Korozja i ochrona przed korozją

Urszula Lelek-Borkowska
Maria Starowicz
Dominika Święch

Pod redakcją:
Urszula Lelek-Borkowska

Kraków 2025

4.0

Tytuł:Korozja i ochrona przed korozją
Autorzy: Urszula Lelek-Borkowska, Maria Starowicz, Dominika Święch (AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa)
Recenzenci:Lidia Adamczyk (Politechnika Częstochowska), Juliusz Orlikowski (Politechnika Gdańska)
Data publikacji:01.10.2024
ISBN: 978-83-963036-9-1

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Publikacja udostępniona jest na licencji Creative Commons Uznanie Autorstwa - Na tych samych warunkach 4.0.
Pewne prawa zastrzeżone na rzecz autorów i Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Zezwala się na dowolne wykorzystanie publikacji pod warunkiem wskazania autorów i Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, podania linku do publikacji oraz informacji o licencji wraz z linkiem https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.pl.

Rozpowszechnianie tego podręcznika w całości lub jego fragmentu w formie cyfrowej (m.in. w postaci PDFa lub HTML) i/lub drukowanej wymaga oznaczenia: Wersja oryginalna e-podręcznika dostępna na stronie: https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/1893

Spis treści

0.1. Wstęp . . . 2

1 Korozja - zagadnienia podstawowe **5**
1.1. Zagrożenia i koszty związane z korozją . . . 5
1.2. Definicja, pojęcia podstawowe . . . 7
1.3. Jednostki korozji . . . 9

2 Termodynamiczne podstawy procesów korozyjnych **13**
2.1. Entalpia swobodna, potencjał równowagowy . . . 13
2.2. Potencjał elektrochemiczny . . . 15
2.3. Diagramy Pourbaix . . . 16
2.4. Warstwa podwójna – granica elektrolit-metal . . . 19
2.5. Mechanizmy korozji . . . 21
2.6. Zjawisko pasywacji . . . 24

3 Czynniki decydujące o powstaniu różnicy potencjałów **27**
3.1. Korozja galwaniczna . . . 27
3.2. Korozja selektywna . . . 29
3.3. Korozja naprężeniowa, pękanie korozyjne . . . 33
3.4. Korozja stężeniowa . . . 37
3.5. Prądy błądzące . . . 38

4 Środowiska korozyjne **41**
4.1. Korozja atmosferyczna . . . 41
4.2. Korozja w wodzie słodkiej . . . 43
4.3. Korozja w wodzie morskiej . . . 44
4.4. Korozja w glebie . . . 46
4.5. Korozja w betonie . . . 48
4.6. Korozja mikrobiologiczna . . . 52
4.7. Korozja wysokotemperaturowa . . . 55

5 Korozja materiałów niemetalicznych **59**
5.1. Korozja betonu . . . 59
5.2. Korozja polimerów . . . 61

6 Zniszczenia korozyjne **65**
6.1. Rodzaje zniszczeń korozyjnych . . . 65
6.2. Korozja ogólna . . . 66
6.3. Korozja lokalna . . . 69
6.4. Korozja wżerowa . . . 70
6.5. Korozja międzykrystaliczna . . . 74

6.6. Pękanie korozyjne . . . 76
6.7. Kruchość wodorowa . . . 78
6.8. Korozja szczelinowa . . . 81
6.9. Korozja cierna . . . 84
6.10. Korozja zmęczeniowa . . . 86
6.11. Korozja kawitacyjna – korozja-erozja . . . 87

7 Ochrona przed korozją 91
7.1. Ochrona przed korozją . . . 91
7.2. Projektowanie . . . 92
7.3. Dobór materiałów . . . 95
7.4. Modyfikacja środowiska . . . 99
7.5. Inhibitory korozji . . . 102
7.6. Zmiana potencjału - ochrona anodowa . . . 105
7.7. Zmiana potencjału - ochrona katodowa . . . 108
7.8. Powłoki ochronne metaliczne . . . 112
7.9. Powłoki ochronne nieorganiczne . . . 116
7.10. Powłoki ochronne organiczne . . . 126

8 Metody określania podatności materiałów na korozję oraz wyznaczania wskaźników korozji 135
8.1. Metody laboratoryjne i przemysłowe . . . 135
8.2. Metoda grawimetryczna - ubytku masy . . . 136
8.3. Korozymetria rezystancyjna . . . 138
8.4. Pomiar potencjału korozyjnego . . . 141
8.5. Pomiar oporu polaryzacyjnego . . . 142
8.6. Woltamperometria cykliczna . . . 146
8.7. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna . . . 150
8.8. Metoda radiograficzna . . . 154
8.9. Metoda ultradźwiękowa . . . 155
8.10. Metoda pomiaru pola magnetycznego . . . 157

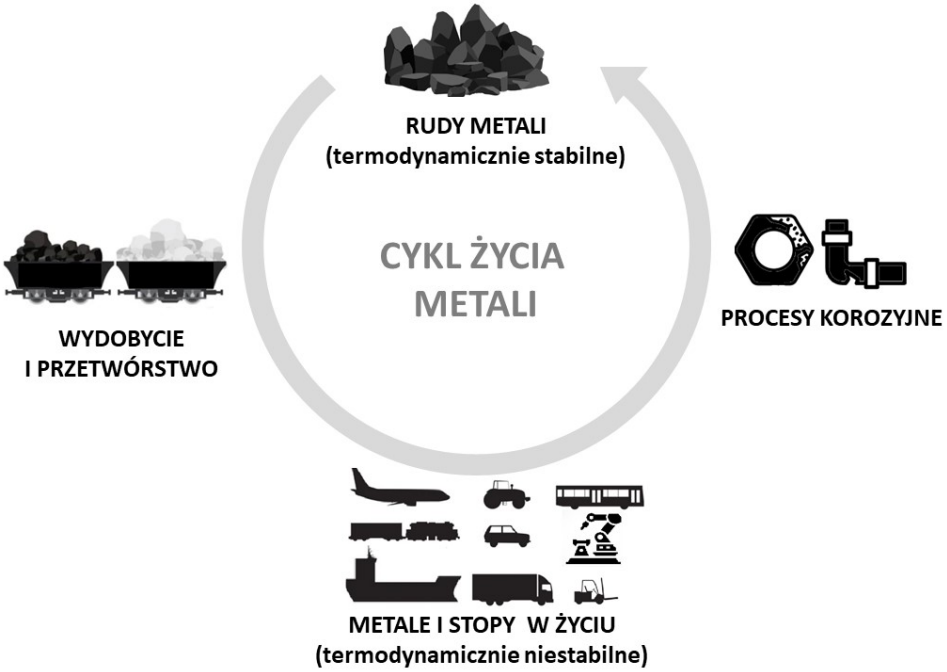
9 Zarządzanie korozją 159
9.1. Metody monitorowania korozji . . . 159
9.2. Sposoby zarządzania ryzykiem korozyjnym . . . 162

0.1. Wstęp

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

Inżynier w swojej codziennej pracy styka się z różnego typu materiałami, takimi jak: metale, polimery, ceramika i kompozyty. Zarówno na etapie projektowania urządzeń, elementów konstrukcji i maszyn oraz instalacji z takich materiałów, produkcji, a także podczas eksploatacji powinien brać pod uwagę ich właściwości (Rys. 1). Korozja to opis szeregu niekorzystnych procesów, które powodują uszkodzenia, zniszczenia, czy utrudniają eksploatację produktów myśli inżynierskiej. Znajomość zagadnień korozyjnych jest niezbędna na każdym etapie pracy inżyniera. Podczas projektowania urządzenia należy wziąć pod uwagę jego przyszłe zastosowanie, oczekiwany czas eksploatacji oraz zagrożenia związane z degradacją materiałów spowodowane zjawiskami korozyjnymi. Dobór materiałów jest niezwykle istotny dla trwałości i awaryjności projektowanych urządzeń. Praca zaprojektowanego urządzenia może zostać zaburzona przez efekty procesów korozyjnych, procesy te mogą nawet doprowadzić do awarii i uszkodzenia projektowanych maszyn i instalacji, spowodować ogromne straty finansowe, czy nawet doprowadzić do wypadków z udziałem ludzi. Opłacalność ekonomiczna działań przedsiębiorstw zatrudniających inżynierów wymaga, aby jak najrzadziej

dochodziło do awarii, a zużycie materiałów można było przewidzieć i zaplanować wymianę części, czy całości instalacji w wybranym terminie przy jak najmniejszych kosztach ekonomicznych. To właśnie takim zagadnieniom poświęcony jest ten e-podręcznik. Książka ma zapoznać przyszłych inżynierów ze zjawiskiem korozji, pomóc przewidzieć właściwości materiałów i zminimalizować zagrożenia związane z nieuniknionymi procesami degradacji materiałów.



Rysunek 1: Cykl życia metali.

Rozdział 1

Korozja - zagadnienia podstawowe

1.1. Zagrożenia i koszty związane z korozją

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

Korozja (1) stanowi poważne zagrożenie dla wielu branż przemysłowych, materiałów, konstrukcji, infrastruktury przemysłowej użytkowanej przez społeczeństwo oraz środowiska.

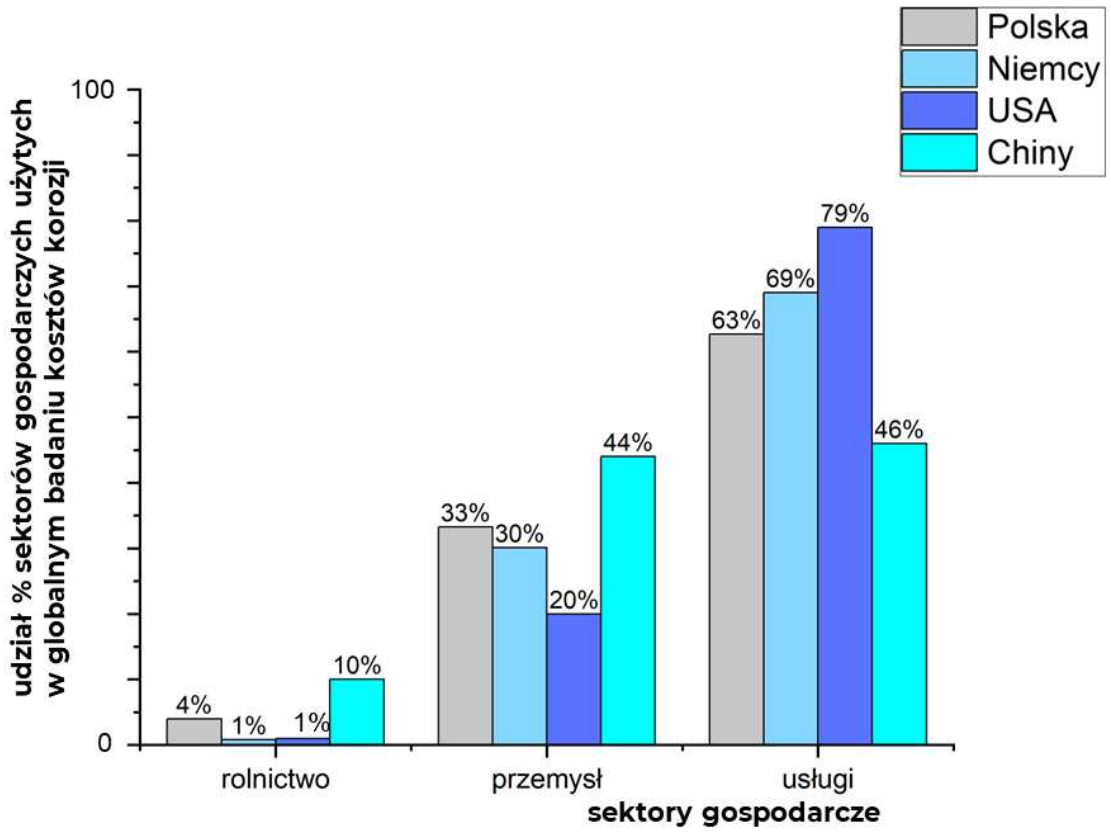
Korozja prowadzi do degradacji materiałów, co przyczynia się do krótszego czasu ich eksploatacji oraz wymiany na nowe elementy. Koszty związane z naprawą, konserwacją czy wymianą skorodowanych elementów generują duże straty finansowe [1], [2].

Straty finansowe związane z korozją szacuje się na poziomie 2,5 biliona USD, co stanowi $3,4\%$ światowego Produktu Narodowego Brutto (PKB) (dane z 2013 roku, na podstawie raportu z 2016 roku [3]) [1], [4]. W Polsce straty wynoszące około 3% PKB to około 100 miliardów złotych rocznie [2].

Koszty związane z korozją można podzielić na:

- koszty bezpośrednie, np. wymiana skorodowanych instalacji przemysłowych, skorodowanych materiałów,
- koszty pośrednie, np. koszty naprawy skorodowanych instalacji, straty związane z przestojami w produkcji.

Straty związane z korozją zazwyczaj nie uwzględniają indywidualnych konsekwencji dla bezpieczeństwa czy środowiska. Ze względu na nieuchronne wypadki, incydenty, przestoje (awarie) itp., wiele branż zdało sobie sprawę, że brak zarządzania korozją może być bardzo kosztowny i że dzięki odpowiedniemu zarządzaniu korozją można osiągnąć znaczące oszczędności. Aby osiągnąć pełny zakres tych oszczędności, wdrożenie systemu zarządzania korozją to ważny cel do realizacji [4], [2], [1]. Rys. 2 przedstawia udział procentowy sektorów gospodarczych: rolnictwa, przemysłu oraz usług użytych w globalnym badaniu kosztów korozji na świecie.



Rysunek 2: Udział procentowy sektorów gospodarczych użytych w globalnym badaniu kosztów korozji - oprac. na podstawie raportu [3].

Znaczenie tego procesu odzwierciedla działalność wielu organizacji międzynarodowych oraz krajowych, których celem jest promowanie świadomości dotyczącej skutków korozji oraz opracowywanie i wdrażanie najlepszych praktyk w zakresie kontroli i zapobiegania korozji, aby chronić infrastrukturę, środowisko naturalne. Na świecie działa wiele organizacji, które zajmują się tą tematyką, m.in.:

- World Corrosion Organization (WCO);
- European Federation of Corrosion (EFC);
- Association for Materials Protection and Performance (AMPP).

W Polsce działa od 1991 roku Polskie Stowarzyszenie Korozyjne.

