłoka powinna dobrze przylegać do podłoża, nie łuszczyć się i być ścisła.

Powłoki ochronne nakłada się przez zanurzenie, natrysk, platerowanie oraz galwanicznie.

Zanurzenie w stopnionym metalu stosuje się zazwyczaj do pokrywania cyną, aluminium lub cynkiem blach żelaznych oraz cyną naczyń miedzianych lub mosiężnych.

Metalizacja natryskowa polega na natryskaniu ciekłego metalu pistoletem rozpylającym. Metoda ta ma obecnie duże zastosowanie

nie tylko do wy
zużytych części
tów niemetalow

Platerow
gorąco grubszej
na nią cienką b
muje się blache
Platerowanie n

Metody
warstwy metal
wierającym w
galwaniczną prz
dziowanie oraz

Warstwy och
tylko ochroną p
nego wyglądu i
dobrze polerowa

Często wyk
dla zwiększenia
pokrycie warstw
maszyn, narzędzi

W takim prz
przedmiotu upr

Powłoki nie
metal od agresy
nego, jak np. fi
nadto smoły i a
stosowanie do

POWŁOKI OCHRONNE

W przypadku
nionym ma cha
zki chemiczne li
Rozróżnia się

Powłoki met
raturze na zas
go. Przebieg pr
Najbardziej
kaloryzowa
nie (Sherardiza

nie tylko do wytwarzania powłok ochronnych, lecz również do regeneracji zużytych części maszyn lub do pokrywania warstwą metalową przedmiotów niemetalowych.

Platerowanie, czyli nawalcowanie, polega na walcowaniu na gorąco grubszej blachy z metalu mniej odpornego na korozję z nałożoną na nią cienką blachą metalu ochronnego. W wyniku platerowania otrzymuje się blachę pokrytą cienką, dobrze przylegającą warstwą ochronną. Platerowanie można przeprowadzić również po obu stronach blachy.

Metody galwaniczne polegają na elektrolitycznym nałożeniu warstwy metalu ochronnego na przedmiot zanurzony w elektrolicie zawierającym w odpowiednim stężeniu sole nakładanego metalu. Metodą galwaniczną przeprowadza się najczęściej niklowanie, chromowanie, miedziowanie oraz kadmowanie, cynowanie, cynkowanie i mosiądzowanie.

Warstwy ochronne nakładane galwanicznie zwykle mają na celu nie tylko ochronę przed korozją, lecz również nadanie przedmiotom estetycznego wyglądu i z tego powodu przedmioty przed nałożeniem warstwy są dobrze polerowane.

Często wykorzystuje się własności mechaniczne warstwy ochronnej dla zwiększenia odporności przedmiotów na ścieranie. W ten sposób przez pokrycie warstwą chromu można utwardzić narażone na ścieranie części maszyn, narzędzi i sprawdzianów.

W takim przypadku warstwę chromu nakłada się na powierzchnię przedmiotu uprzednio zahartowanego (tzw. chromowanie techniczne).

Powłoki niemetalowe. Powłoki niemetalowe oddzielają mechanicznie metal od agresywnego ośrodka. Stosuje się powłoki pochodzenia organicznego, jak np. farby, oleje, lakiery szybko schnące i lakiery piecowe, a ponadto smoły i asfalty oraz różnego rodzaju smary. Ostatnio znalazły zastosowanie do tego celu tworzywa sztuczne.

POWŁOKI OCHRONNE WYTWARZANE

W przypadku powłok wytwarzanych połączenie ich z materiałem chronionym ma charakter chemiczny, tzn. na granicy warstw powstają związki chemiczne lub roztwory.

Rozróżnia się wytwarzane powłoki metalowe i niemetalowe.

Powłoki metalowe. Metalowe powłoki uzyskuje się w wysokiej temperaturze na zasadzie dyfuzji metalu ochronnego w głąb metalu chronionego. Przebieg procesu podobny jest do nawęglania lub azotowania.

Najbardziej znane procesy to wprowadzanie do stali aluminium, czyli **kaloryzowanie**, wprowadzanie cynku, czyli **szherardyżowanie** (sherardyżowanie) oraz **nachromowywanie**.

Powłoki niemetalowe. Powłoki niemetalowe wytwarza się metodami chemicznymi lub elektrochemicznymi. Najbardziej rozpowszechnione są metody oksydowania i fosforowania stali.

Oksydowanie (czernienie) polega na wytwarzaniu na powierzchni stali warstwy czarnych tlenków żelaza. Proces oksydowania jest przeprowadzany w temperaturze około 130°C w specjalnych kąpielach. Głównym zastosowaniem procesu oksydowania jest czernienie broni i niektórych przyrządów.

Fosforanowanie polega na wytwarzaniu na powierzchni stali warstwy krystalicznych fosforanów żelaza, powstających w roztworze wodnym w temperaturze 100°C . Warstwa otrzymanych fosforanów ma budowę porowatą i zabarwienie szare. Wymaga nasycenia olejem lub odpowiednim lakierem — najlepiej piecowym — w celu impregnowania warstwy ochronnej. Warstwy fosforanowe są znacznie odporniejsze na korozyjne działanie ośrodka niż powłoki oksydowane.

Na stopach aluminium wytwarza się warstwy tlenkowe przez zanurzenie przedmiotów w roztworze kwasu chromowego. Powstająca na powierzchni ścisła warstwa tlenków o zabarwieniu jasnożółtym chroni dobrze metal przed korozją.

Stopy magnezu zabezpiecza się przed korozją przez zanurzenie ich w roztworze dwuchromianu sodu i kwasu solnego.

Bardzo dobrą metodą stosowaną w celu wytworzenia powłok ochronnych na aluminium i jego stopach jest tzw. eloksalacja, czyli anodowe utlenianie. W procesie eloksalacji przedmiot podlegający utlenianiu stanowi anodę. Elektrolitem jest najczęściej kwas siarkowy. Temperatura elektrolitu wynosi $10\div 25^{\circ}\text{C}$, napięcie $8\div 30\text{ V}$, a gęstość prądu $0,5\div 3\text{ A na dm}^2$. Grubość wytworzonej galwanicznie warstwy tlenków aluminium zależy od czasu. Najgrubsze wytwarzane w ten sposób warstwy nie przekraczają 40 mikrometrów.

W zależności od warunków procesu można uzyskać nieporowate lub porowate warstwy tlenków. Zazwyczaj warstwy porowate podlegają malowaniu lub lakierowaniu.

8. STOPY

8.1. STOPY

Produkcja
cesie hutnic
rówkę na
węgla w tak
stycznej. Ma
się go na odle
przetopiona
a następnie

Dla uzysk
procesom św
domieszek w
stopu zwane
stycznymi.

ZELIWA

Dobre w
produkcji sp
myśle. Do w
nych dziedzi
porność na s
i inne. Główn
w żeliwie zn
z procesu h
wprowadza
specjalnych
niklu i miedzi

Węgiel m
nie związany
cementy