INFORMACJA DODATKOWA

Informacja dodatkowa 1: Światowa Organizacja Korozji

Na świecie od 2007 roku działa Światowa Organizacja Korozji (World Corrosion Organization - WCO), jest to organizacja charytatywna z siedzibą w Nowym Jorku w Stanach Zjednoczonych.

W skład organizacji wchodzą grupy z różnych stron świata i dzielą się na dwie kategorie, członków ogólnych, w skład których wchodzą organizacje krajowe non-profit oraz członków afiliowanych, czyli organizacje rządowe, przedsiębiorstwa przemysłowe lub inne organizacje. Członkowie WCO

zobowiązani są do przestrzegania kodeksu, w celu zapewnienia najwyższego poziomu kontroli i zapobiegania korozji, aby uniknąć szkodzenia ludzkości, ekologii i gospodarki przez skutki korozji. Misją WCO jest promowanie edukacji, najlepszych praktyk w zakresie kontrolowania korozji dla dobra społeczno-ekonomicznego społeczeństwa, ponad to ochrony zasobów oraz ochrony środowiska naturalnego. Główne cele WCO to:

1. Podniesienie świadomości publicznej na temat korozji i kontroli korozji poprzez ustanowienie Międzynarodowego Dnia Świadomości Korozyjnej, podobnego do Dnia Ziemi, aby zwiększyć świadomość społeczną na temat korozji i jej kontrolowania. **Dzień Świadomości Korozyjnej to 24 kwietnia**.
2. Identyfikacja najlepszych praktyk międzynarodowych w zarządzaniu korozją, które powinny być stosowane na całym świecie.
3. Ułatwianie dostępu do ekspertyzy w zakresie kontroli korozji dla rządów, przemysłu i społeczności, współpraca z Międzynarodową Radą ds. Korozji w celu udostępnienia tych informacji, zwłaszcza dla krajów rozwijających się.
4. Normalizacja i harmonizacja światowych standardów związanych z korozją.

Informacje dotyczące WCO znajdują się na oficjalnej stronie WCO.

Działania mające na celu ograniczenie kosztów oraz strat związanych z korozją [5], [1], [6]:

- stosowanie technologii i materiałów antykorozyjnych,
- kształcenie w zakresie zwiększonej świadomości dotyczącej korozji i jej skutków, organizowanie kursów, szkoleń,
- monitorowanie korozji i stosowanie zabezpieczeń,
- zwiększenie środków finansowych na walkę z korozją, uwzględnienie ich w krajowych budżetach.

1.2. Definicja, pojęcia podstawowe

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

DEFINICJA

Definicja 1: Korozja

(łac. *corrosio* – zżeranie) to proces stopniowego niszczenia materiału, który zachodzi w wyniku jego oddziaływania z otaczającym go otoczeniem [7].
Korozji ulegają m.in. [8], [9], [10]:

- materiały metaliczne (metale, stopy metali),
- materiały ceramiczne,
- materiały polimerowe,
- materiały budowlane (np. beton, żelbet),
- drewno,
- szkło.

DEFINICJA

Definicja 2: Anoda

elektroda, na której zachodzi reakcja utleniania (proces oddawania elektronów).

DEFINICJA

Definicja 3: Katoda

elektroda, na której zachodzi reakcja redukcji (proces dostarczania przez elektrodę elektronów substancjom redukowanym).

DEFINICJA

Definicja 4: Depolaryzacja wodorowa

Depolaryzacja wodorowa to proces, w którym jony wodorowe (H^+) ulegają redukcji do postaci gazowego wodoru (H_2). Reakcja ta może być opisana następującym równaniem chemicznym:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{1.1}$$

Reakcja ta przebiega łatwo w środowiskach kwaśnych, gdzie stężenie jonów wodorowych jest wysokie. W środowiskach obojętnych i alkalicznych proces ten zachodzi znacznie wolniej ze względu na niższe stężenie jonów wodorowych.

DEFINICJA

Definicja 5: Depolaryzacja tlenowa

Depolaryzacja tlenowa to proces, w którym tlen ulega redukcji do wody w obecności elektronów. Reakcja ta jest istotna w procesach elektrochemicznych, takich jak korozja metali i reakcje w ogniwach paliwowych. Depolaryzacja tlenowa może być opisana następującym równaniem chemicznym:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{1.2}$$

W środowisku alkalicznym reakcja ta przebiega według równania:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \tag{1.3}$$

Reakcja ta zachodzi łatwo w środowiskach tlenowych, gdzie dostępność tlenu jest wysoka. Jest kluczowym procesem w wielu ogniwach elektrochemicznych i może przyczyniać się do korozji metali w

obecności wody i tlenu.

DEFINICJA

Definicja 6: Elektrolit

Elektrolity to związki chemiczne, które tworzą jony podczas rozpuszczania w wodzie lub w niektórych innych rozpuszczalnikach [11]. Roztwory powstałe w ten sposób przewodzą prąd elektryczny. Mocne elektrolity całkowicie dysocjują na jony, a stopień dysocjacji ich roztworów o stężeniu 0,1 M jest bliski lub równy 1,0. W kontekście korozji elektrolity odgrywają kluczową rolę, ponieważ umożliwiają przepływ jonów pomiędzy anodą a katodą, co prowadzi do degradacji materiałów metalicznych.

Przykłady reakcji dysocjacji elektrolitów w roztworach wodnych:

- Kwas: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$
- Zasada: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
- Sól: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

W procesach korozyjnych elektrolity, takie jak roztwory soli, kwasów i zasad, mogą przyspieszać korozję metali, tworząc środowisko sprzyjające przepływowi prądu elektrycznego i tym samym przyczyniając się do degradacji metalu.

DEFINICJA

Definicja 7: Korozja elektrochemiczna

zob. Mechanizmy korozji

DEFINICJA

Definicja 8: Korozja chemiczna

zob. Mechanizmy korozji

DEFINICJA

Definicja 9: Ogniwa elektrochemiczne

1.3. Jednostki korozji

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

DEFINICJA

Definicja 10: Jednostki korozji

Szybkość korozji badanego materiału wyrażana jest za pomocą jednostek korozji. Jednostki korozji mogą być różne w zależności od zastosowanej metody pomiarowej (metody grawimetryczne, elektrochemiczne).

Wybór odpowiedniej jednostki zależy od rodzaju badań, badanego materiału oraz wymagań dotyczących dokładności i precyzji pomiarów. Normy i standardy (np. ASTM) mogą zawierać wytyczne dotyczące używanych jednostek oraz metod pomiarowych w ocenie korozji [12], [13].

Jednostki szybkości korozji wyznaczane z pomiarów grawimetrycznych

W celu wyznaczenia szybkości korozji stosuje się metodę oceny strat masy próbek. Na podstawie tej metody można wyznaczyć masową szybkość korozji, V_c, $[\frac{g}{m^2 \cdot doba}]$; $[\frac{kg}{m^2 \cdot s}]$; $[\frac{mg}{cm^2 \cdot h}]$; $[\frac{mg}{dm^2 \cdot doba}]$.

DEFINICJA

Definicja 11: Masowa szybkość korozji, V_c

określa szybkość ubytku masy próbki metalu do jednostki powierzchni materiału i czasu (np. doby).

Masową szybkość korozji można obliczyć z następującego wzoru:

$$V_c = \frac{\Delta m}{s \cdot t} \tag{1.4}$$

gdzie:

- V_c - masowa szybkość korozji $[\frac{g}{m^2 \cdot doba}]$,
- Δm - różnica masy próbki przed i po ekspozycji na środowisko korozyjne [g],
- s - pole powierzchni badanej próbki $[m^2]$,
- t - czas trwania próby korozyjnej [doba].

UWAGA

Uwaga 1: Szybkość przeciętnego zużycia przekroju próbki, V_p

Masowa szybkość korozji może zostać wyrażona w postaci szybkości przeciętnego zużycia przekroju, która określa zmniejszenie wymiaru przekroju materiału o 1 mm w ciągu roku.

Szybkość przeciętnego zużycia przekroju próbki V_p można obliczyć z następującego wzoru:

$$V_p = \frac{V_c \cdot 365}{1000 \cdot d} \tag{1.5}$$

- V_p - szybkość przeciętnego zużycia przekroju [$\frac{mm}{rok}$],
- ρ - gęstość metalu [$\frac{g}{cm^3}$].

Jednostki szybkości korozji wyznaczane z pomiarów elektrochemicznych

Szybkość korozji wyznaczoną z pomiarów elektrochemicznych można wyrazić w jednostkach gęstości prądu [A/cm^2]. Zgodnie z II prawem Faradaya, ubytek masy metalu M roztworzonego, przeliczając na jednostkę jego powierzchni, związany jest z gęstością prądu poniższą zależnością [14], [8]:

$$\frac{\Delta m}{s} = \frac{M}{nF} \cdot i \cdot t \tag{1.6}$$

gdzie:

- Δm - różnica masy próbki przed i po ekspozycji na środowisko korozyjne [g],
- s - pole powierzchni badanego metalu [cm^2],
- M - masa molowa korodującego metalu [$\frac{g}{mol}$],
- n - liczba moli elektronów oddanych w procesie roztworzenia 1 mola metalu,
- F - stała Faradaya (F = 96500 [C/mol], [As/mol]),
- i - gęstość prądu [A/cm^2],
- t - czas trwania próby korozyjnej [s].

Rozdział 2

Termodynamiczne podstawy procesów korozyjnych

2.1. Entalpia swobodna, potencjał równowagowy

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

DEFINICJA

Definicja 12: Entalpia swobodna, G

inaczej określana jako energia swobodna Gibbsa, funkcja Gibbsa. Jest to funkcja termodynamiczna (potencjał termodynamiczny) za pomocą, której (którego) można opisać stan określonego układu termodynamicznego. Pozwala na określenie, czy reakcja chemiczna może przebiegać samorzutnie. Entalpia swobodna wskazuje na tendencję metalu do korozji, ale nie mierzy szybkości procesu korozji [15].

Zależność pomiędzy entalpią swobodną, stałą równowagi chemicznej przedstawia poniższe równanie:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \tag{2.1}$$

gdzie:

- ΔG - zmiana entalpii swobodnej [J/mol],
- ΔG^0 - zmiana entalpii swobodnej wyznaczona w warunkach standardowych (temperatura w skali Kelvina, T = 298 [K], ciśnienie, p = 1000 [Pa]) [J/mol],
- R - stała gazowa, 8,31 [$\frac{J}{mol*K}$],
- ln K - logarytm naturalny ze stałej równowagi.

Jakie informacje daje nam to równanie?

1. Wartość ΔG pozwala określić czy reakcja będzie zachodzić samorzutnie czy substraty nie zareagują ze sobą.
2. W przypadku gdy zmiana standardowej entalpii swobodnej ΔG jest mniejsza od zera (jest ujemna) dla określonej reakcji chemicznej oznacza to, że reakcja może przebiegać samorzutnie.

3. Im wyższa wartość zmian standardowej entalpii swobodnej dla określonej reakcji chemicznej tym trudniej ta reakcja zachodzi, nie jest procesem samorzutnym.
4. Gdy zmiana entalpii swobodnej jest równa 0, czyli $\Delta G = 0$, układ jest w stanie równowagi chemicznej i wtedy standardowa entalpia swobodna wynosi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \tag{2.2}$$

Entalpia swobodna reakcji chemicznej może wskazywać na skłonność metalu do korozji, ale nie mierzy się za jej pomocą szybkości reakcji korozji. Entalpia swobodna nie dostarcza informacji o kinetyce reakcji korozji.

Zmianę standardowej entalpii swobodnej można przedstawić w zależności z innymi funkcjami stanu (standardową entalpią, ΔH^0 oraz standardową entropią, ΔS^0 w postaci równania Gibbsa-Helmholtza:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{2.3}$$

Podstawienie wartości liczbowych ΔH^0 oraz ΔS^0 do równania Gibbsa-Helmholtza pozwala obliczyć ΔG^0 co pozwala oszacować termodynamicznie, czy proces korozji będzie samorzutny w standardowych warunkach. Na przebieg reakcji korozji wpływa wiele innych czynników, takich jak czynniki kinetyczne (np. warstwa pasywna) oraz środowiskowe (obecność elektrolitów, pH, temperatura, wilgotność i inne) [16].

DEFINICJA

Definicja 13: Potencjał równowagowy (odwracalny)

to określony potencjał elektrochemiczny metalu zanurzonego w roztworze elektrolitu, który zawiera jony tego metalu.

Potencjał równowagowy zależy od: - temperatury, T - stężenia (aktywności) utlenionych [utl], (a_{utl}) i zredukowanych [red], (a_{red}) form jonów tego metalu w roztworze.

Równanie Nernsta opisuje potencjał równowagowy metalu (elektrody):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{[utl]}{[red]} \tag{2.4}$$

gdzie:

- E^0 - potencjał standardowy metalu [V],
- R - stała gazowa, 8,31 $\frac{J}{mol*K}$,
- T- temperatura w skali Kelwina $[K]$,
- n - liczba elektronów wymienionych w reakcji elektrochemicznej,
- F - stała Faraday'a, (F = 96500 $[C/mol]$),
- $[utl]$ - stężenie formy utlenionej [mol/dm^{-3}],
- $[red]$ - stężenie formy zredukowanej [mol/dm^{-3}].

Dla rozcieńczonych roztworów elektrolitów stosuje się stężenie formy utlenionej i zredukowanej. Potencjały odwracalne równowagowe dla różnych metali zostały uszeregowane w kierunku, od metalu, który posiada najmniejszą wartość potencjału równowagowego do metalu, który posiada największą wartość potencjału równowagowego. Położenie metalu w szeregu elektrochemicznym (szeregu galwanicznym) (zob. Szereg

elektrochemiczny metali) daje informacje dotyczącą jego odporności na korozję, aktywności chemicznej. Metale, które mają ujemne wartości standardowych potencjałów elektrochemicznych łatwo się utleniają i szybko ulegają korozji.

Równanie Nernsta pozwala na obliczenie potencjału elektrody w zależności od temperatury oraz stężeń (aktywności) form utlenionych i zredukowanych. Jest to istotne dla zrozumienia warunków, w których metal będzie korodował.

Zmianę standardowej entalpii swobodnej dla reakcji elektrochemicznej można powiązać z potencjałem równowagowym poprzez równanie Gibbsa-Helmholtza [15]:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \tag{2.5}$$

gdzie:

- E^0 - potencjał standardowy metalu [V],
- n - liczba elektronów wymienionych w reakcji elektrochemicznej,
- F - stała Faraday'a, (F = 96500 $[C/mol]$).

2.2. Potencjał elektrochemiczny

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

DEFINICJA

Definicja 14: Potencjał elektrochemiczny, μ

Cząstkowa entalpia swobodna (energia swobodna Gibbsa) substancji (cząsteczek lub atomów) w określonej fazie posiadających ładunek elektryczny [17].

Potencjał elektrochemiczny jest sumą dwóch składowych: potencjału chemicznego (μ_{chem}) i potencjału elektrycznego (ϕ). Potencjał chemiczny (μ_{chem}) opisuje energię swobodną przypadającą na jednostkę substancji bez uwzględnienia jej ładunku. Potencjał elektryczny (ϕ) jest związany z ładunkiem elektrycznym substancji i jej położeniem w polu elektrycznym. Potencjał elektrochemiczny jest wyrażany za pomocą jednostki [J/mol] (pomimo, że w nazwie jest słowo potencjał). Równanie opisuje potencjał elektrochemiczny:

$$\mu = \mu_{\text{chem}} + zF\phi \tag{2.6}$$

gdzie:

- μ - potencjał elektrochemiczny [J/mol],
- μ_{chem} - potencjał chemiczny [J/mol],
- z - liczba ładunków elektrycznych na jednostkę substancji (ładunek jonowy),
- F - stała Faradaya (F = 96485 [C/mol]),
- ϕ - potencjał elektryczny [V].

Potencjał elektrochemiczny jest miarą energii swobodnej Gibbsa, która uwzględnia zarówno energię chemiczną, jak i energię związaną z ładunkiem elektrycznym cząsteczek lub atomów w danej fazie [18].

DEFINICJA

Definicja 15: Potencjał Galvaniego

Potencjał elektryczny wewnątrz fazy, definiowany jako praca potrzebna do przeniesienia jednostkowego ładunku z nieskończoności do wnętrza tej fazy, mierzący różnicę potencjałów elektrostatycznych [19].

DEFINICJA

Definicja 16: Różnica potencjałów Galvaniego

Różnica potencjałów elektrochemicznych, zwana również napięciem kontaktowym, to różnica potencjałów elektrycznych między dwoma różnymi fazami (materiałami), które stykają się ze sobą. Jest to wynik różnic w funkcjach pracy tych materiałów [20].

Różnica potencjałów elektrycznych między punktami w głębi dwóch faz. Jest mierzalna tylko wtedy, gdy obie fazy mają identyczny skład (np. dwa miedziane przewody). Jest to różnica wewnętrznych potencjałów elektrycznych w dwóch fazach.

$$\Delta\phi_{\text{Galv}} = \phi_1 - \phi_2 \tag{2.7}$$

gdzie:

- $\Delta\phi_{Galv}$ - różnica potencjałów Galvaniego,
- ϕ_1 - potencjał elektrochemiczny metalu 1,
- ϕ_2 - potencjał elektrochemiczny metalu 2.

2.3. Diagramy Pourbaix

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

DEFINICJA

Definicja 17: Diagramy Pourbaix

Diagramy Pourbaix przedstawiają zależność potencjału elektrochemicznego od wartości pH roztworu dla różnych układów metalicznych w określonych warunkach. Diagramy Pourbaix przedstawiają w sposób graficzny teoretyczne dane termodynamiczne, wyznaczone m.in. w oparciu o równanie Nernsta. Diagramy te pokazują obszary stabilności różnych form metalu, takich jak metaliczna forma, tlenki oraz jony w roztworze, co pozwala na ocenę warunków korozji, pasywacji oraz odporności na korozję [21], [22].

Podstawowe typy reakcji uwzględniane przy konstruowaniu diagramów Pourbaix

Przy konstruowaniu diagramów Pourbaix uwzględnia się następujące równowagowe reakcje chemiczne i elektrochemiczne zachodzące na powierzchni danego metalu w określonej temperaturze [21]:

1. **Reakcje zależne od potencjału**: Obejmują równowagę elektrochemiczną między metalem a jego jonami, które przechodzą do roztworu:

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^- \tag{2.8}$$

2. **Reakcje zależne od potencjału i pH**: Obejmują równowagę elektrochemiczną między metalem a jego tlenkiem:

$$\mathrm{MO}_{n/2} + n\mathrm{H}^+ + ne^- \rightleftharpoons M + \frac{n}{2}\mathrm{H_2O} \tag{2.9}$$

lub pomiędzy dwoma tlenkami o różnych stopniach utlenienia:

$$\mathrm{MO}_{n/2} + n\mathrm{H}^+ + ne^- \rightleftharpoons \mathrm{MO}_{(n-1)/2} + \frac{n}{2}\mathrm{H_2O} \tag{2.10}$$

3. **Reakcje zależne wyłącznie od pH**: Obejmują równowagę chemiczną w środowisku kwaśnym:

$$\mathrm{MO}_{n/2} + n\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons \mathrm{Mn}^{n+} + \frac{n}{2}\mathrm{H_2O} \tag{2.11}$$

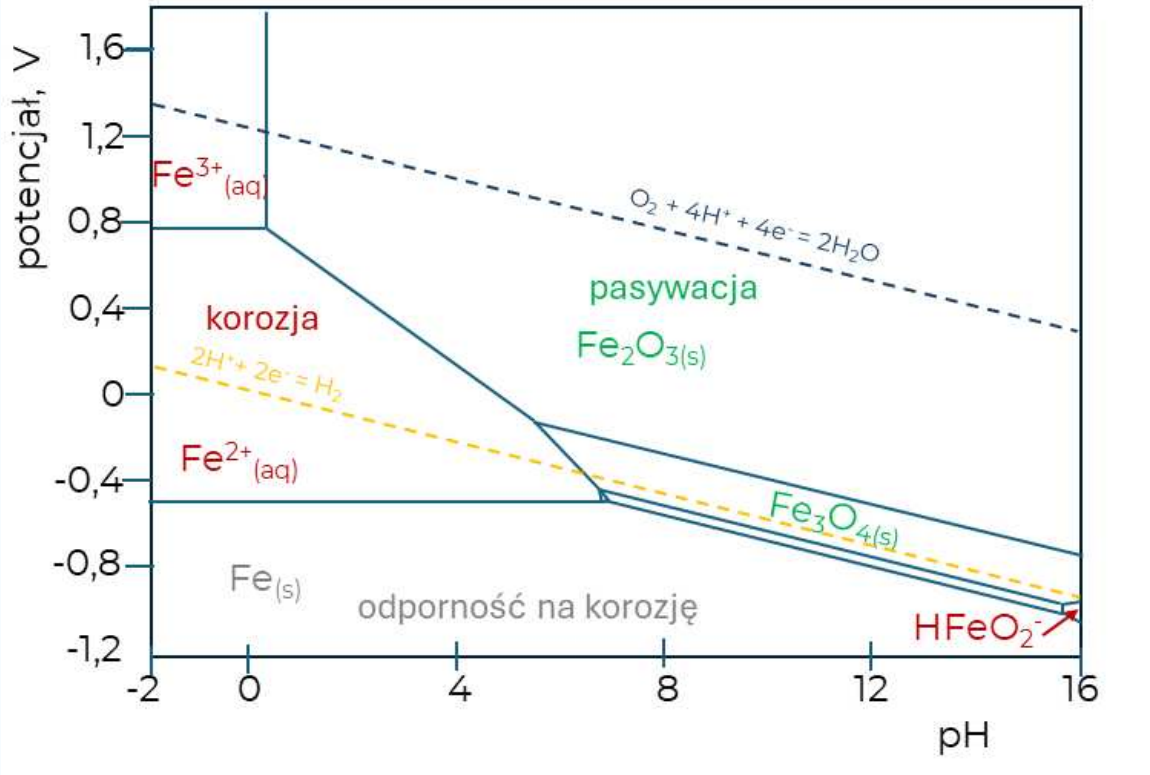
lub zasadowym pomiędzy tlenkiem a jego rozpuszczonymi jonami:

$$\mathrm{MO}_{n/2} + 2\mathrm{OH}^- \rightleftharpoons \mathrm{MO}^{2-}_{(n/2+1)} + \mathrm{H_2O} \tag{2.12}$$

PRZYKŁAD

Przykład 1: Diagram Pourbaix dla układu żelazo/woda

Przykładowy diagram Pourbaix dla układu żelazo/woda (stężenie rozpuszczonych jonów żelaza w roztworze wynosi 10^{-6}) przedstawiono na Rys. 3.



Rysunek 3: Diagram Pourbaix dla żelaza.

Budowa diagramów Pourbaix na przykładzie układu żelazo/woda

Na osi X przedstawia się pH roztworu, na osi Y potencjał elektrochemiczny. Linie na diagramie wyznaczają granice między różnymi stanami termodynamicznymi metalu (korozję, pasywację, odporność na korozję). Na diagramie Pourbaix dla układu żelazo/woda (temperatura 25°C i ciśnienie 1 atm) (Rys. 3) można wyróżnić:

- **obszar odporności na korozję**: przy ujemnych potencjałach, gdzie żelazo występuje w postaci $Fe_{(s)}$ i jest stabilne (występuje stabilność termodynamiczna), nie ulega korozji,
- **obszar korozji**: gdzie żelazo występuje w postaci uwodnionych jonów $Fe^{2+}_{(aq)}$ oraz $Fe^{3+}_{(aq)}$ i przechodzi do roztworu, w kwaśnych roztworach i przy wyższych potencjałach,
- **obszar pasywacji**: w którym tlenki żelaza, takie jak Fe_2O_3 i Fe_3O_4, są stabilne; nie oczekuje się rozwoju korozji żelaza w wodzie, a powierzchnia żelaza jest pokryta stałymi warstwami tlenkowymi,
- **obszar termodynamicznej stabilności wody**: znajduje się pomiędzy przerywaną pomarańczową i granatową linią.
  Pomarańczowa przerywana linia przedstawia równowagowy potencjał E_r dla elektrody wodorowej:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \tag{2.13}$$

$$E_r = -0,059\,\text{pH} \tag{2.14}$$

  Granatowa przerywana linia przedstawia równowagowy potencjał E_r dla elektrody tlenowej:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \tag{2.15}$$

$$E_r = 1,23 - 0,059\,\text{pH} \tag{2.16}$$

Zastosowanie diagramów Pourbaix

Diagramy Pourbaix są szeroko stosowane w badaniach korozyjnych. Na ich podstawie można m.in.:

- przewidywać kierunek reakcji i określać, w jakich warunkach potencjału i pH metal będzie korodować,
- dobierać odpowiednie środki ochronne, takie jak inhibitory i powłoki oraz optymalizować warunki pracy w celu ograniczenia korozji,
- oceniać i przewidywać skład chemiczny produktów korozji.

UWAGA

Uwaga 2: Ograniczenia w stosowaniu diagramów Pourbaix [23]

1. Na ich podstawie nie można przewidzieć szybkości reakcji, nie dają informacji o kinetyce procesów korozyjnych metali.
2. Pomijają wpływ zanieczyszczeń w warunkach rzeczywistych.
3. Nie uwzględniają wpływu pierwiastków stopowych w stopach, co może prowadzić do niepełnych lub niedokładnych prognoz dotyczących korozji. W literaturze pojawiają się prace dla układów dwu- lub wieloskładnikowych np. [24].

2.4. Warstwa podwójna – granica elektrolit-metal

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

Zjawiska międzyfazowe

Procesy fizyczne, chemiczne czy biologiczne przebiegają w układach wielofazowych. W tego typu układach duży wpływ na przebieg procesu ma powierzchnia międzyfazowa (granica faz). W obszarze granicznym faz dochodzi do samorzutnej zmiany rozkładu ładunków elektrycznych oraz zmiany ich właściwości. W miejscu zetknięcia się każdej z faz grupują się ładunki elektryczne o przeciwnych znakach.
Istnieje kilka przyczyn tworzenia się charakterystycznego rozkładu ładunków elektrycznych w postaci podwójnej warstwy powstającej na granicy faz [25], [26], [27], [28], [29]:

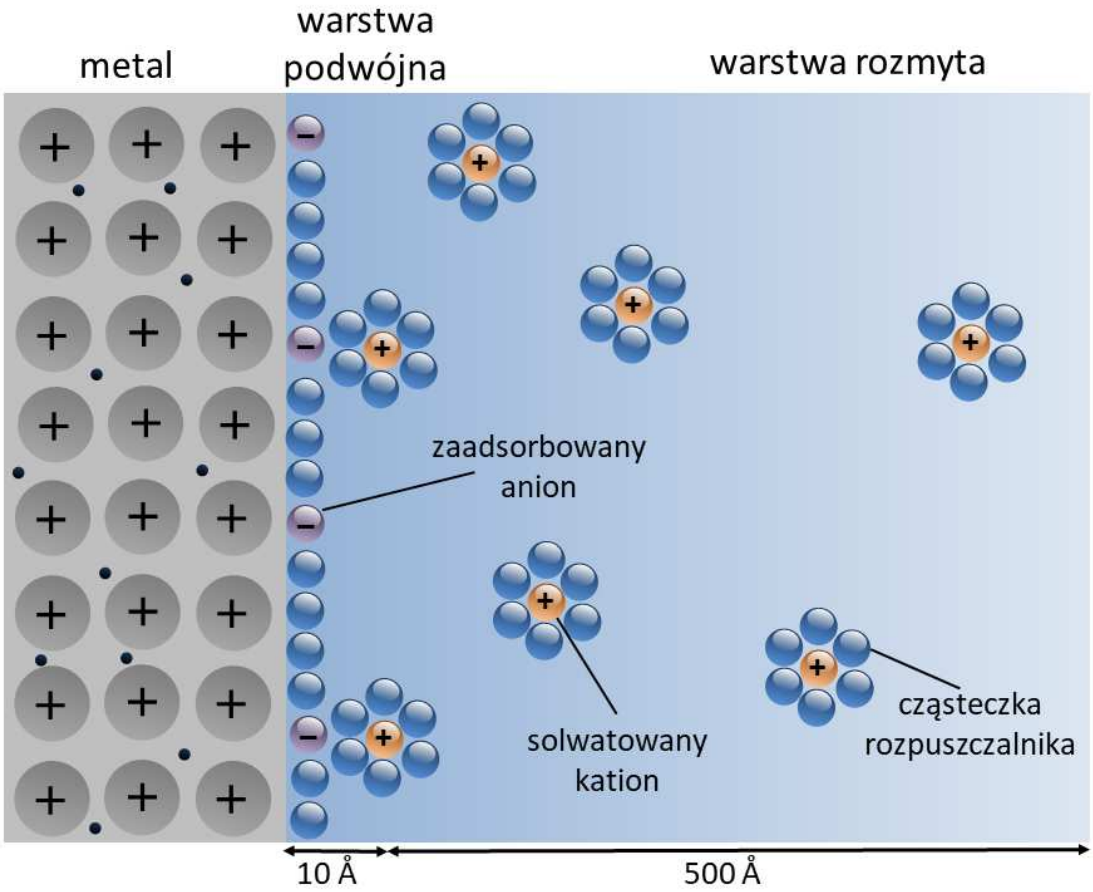
- niewymuszone (samorzutne) przechodzenie elektronów lub jonów jednej fazy do drugiej,
- selektywna adsorpcja jednego rodzaju jonów, która prowadzi do gromadzenia się ładunku, np. dodatniego, w pobliżu granicy faz,
- adsorpcja cząsteczek substancji rozpuszczonej lub polarnych cząsteczek rozpuszczalnika.

Budowa warstwy podwójnej

Po zanurzeniu elektrody w roztworze elektrolitu dochodzi do segregacji ładunków elektrycznych i powstania elektrycznej warstwy podwójnej. Elektroda metaliczna (metal, stop) w zależności od przyłożonego potencjału może być naładowana ujemnie lub dodatnio. Struktura warstwy podwójnej zmienia się w zależności od potencjału przyłożonego do elektrody metalicznej, co wpływa na orientację cząsteczek wody oraz zachowanie kationów i anionów.

- **Orientacja cząsteczek wody**: Cząsteczki wody, mające budowę dipolową, orientują się i adsorbują na powierzchni metalu w zależności od ładunku zgromadzonego na powierzchni elektrody.
- **Hydratacja kationów**: Kationy (jony o dodatnim ładunku) ulegają uwodnieniu (hydratacji), tworząc otoczki wodne.
- **Brak hydratacji anionów**: Aniony (jony o ładunku ujemnym) najczęściej nie ulegają hydratacji.

Schemat budowy warstwy podwójnej przedstawiono na Rys. 4.



Rysunek 4: Schemat przedstawiający model warstwy podwójnej. Oprac. własne na podstawie [30], [31].

Modele teoretyczne opisujące właściwości warstwy podwójnej

Wyróżnia się trzy modele teoretyczne, które opisują właściwości elektryczne warstwy podwójnej [30], [31], [6]:

1. **model Helmholtza** (najprostszy model) zakłada, że warstwa podwójna to kondensator, w którym dwie płaszczyzny, które są przeciwnie naładowane znajdują się w określonej odległości od siebie. Pole elektryczne, powstające w modelu elektrycznej warstwy podwójnej jest silne. W modelu zakłada się, że położenie jonów jest stałe, pominięty jest wpływ ruchu termicznego jonów. Model Helmholtza opisuje wewnętrzną warstwę.
2. **model Gouy-Chapmana** uwzględnia ruch termiczny jonów (stężenie kationów i anionów w obszarze międzyfazowym różni się od stężenia w głębi roztworu), w wyniku którego jony w warstwie rozpraszają się w roztworze, w pobliżu powierzchni metalu. Prowadzi do utworzenia warstwy dyfuzyjnej, zwanej również warstwą Gouy-Chapmana.
3. **model Sterna elektrycznej warstwy podwójnej** łączy cechy poprzednich modeli (Helmholtza

i Gouy-Chapmana) wprowadza podział na zawartą warstwę Helmhotlza i warswtę dyfuzyjną (Gouy-Chapmana). Jest modelem, który znaczniej dokładniej opisuję strukturę warstwy podwójnej, ale za jego pomocą nie można określić wpływu m.in. orientacji krystalograficznej, defektów powierzchniowych, czy adsorpcji anionów pojemności elektrycznej warstwy podwójnej.

2.5. Mechanizmy korozji

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

Podział korozji ze względu na mechanizm

1. Korozja elektrochemiczna (ang. *electrochemical corrosion*),
2. Korozja chemiczna (ang. *chemical corrosion*),
3. Korozja biochemiczna (ang. *biochemical corrosion, biocorrosion*).

Korozja elektrochemiczna

Określana w literaturze [32], [33] również jako mokra korozja (ang. *wet corrosion*), zachodzi na powierzchni metali, stopów, znajdujących się w kontakcie z elektrolitem. Korozja elektrochemiczna jest spowodowana zachodzeniem dwóch reakcji elektrochemicznych, reakcji anodowej (utlenianie, rozpuszczanie metalu) i reakcji katodowej (redukcji wody, jonów wodorowych lub rozpuszczonego tlenu).

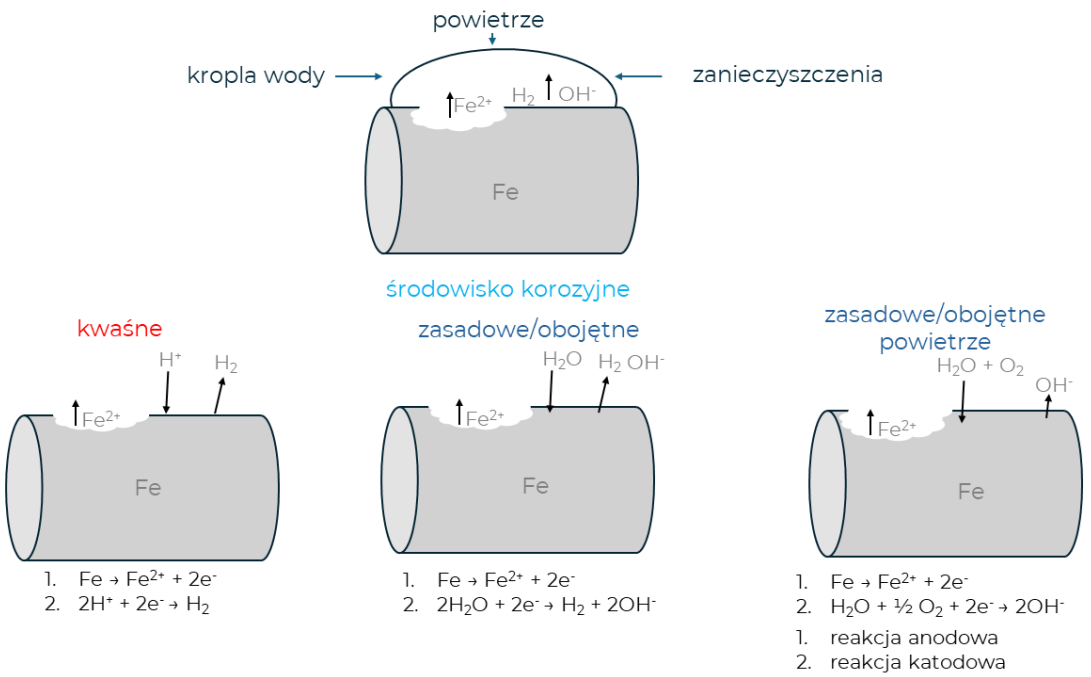
Ogólne równanie korozji elektrochemicznej:

$$M + O_c \rightarrow M^{n+} + R_c \tag{2.17}$$

gdzie:

- M - metal/stop metalu,
- O_c - czynnik utleniający,
- n - liczba elektronów, która ulega wymianie podczas zachodzenia reakcji,
- R_c - czynnik redukujący.

Rys. 5 przedstawia schemat przebiegu korozji elektrochemicznej żelaza w warunkach atmosferycznych w różnych środowiskach korozyjnych.



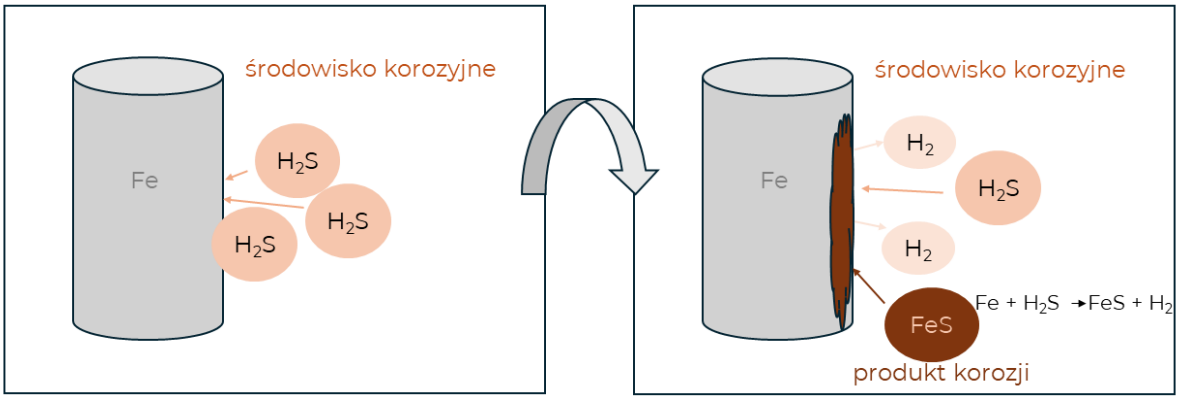
Rysunek 5: Schemat przebiegu korozji elektrochemicznej żelaza w różnych środowiskach korozyjnych [33].

Korozja chemiczna

Określana w literaturze [23], [34], [33] również jako sucha korozja (ang. *dry corrosion*), zachodzi w wyniku oddziaływania na powierzchnię materiału środowiska bez udziału elektrolitu, często w wysokich temperaturach (zob. Korozja wysokotemperaturowa). Reakcje chemiczne prowadzące do korozji mogą obejmować bezpośrednie utlenianie metali w obecności gazów takich jak tlen, chlor czy siarkowodór (zob. Korozja wysokotemperaturowa). Proces ten nie wymaga obecności wody ani wilgoci i często prowadzi do powstawania warstw tlenkowych na powierzchni materiału. Korozja chemiczna jest typowa dla środowisk suchych i wysokotemperaturowych. Przykładowe czynniki mające wpływ na szybkość korozji chemicznej:

- temperatura,
- skład chemiczny, agresywność gazów,
- współczynniki dyfuzji reagentów,
- szybkości przepływu gazów.

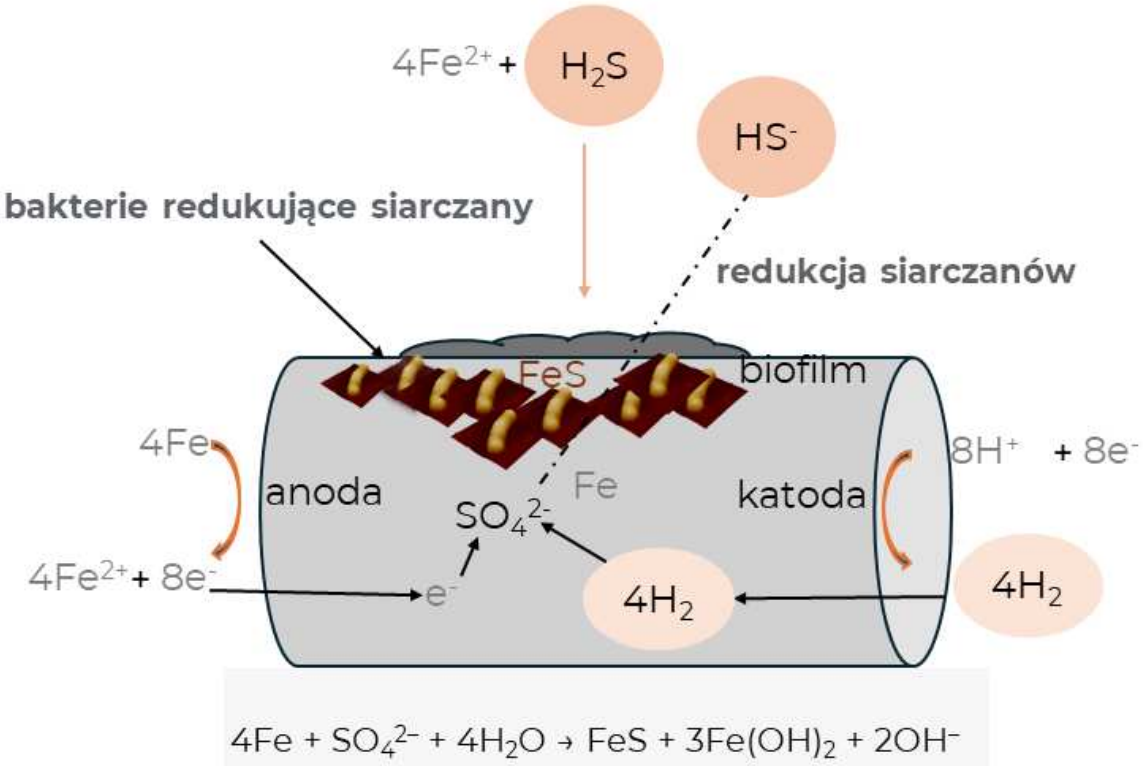
Rys. 6 przedstawia schemat przebiegu korozji chemicznej. Metal, żelazo, znajduje się w środowisku zawierającym siarkowodór (H_2S) w warunkach braku wilgoci. Mechanizm korozji chemicznej przedstawionej na Rys. 6 można podzielić na dwa etapy: (I etap) adsorpcja gazu (H_2S) na powierzchni żelaza, a następnie (II etap) tworzenie się warstwy produktu korozji, siarczku żelaza(II) (FeS).



Rysunek 6: Schemat przebiegu korozji chemicznej metalu, żelaza w obecności siarkowodoru [33].

Korozja biochemiczna

określana w literaturze [33], [35], [36], [37] jako biokorozja, korozja mikrobiologiczna, jest złożonym procesem, który zachodzi wskutek działalności mikroorganizmów. Mechanizm ten obejmuje kilka kluczowych etapów i czynników, które prowadzą do degradacji materiałów, głównie metali. Rys. 7 przedstawia mechanizm biokorozji żelaza wywołanej przez bakterie redukujące siarczany [33], [34], [36].



Rysunek 7: Schemat przebiegu korozji żelaza wywołanej mikrobiologicznie przez bakterie redukujące siarczany [36].

2.6. Zjawisko pasywacji

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

DEFINICJA

Definicja 18: Pasywacja

Proces tworzenia ochronnej warstwy na powierzchni metalu, która ogranicza jego reakcje z otoczeniem, w tym reakcje korozyjne.

Podwyższona odporność na korozję wielu metali, stopów jest związana ze zjawiskiem pasywacji, czyli spontanicznego tworzenia się warstwy tlenkowej na powierzchni metalu, która powstaje w wyniku oddziaływania powierzchni metalicznej ze środowiskiem (np. elektrolitem, powietrzem). Warstwa pasywna, tlenkowa jest zazwyczaj bardzo cienka, osiąga grubość do 4 nm [38], [39].

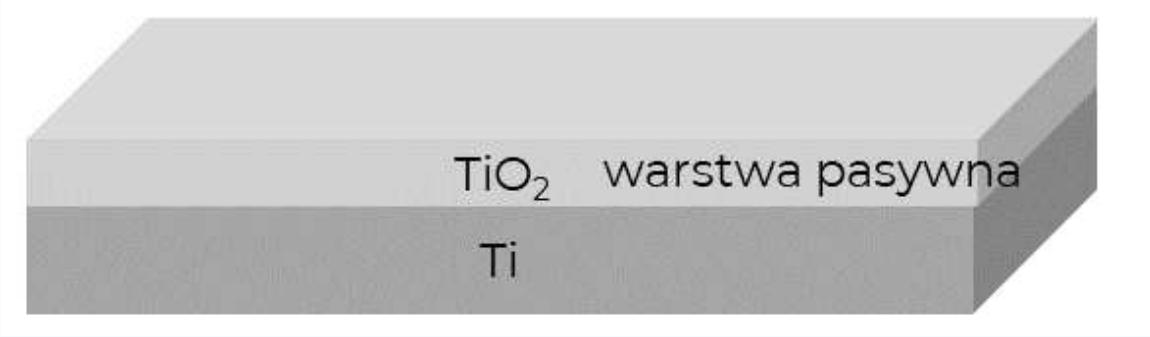
PRZYKŁAD

Przykład 2: Przykłady metali i stopów ulegających pasywacji

Przykłady metali i stopów, które łatwo ulegają pasywacji [40], [41]:

- chrom (Cr), warstwa pasywna: tlenek chromu (III) Cr_2O_3,
- tytan (Ti), stopy tytanu, warstwa pasywna: tlenek tytanu (IV) TiO_2,
- aluminium (Al), stopy aluminium, warstwa pasywna: tlenek glinu (III) Al_2O_3,
- tantal (Ta), warstwa pasywna: tlenek tantalu (V) Ta_2O_5,
- stale stopowe zawierające chrom (Cr), molibden (Mo), warstwa pasywna zbudowana z tlenków tych pierwiastków.

Rys. 8 przedstawia schemat wytworzonej warstwy pasywnej tlenku tytanu(IV), TiO_2 na powierzchni tytanu Ti [42].



Rysunek 8: Warstwa pasywna na powierzchni tytanu.

Wyróżniamy dwa główne rodzaje zjawiska pasywacji:

- **Pasywacja spontaniczna**:

  - Przebiega w wyniku reakcji powierzchni metalu z utleniającymi składnikami środowiska, takimi jak tlen z powietrza, woda lub inne związki chemiczne obecne w środowisku.
  - Tworzenie warstwy pasywnej jest samorzutne.
  - Typowe dla metali takich jak aluminium (Al), tytan (Ti) i chrom (Cr), gdzie powstają warstwy Al_2O_3, TiO_2 i Cr_2O_3 odpowiednio.

- **Pasywacja wymuszona**:
  - Zachodzi w wyniku stosowania polaryzacji anodowej, czyli przyłożenia zewnętrznego prądu elektrycznego do metalu/stopu.
  - Stosowana w anodowej ochronie katodowej oraz przy produkcji elektrolitycznych warstw ochronnych (przemysł).
  - Przykładem jest anodowanie aluminium i jego stopów, gdzie na powierzchni metalu tworzy się twarda, ochronna warstwa Al_2O_3.

PRZYKŁAD

Przykład 3: Przemysłowa pasywacja stali nierdzewnej

Film poniżej przedstawia przykład przemysłowej pasywacji wymuszonej stali nierdzewnej z wykorzystaniem elektrochemicznej metody elektropolerowania (ang. *electropolishing*). Za jej pomocą usuwa się warstwę wierzchnią metalu, a jednocześnie tworzy bardzo gładką i czystą powierzchnię, która jest mniej podatna na korozję.

https://www.youtube.com/watch?v=FF5rr2p5-1k

Źródło: New England Electropolishing, Stainless Steel Passivation, 15.02.2023 [dostęp 16.06.2024]. Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=FF5rr2p5-1k.

Rozdział 3

Czynniki decydujące o powstaniu różnicy potencjałów

3.1. Korozja galwaniczna

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

DEFINICJA

Definicja 19: Korozja galwaniczna

Korozja galwaniczna powstaje gdy dwa metale o różnych potencjałach elektrochemicznych są w kontakcie ze sobą i z elektrolitem. Metale te tworzą ogniwo korozyjne, w którym metal o niższym potencjale elektrochemicznym staje się anodą a o wyższym potencjale katodą. Na anodzie zachodzą procesy utleniania i ten metal ulega korozji. Na katodzie zachodzi depolaryzacja tlenowa lub wodorowa w zależności od kwasowości środowiska, zgodnie z mechanizmem elektrochemicznym (zob. Mechanizmy korozji).

Intensywność korozji galwanicznej zależy od:

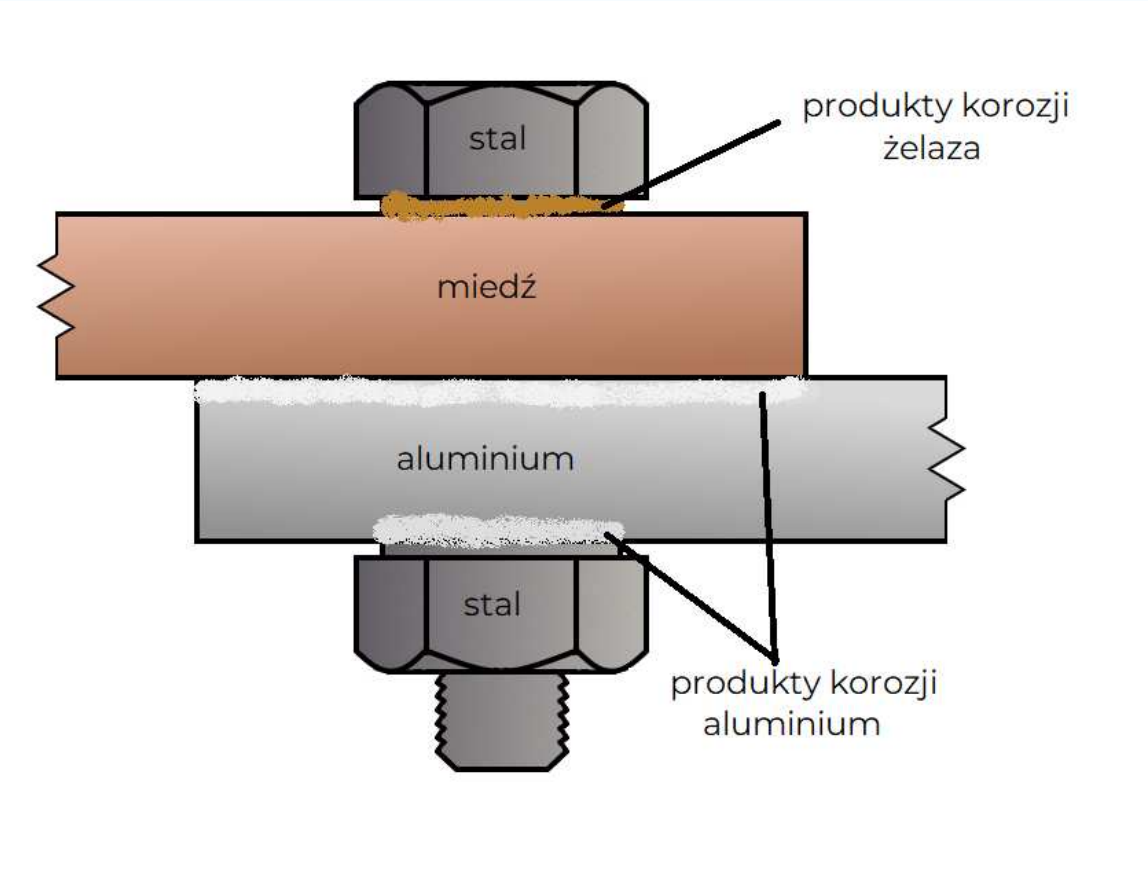
- rodzajów metali które tworzą ogniwo korozyjne,
- wielkości powierzchni katody i anody,
- przewodnictwa elektrolitu.

PRZYKŁAD

Przykład 4: Korozja galwaniczna

Na Rys. 9 przedstawiono przykładowe połączenie dwóch metali miedzi Cu (E = +0,34V) i aluminium Al (E = -1,66V), połączone śrubą stalową (Fe, E = -0,44V), które mają różne potencjały elektrochemiczne (zob. Szereg elektrochemiczny metali). W środowisku wilgotnym lub w elektrolicie tworzą się ogniwa korozyjne: miedź - aluminium, w którym Cu jako metal bardziej szlachetny pełni rolę

katody, a aluminiowa anoda ulega korozji, miedź - żelazo (ze stali), w którym Cu również jest katodą, a żelazo jako anoda ulega korozji, żelazo - aluminium, w którym żelaza jako metal szlachetniejszy od glinu pełni rolę katody a aluminium ulega utlenieniu.



Rysunek 9: Korozja galwaniczna na przykładzie połączenia śrubą stalową miedzi i aluminium.

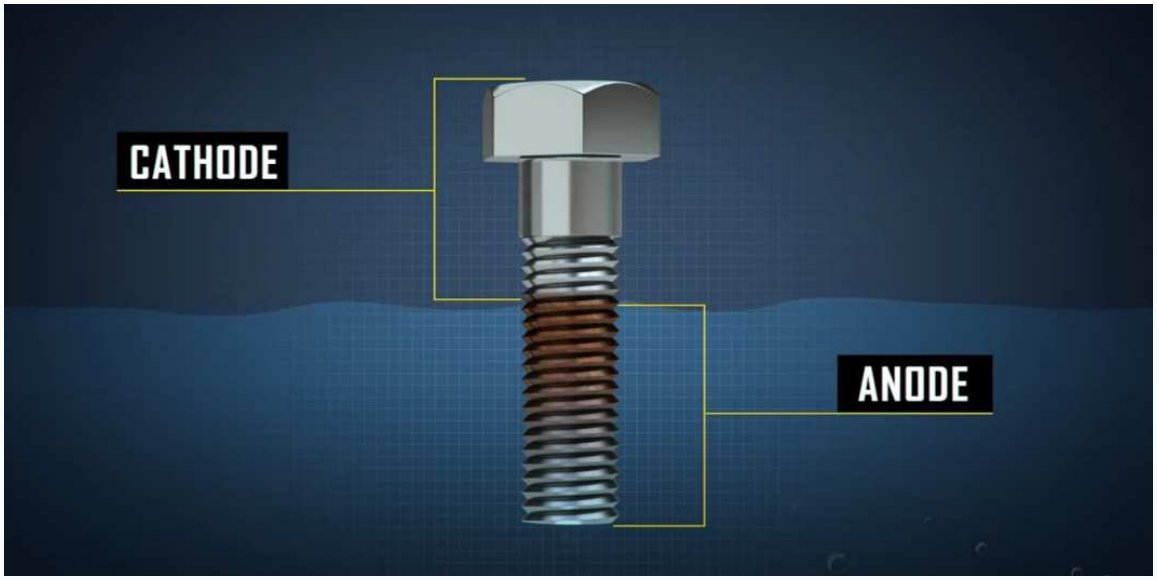
Bardzo często zjawiska, które zachodzą podczas korozji galwanicznej są wykorzystywane do elektrochemicznej ochrony metali (zob. Ochrona katodowa).

Metody zabezpieczenia przed korozją galwaniczną:

- zastosowanie materiału izolacyjnego pomiędzy metalami o różnych potencjałach elektrochemicznych, aby wyeliminować kontakt elektryczny,
- zapobieganie mostkowaniu elektrolitu pomiędzy dwoma metalami, np, przez nałożenie powłoki na zanurzoną część metalu [43].

PRZYKŁAD

Przykład 5: Przykłady korozji galwanicznej i metody zapobiegania



https://www.youtube.com/watch?v=aEwD8lPdtoA
Źródło: Samarbeid forSikkerhet, 30 - Galvanic corrosion, 20 lut 2017 [dostęp 20.06.2024]. Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=aEwD8lPdtoA.

3.2. Korozja selektywna

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

DEFINICJA

Definicja 20: Korozja selektywna

rodzaj korozji stopu wieloskładnikowego pod wpływem środowiska korozyjnego, gdzie dochodzi do rozpuszczenia jednej fazy, czy jednego składnika stopu. Faza, która ma niższy potencjał staje się anodą i ona ulega rozpuszczaniu. Faza o potencjale wyższym jest katodą, na której zachodzą procesy redukcji [44], [45].

Materiały metaliczne najczęściej stosowane są w postaci stopów, m.in. stale, mosiądze, brązy, itp. Stopy te zawierają składniki metaliczne o różnych właściwościach, składniki niemetaliczne (np. węgiel), a także różne zanieczyszczenia niemetaliczne (siarczki, itp.). Mogą one mieć postać pojedynczej fazy lub występować w wielu różnych fazach. Zachowanie korozyjne tych stopów jest odmienne i znacznie bardziej złożone niż czystych metali. Różnice w skłonnościach do korozji różnych składników stopu prowadzą do preferencyjnego - selektywnego rozpuszczania bardziej aktywnego składnika stopu, podczas gdy powierzchnia zostaje wzbogacona w składnik bardziej szlachetny, o wyższym potencjale. Korozja selektywna może mieć charakter jednorodny (zob. Korozja ogólna) lub zlokalizowany. Zlokalizowana korozja selektywna powoduje powstawanie na powierzchni stopu porowatej struktury.

Korozji selektywnej w obecności tlenu i wilgoci, bardzo często ulegają stopy mosiądzu, zawierające powyżej 15% cynku. W tym przypadku, jako metal mniej szlachetny, do środowiska przechodzi cynk. Dlatego

zjawisko to nazywa się odcynkowaniem. Po procesie odcynkowania pozostaje miedź w postaci gąbczastej o słabych właściwościach mechanicznych. Powierzchnia stopu zmienia zabarwienie z żółtej na czerwoną. Odcynkowanie może być spowodowane wodą zawierającą siarkę, dwutlenek węgla czy tlen. Wody stojące lub o małej prędkości sprzyjają odcynkowaniu [45].

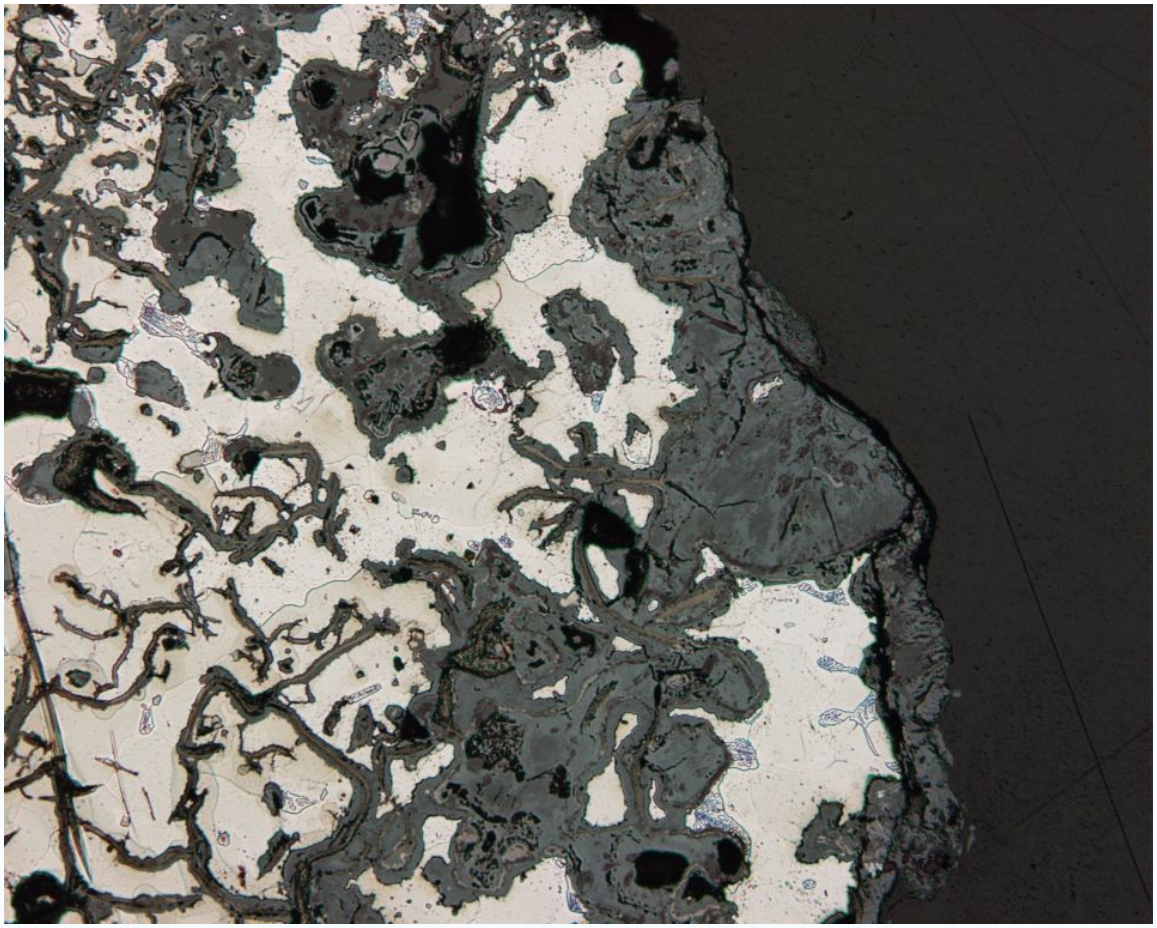
Stopy podatne na korozję selektywną:

- mosiądze - stopy Cu-Zn zawierające powyżej 15% Zn: odcynkowanie,
- brąz krzemowy: odkrzemianie,
- brąz aluminiowy: odaluminiowanie,
- brąz cynowy: odcynowanie,
- stopy miedź-nikiel: denikelizacja,
- żeliwo szare: korozja grafitowa.

PRZYKŁAD

Przykład 6: Korozja selektywna żeliwa szarego

Selektywne wymywanie żelaza z żeliwa szarego nazywane jest korozją grafitową. W tym procesie żelazo przechodzi do środowiska korozyjnego, a ziarna grafitu zostają nienaruszone. Na powierzchni tworzy się warstwa grafitu, rdzy i innych zanieczyszczeń, które mogą hamować dalsze wymywanie żelaza. Efekt ten można zmniejszyć dodając nikiel jako składnik stopowy [45], [46].

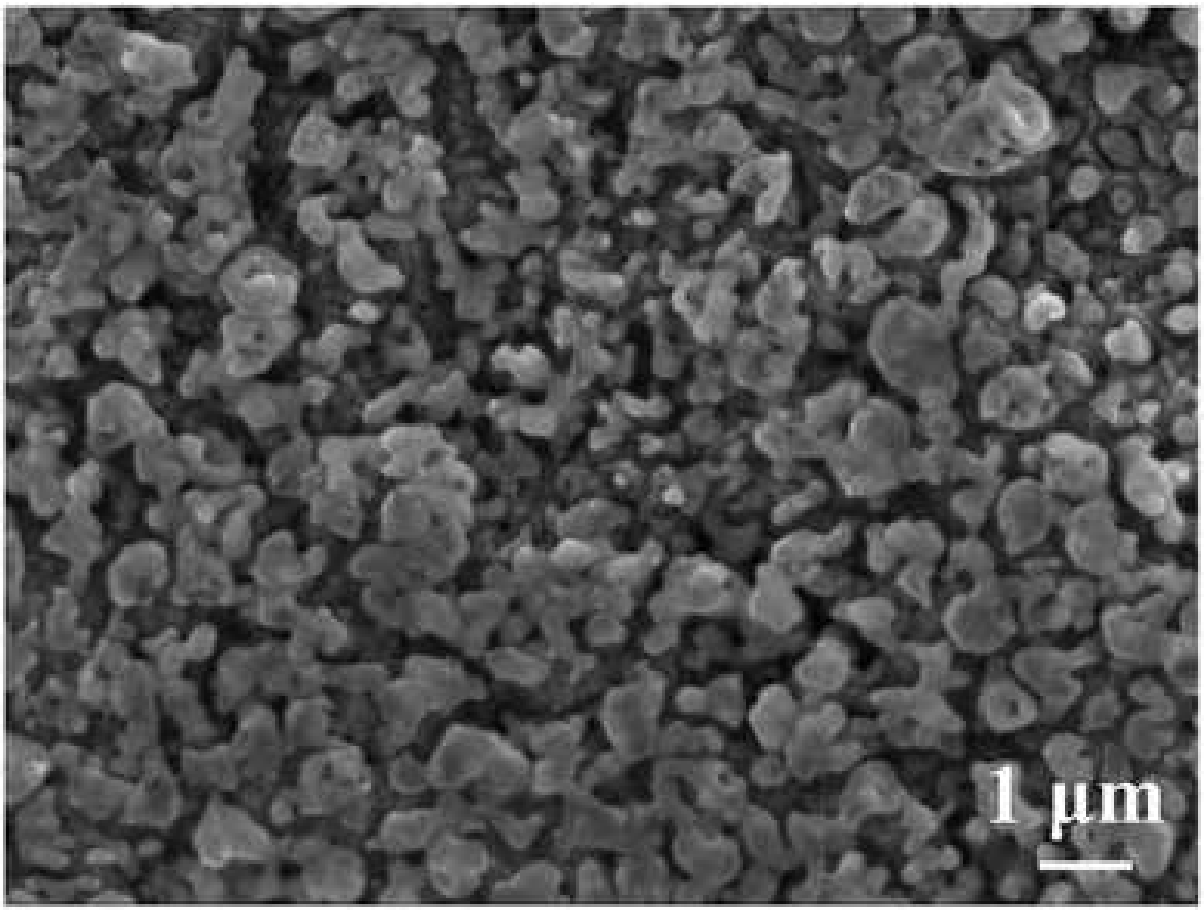


Rysunek 10: Selektywna korozja żeliwa szarego, powiększenie 100x. Fot. Eisenbeisser, Spongiose100.jpg, licencja CC BY-SA 3.0, źródło: Wikimedia Commons.

PRZYKŁAD

Przykład 7: Korozja selektywna z utworzeniem nanoporowatej warstwy powierzchniowej

W stopach AgAl metalem pełniącym rolę anody w ogniwie korozyjnym jest o dużo niższym potencjale normalnym jest aluminium, który wytrawia się selektywnie pozostawiając na powierzchni porowatą warstwę srebra [47]. Rys. 11 pokazuje porowatą powierzchnię srebra w stopie AgAl po selektywnym wytrawieniu stopu aluminium.



Rysunek 11: Nanoporowata powierzchnia selektywnie skorodowanego stopu AgAl [47].

Ochrona przed korozją selektywną:

- dobór materiałów, np. stosowanie dodatków stopowych przeciwdziałających tworzeniu się ogniw galwanicznych, jak As, Sb, czy P w przypadku mosiądzów,
- ochrona katodowa,
- modyfikacja środowiska.

PODSUMOWANIE

Podsumowanie 1:

https://youtu.be/B5m5GO34LdE
Źródło: Captain Corrosion, Dealloying - Forms of Corrosion, 21.12.2023 [dostęp: 20.06.2024].
Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=B5m5GO34LdE.

3.3. Korozja naprężeniowa, pękanie korozyjne

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 21: Korozja naprężeniowa

Korozja naprężeniowa lub pękanie naprężeniowe, jest typem korozji lokalnej. Zachodzi w materiale, w którym występują naprężenia na skutek synergicznego oddziaływania naprężeń i środowiska [48], zwłaszcza w podwyższonej temperaturze. Może prowadzić do nieoczekiwanego i nagłego uszkodzenia normalnie ciągliwych stopów metali.

Podatność na korozję naprężeniową zależy od [44]:

- składu chemicznego i fazowego stopu,
- tekstury - preferowanego ułożenia ziaren,
- składu chemicznego i rozmieszczenia wtrąceń niemetalicznych,
- oddziaływań dyslokacyjnych,
- środowiska korozyjnego.

Pod działaniem naprężenia powstaje pęknięcie materiału. Warstewka tlenkowa, która znajduje się na powierzchni zostaje przerwana i odsłonięty metal w rozwarciu szczeliny zaczyna korodować. Odsłonięta powierzchnia staje się miejscem anodowym i ulega rozpuszczeniu. Możemy wyróżnić trzy etapy pękania naprężeniowego [44], [49]:

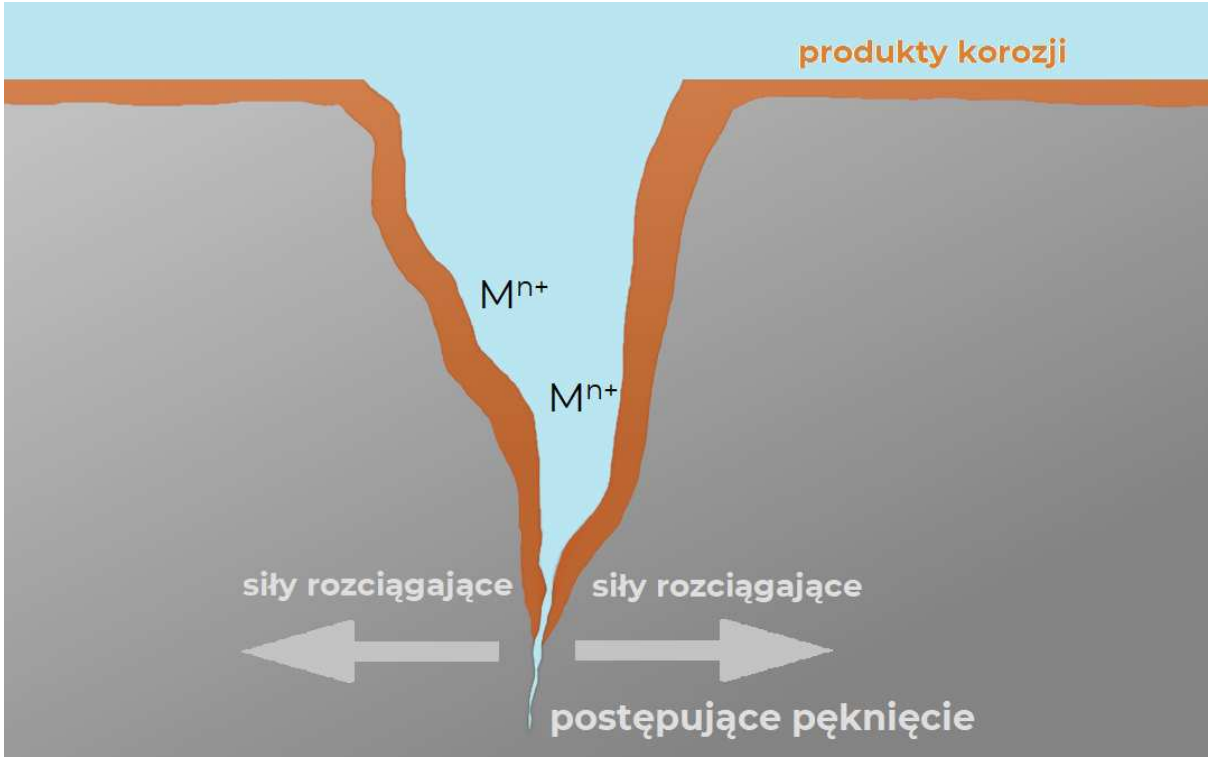
1. Inicjowanie pęknięcia i wzrost szybkości pękania. Ponieważ odsłonięta powierzchnia staje się anodą, możliwe są trzy przypadki zachodzącego procesu:
   - Miejsce, które zostało odsłonięte natychmiast ulega pasywacji. Metal w danym środowisku ma zdolności repasywujące i ubytek materiału jest bardzo mały. W tym przypadku występuje małe prawdopodobieństwo korozji naprężeniowej.
   - Metal rozpuszcza się w odsłoniętym miejscu, a warstwa pasywna nie ulega rozpuszczaniu. Metal rozpuszcza się w głąb materiału. W tym przypadku może dojść do powstanie szczeliny krytycznej i zapoczątkowania pęknięcia.
   - Metal rozpuszcza się w odsłoniętym miejscu, warstwa pasywna również ulega rozpuszczeniu i powstaje rozległe wytrawienie, które nie powoduje inicjowania pęknięcia.
2. Rozwój pęknięcia - pęknięcia rozprzestrzeniają się wzdłuż granic ziaren (międzykrystalicznie) lub poprzez ziarna (transkrystalicznie).
3. Postępujące pękanie naprężeniowe powoduje zmniejszenie przekroju czynnego i materiał zostaje rozerwany.

Mechanizmy korozji naprężeniowej

Znanych jest wiele teorii [50], które tłumaczą mechanizmy korozji naprężeniowej. Najważniejsze z nich to:

Mechanizm elektrochemiczny

Zgodnie z tym mechanizmem czoło pęknięcia (Rys. 12) to miejsce, które staje się anodą i metal ulega intensywnemu anodowemu roztwarzaniu. Propagacja pęknięć następuje wzdłuż aktywnych granic ziaren, podobnie jak ma to miejsce w korozji międzykrystalicznej.



Rysunek 12: Schemat mechanizmu elektrochemicznego. Autorka rys. A. Borkowska.

W tym przypadku naprężenia utrzymują rozwarcie szczeliny, przez co elektrolit ma swobodny dostęp do czoła pęknięcia. Mechanizm ten jest dominujący w przypadku [44]:

- stopów aluminium (Al-Zn-Mg) w roztworach chlorków,
- stopów miedzi (Cu-Zn) w roztworach amoniaku,
- stali węglowych w gazach zawierających siarkowodór w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem.

Mechanizm mechaniczno-elektrochemiczny

Defekty, takie jak dyslokacje przemieszczają się pod wpływem naprężeń i powodują powstanie uskoku na powierzchni. Częściowe rozpuszczanie metalu powoduje wzrost naprężeń w czole pęknięcia. Pasywacja powierzchni powoduje zahamowanie procesu rozpuszczania. Ponowne powstanie uskoku powoduje pogłębienie szczeliny i dalszy wzrost naprężeń w czole szczeliny. Szybkość rozwoju naprężeń w tym mechanizmie zależy od [44]:

- szybkości niszczenia warstwy pasywnej,
- procesów dyfuzji, które decydują o dostępie elektrolitu do czoła pęknięcia,
- szybkości repasywacji.

Mechanizm adsorpcyjny

Zaadsorbowane w czole szczeliny jony oddziałują z atomami metalu, powodując osłabienie wiązań między nimi w czole szczeliny. Osłabienie wiązań ułatwia rozwój pęknięć.

Mechanizm wodorowy

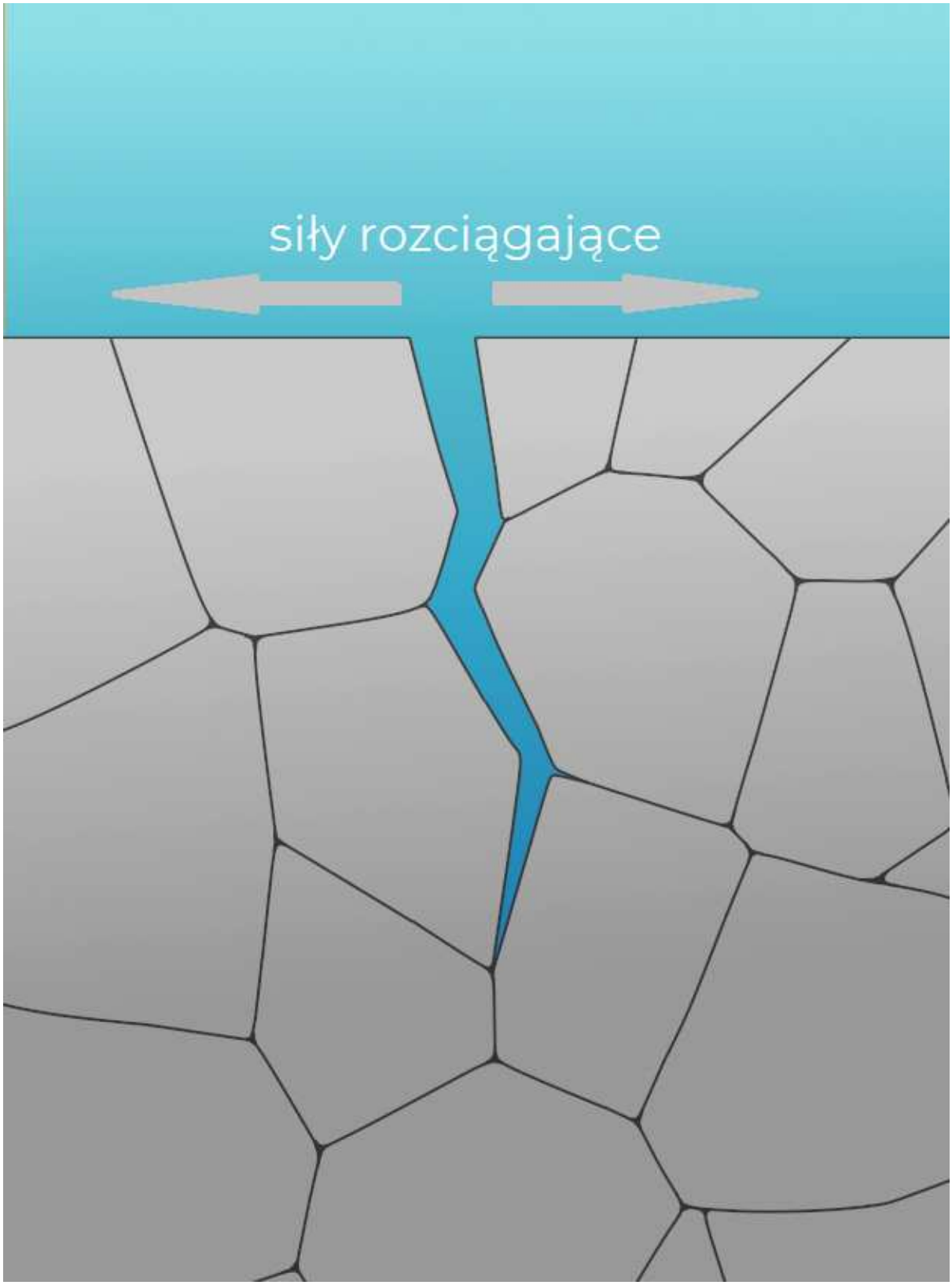
Ten mechanizm tłumaczy rozwój pęknięć jako wynik oddziaływania wodoru wydzielającego się w reakcji z metalem. Skład elektrolitu w szczelinie różni się od składu elektrolitu, w którym zanurzony jest metal, w wyniku pojawienia się jonów wodorowych zwykle jego pH ulega obniżeniu. Wydzielający się wodór dyfunduje z miejsca katodowego do czoła pęknięcia powodując korozję wodorową. Można wyróżnić dwa najważniejsze rodzaje pękania naprężeniowego:

Pękanie naprężeniowo-korozyjne SCC

(ang. *SCC - stress corrosion cracking*) pojawia się w obszarach materiału narażonych na obciążenia naprężeniowe oraz działanie czynników korodujących, takich jak wilgoć, obecność chlorków, siarczków lub innych substancji chemicznych, pęknięcia mają tendencję do szybkiego rozwijania się i mogą prowadzić do nagłego i niebezpiecznego uszkodzenia konstrukcji (Rys. 48).

Międzykrystaliczne i śródkrystaliczne pękanie korozyjno-naprężeniowe IGSCC, TGSCC

(ang. *IGSCC - intergranular and intragranular stress corrosion cracking, TGSCC - transgranular stress corrosion cracking*)
Międzykrystaliczne pękanie korozyjno-naprężeniowe rozwija się wzdłuż granic ziaren metalu w wyniku współdziałania naprężenia mechanicznego i korozji chemicznej, która prowadzi do osłabienia granic ziaren i inicjacji pęknięć w tych obszarach, tak jak pokazano na Rys. 13. Czynnikiem wpływającym na ten występowanie tego mechanizmu korozji jest podwyższona temperatura, niskie pH środowiska oraz wielkość naprężeń. Śródkrystaliczne pękanie korozyjno-naprężeniowe TGSCC występuje w wyniku synergicznego oddziaływania naprężeń mechanicznych i agresywnego środowiska korozyjnego. W przeciwieństwie do pękania międzykrystalicznego, w którym pęknięcia rozchodzą się wzdłuż granic ziaren (czyli między kryształami), w śródkrystalicznym pękaniu korozyjnym pęknięcia przebiegają przez wnętrze ziaren krystalicznych, przecinając je w sposób losowy. TGSCC [51] jest inicjowane na powierzchni materiału w miejscach o lokalnym wzroście naprężeń, takich jak defekty powierzchniowe, mikro-wgłębienia, czy mikropęknięcia, przez które do wnętrza metalu wnikają agresywne jony. Pod wpływem naprężeń i agresywnego środowiska powstają mikroskopijne pęknięcia, które stopniowo rosną, prowadząc do propagacji pęknięć przez ziarna krystaliczne. Pęknięcia mają nieregularny kształt i przechodzą przez struktury krystaliczne materiału, omijając granice ziaren Rozwój takich pęknięć może przebiegać bez widocznych oznak degradacji, powodując obniżenie wytrzymałości materiału, aż do momentu, gdy uszkodzenie stanie się krytyczne, prowadząc do jego nagłego zniszczenia.



Rysunek 13: Międzykrystaliczne pękanie naprężeniowo-korozyjne. Autorka rys. A. Borkowska.

3.4. Korozja stężeniowa

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

DEFINICJA

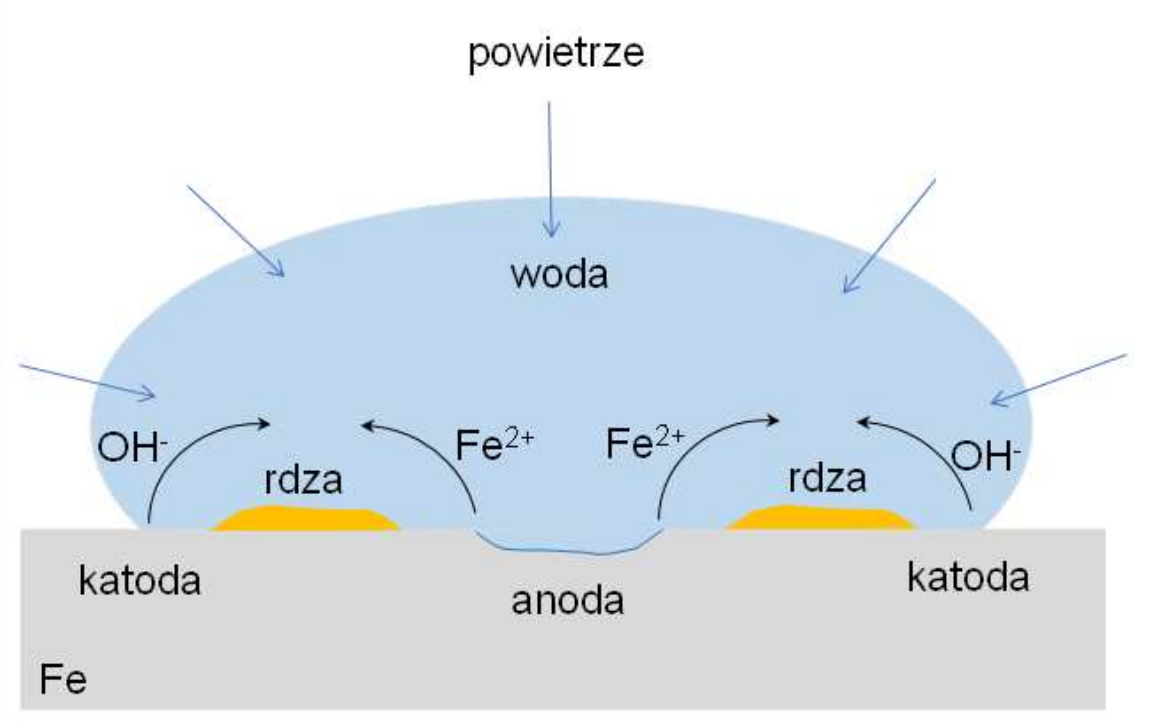
Definicja 22: Korozja stężeniowa

Korozja stężeniowa to niszczenie powierzchni metalu, poprzez kontakt z elektrolitem, który w różnych miejscach ma różne stężenia. Różnica stężeń elektrolitu powoduje, że niektóre części metalu mają różne potencjały elektrochemiczne. Postęp tego rodzaju korozji jest wprost proporcjonalny do różnicy stężeń w miejscach kontaktu [52].

Ten rodzaj korozji bardzo często występuje w rurociągach zakopanych w ziemi, ze względu na zmienny skład chemiczny gleby.

PRZYKŁAD

Przykład 8: Korozja stężeniowa



Rysunek 14: Korozyjne ogniwo stężeniowo-tlenowe.

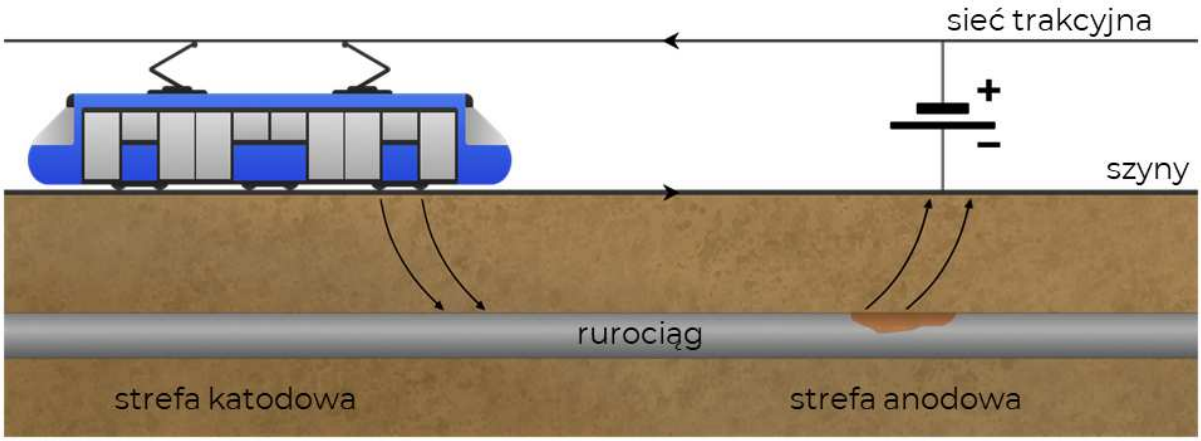
3.5. Prądy błądzące

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

Intensywna korozja podziemnych konstrukcji metalowych obserwowana w rejonach uprzemysłowionych wywołana jest działaniem tzw. prądów błądzących. Prądy błądzące to wszelkiego rodzaju prądy elektryczne swobodne, niekontrolowane płynące w ziemi. Prąd taki zwykle jest zjawiskiem niepożądanym, towarzyszącym przesyłowi energii [53]. Są to [54], [55]:

- prądy naturalne, tzw. prądy telluryczne,
- prądy wywołane na skutek działalności człowieka, stałe i przemienne:
  - prądy spowodowane eksploatacją trakcji elektrycznych,
  - prądy spowodowane przesyłem energii elektrycznej liniami wysokiego napięcia,
  - prądy z niewłaściwie zaprojektowanego systemu ochrony katodowej.

Badanie oddziaływań prądów błądzących na konstrukcje podziemne jest bardzo trudne ze względu na ich losowy charakter [54], [55]. Korozja wywołana prądami błądzącymi jest to korozja na skutek przepływu prądu innymi drogami niż jest to zakładane. Wpływający do gleby prąd może oddziaływać na podziemną konstrukcję, np. rurociąg (Rys. 15). Wpływać do tej konstrukcji w miejscu katodowym, a wypływać w miejscu anodowym. Miejsce anodowe to miejsce zniszczeń korozyjnych (Rys. 16).



Rysunek 15: Powstawanie i rozchodzenie się prądu błądzącego przepływającego przez fragment rurociągu znajdującego się w glebie pod linią tramwajową zasilaną przez generator prądu stałego.

Obecność prądów błądzących można łatwo wykryć poprzez pomiar potencjału korozyjnego materiału konstrukcji (rurociągu) w czasie. Jeżeli prądy błądzące nie są obecne, potencjał korozyjny instalacji w miejscu pomiaru utrzymuje się na stałym poziomie w długich przedziałach czasowych. Obecność prądów błądzących będzie powodowała wahania potencjału korozyjnego w czasie. Aby zapobiegać tego typu korozji stosuje się drenaż elektryczny, czyli połączenie elektryczne między źródłem prądu (szynami) a konstrukcją podziemną (rurociągiem) [44].

Rysunek 16: Fragment rury wodociągowej z ubytkami spowodowanymi prądami błądzącymi.

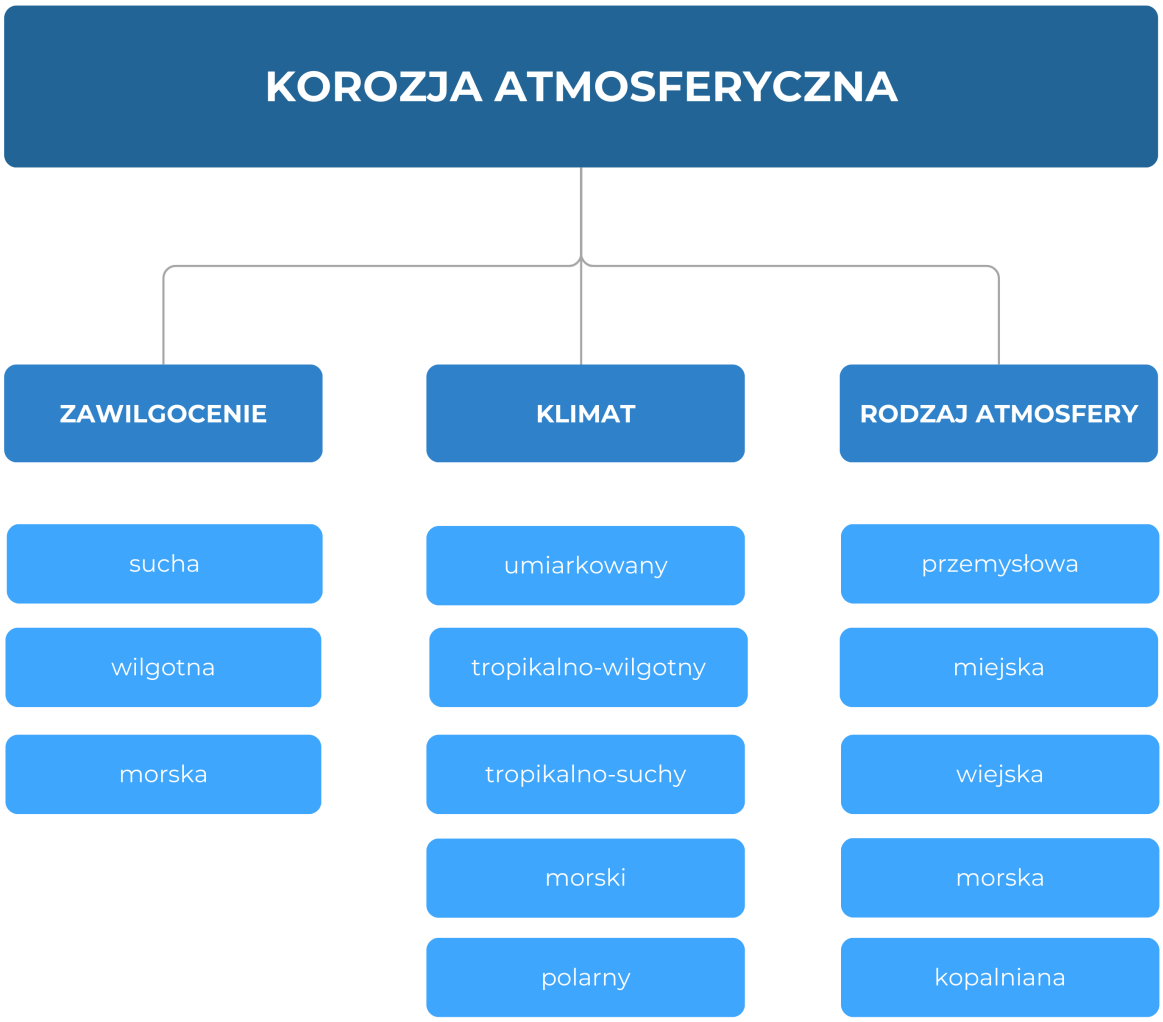
Rozdział 4

Środowiska korozyjne

4.1. Korozja atmosferyczna

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

Korozja atmosferyczna jest najbardziej rozpowszechnionym procesem degradacji materiałów. W zależności od warunków jakich przebiega korozja atmosferyczna, zmianie ulega nie tylko szybkość korozji, ale i jej mechanizm. Klasyfikacja różnego rodzaju atmosfer korozyjnych została przedstawiona na Rys. 17.



Rysunek 17: Klasyfikacja atmosfer korozyjnych.

Podstawowym czynnikiem, który decyduje o szybkości korozji oraz determinuje mechanizm korozyjny jest zawilgocenie powierzchni. W atmosferze suchej będzie zachodziła korozja chemiczna (zob. Mechanizmy korozji). Typowym przykładem tego typu korozji będzie zmatowienie czystej powierzchni metalu. Jeżeli atmosfera stanie się wilgotna, zmienia się mechanizm korozji na elektrochemiczny. W atmosferze mokrej, gdzie para wodna kondensuje na powierzchni tworząc warstewkę wody, korozja przebiega jak dla metalu zanurzonego w elektrolicie (korozja elektrochemiczna) [56], [49].

Nasilenie korozji atmosferycznej zależy w dużej mierze od składu chemicznego atmosfery, wilgotności i temperatury. Dlatego agresywność korozyjna atmosfery waha się w bardzo szerokich granicach. Najbardziej korozyjne są silnie zanieczyszczone atmosfery przemysłowe i morskie, a najmniej korozyjne - czyste i suche atmosfery kontynentalne. Również większość zanieczyszczeń występujących w powietrzu przyśpiesza korozję, np. [49]:

- zanieczyszczenia gazowe: CO_2, SO_2,H_2S, HCl, NH_3,
- zanieczyszczenia ciekłe: para wodna nasycona gazami lub związkami chemicznymi,
- zanieczyszczenia stałe: kurz, piasek, sadza, stałe związki chemiczne rozpylone w powietrzu.

PRZYKŁAD

Przykład 9: Skutki korozji atmosferycznej

Na Rys. 18 przedstawiono skutki korozji elektrochemicznej.

Rysunek 18: Korozja atmosferyczna i galwaniczna. Fot. D3j4vu, Stainless-steel-mild-steel.jpg, licencja CC BY-SA 3.0, źródło: Wikimedia Commons.

Stal pełniąca rolę anody utlenia się wokół śrub i przechodzi do środowiska w postaci jonów Fe^{2+}. Śruby z materiału bardziej szlachetnego pełnia rolę katody na której zachodzi depolaryzacja tlenowa i powstają grupy OH^-. Rdza widoczna na zdjęciu powstaje w wyniku reakcji wtórnej pomiędzy jonami żelaza a jonami wodorotlenkowymi.

4.2. Korozja w wodzie słodkiej

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

Woda słodka jest środowiskiem korozyjnym występującym w rzekach, jeziorach, wodach podziemnych czy sztucznych zbiornikach wodnych. Agresywne działanie wód naturalnych spowodowane jest głównie:

- obecnością tlenu O_2,
- obecnością tlenku węgla(IV) CO_2.

Rozpuszczony **tlen** jest najważniejszym składnikiem wpływającym na szybkość korozji. Jest on głównym depolaryzatorem katodowym w środowisku obojętnym. W wodach powierzchniowych stężenie O_2 zbliża się do stanu nasycenia, a jeżeli w wodzie występują glony, możliwy jest stan przesycenia [57]. **Tlenek węgla(IV)** rozpuszczony w wodzie powoduje obniżenie pH, co zwiększa agresywność korozyjną wody. Kwaśne pH prowadzi to do rozpuszczania się już istniejących warstewek ochronnych węglanu wapniowego. Stężenie CO_2 w wodzie zmniejsza się ze wzrostem stężenia soli, głównie węglanów [54].

Korozja zachodząca w wodzie słodkiej jest zawsze korozją elektrochemiczną (zob. Korozja galwaniczna, Korozja stężeniowa).

4.3. Korozja w wodzie morskiej

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

Morza i oceany pokrywają ponad dwie trzecie powierzchni ziemi. Woda morska jest więc jednym z najczęściej spotykanych naturalnych środowisk korozyjnych. Jest ona elektrolitem zawierającym znaczne ilości różnego rodzaju soli. Głównym składnikiem rozpuszczonych soli jest chlorek sodu. Zasolenie wody morskiej wynosi 3.5% (wag.) [57], [58]. Jednak jej skład jest dużo bardziej złożony, zawiera dużą ilość różnych substancji, w tym śladowe ilości niemal wszystkich pierwiastków [58]. W takim środowisku zachodzi głównie korozja elektrochemiczna.

Czynniki wpływające na korozję metali w wodzie morskiej [59]:

1. Stężenie chlorków

Jony chlorkowe w wodzie morskiej są jedną z najbardziej agresywnych substancji [57], [59], [60], [56].
W wodzie morskiej stężenie chlorków waha się zwykle od 3.1 do 3.8 procent wagowych, w zależności od szybkości parowania wody przez słońce, opadów i rozcieńczenia wody wodą słodką i cyrkulacją.

- Jony chlorkowe mogą reagować z rozpuszczonymi jonami żelaza, zgodnie z następującymi reakcjami:

$$\mathrm{Fe} \longrightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + 2\,\mathrm{e}^- \tag{4.1}$$

$$\mathrm{Fe}^{2+} + 2\,\mathrm{Cl}^- \longrightarrow \mathrm{FeCl_2} \tag{4.2}$$

  Chlorek żelaza (II) powstający w tej reakcji może reagować z rozpuszczonym tlenem i wytwarzać tlenek żelaza (III) (Fe_2O_3) i chlorek żelaza (III) ($FeCl_3$). Związki te mają właściwości utleniające i ich obecność może zwiększyć ogólną szybkość korozji i korozję wżerową.

- W przypadku korozji wżerowej jony chlorkowe mogą wpływać zarówno na inicjację wżerów, jak i na ich wzrost. Mogą przenikać przez warstwę pasywną i dodatkowo zwiększać ryzyko powstania wżerów [60]. Do wystąpienia korozji wżerowej niezbędna jest woda stojąca. Korozja wżerowa nie wystąpi w obszarach, w których woda przemieszcza się i jest wymieniana [59].
- Stężenie chlorków wpływa na rozpuszczalność tlenu w wodzie.

2. Obecność tlenu

Rozpuszczony tlen może mieć znaczący wpływ na szybkość korozji metali w wodzie morskiej. Ilość tlenu rozpuszczonego w powierzchniowej warstwie wody morskiej zależy od zachodzących tam procesów biologicznych. Mieszanie wody na skutek fal, może zwiększyć stężenie tlenu w wodzie. W środowisku wody morskiej dominującą reakcją katodową jest redukcja tlenu:

$$\mathrm{O_2} + \mathrm{H_2O} + 4\,\mathrm{e}^- \longrightarrow 4\,\mathrm{OH}^- \tag{4.3}$$

Kolejnym czynnikiem, który wpływa na reakcję katodową jest temperatura. Wywołuje ona dwa przeciwstawne skutki. Ze wzrostem temperatury wzrasta szybkość dyfuzji tlenu, co powoduje wzrost szybkości korozji. Z drugiej strony, ze wzrostem temperatury spada rozpuszczalność tlenu w wodzie, a ten efekt może zmniejszyć szybkość korozji. Zasolenie również może wpływać na stężenie rozpuszczonego tlenu. Maksymalną rozpuszczalność tlenu uzyskuje się przy stężeniu NaCl równym 3.5% [59].

3. Temperatura

Temperatura powierzchni wody morskiej waha sie w granicach -2 do +35 °C, a lokalnie może być wyższa. Jest to parametr, który wpływa na rozpuszczalność substancji, wpływa na polaryzację. Im wyższa temperatura tym procesy korozyjne przebiegają szybciej. Zatem większe znaczenie ma korozja w wodzie morskiej w krajach tropikalnych niż w krajach arktycznych [57].

Na dnie morza woda morska stoi w miejscu, ma najniższą temperaturę i najniższe stężenie tlenu. Dlatego w tym obszarze szybkość korozji będzie bardzo niska w porównaniu z innymi strefami.

4. Obecność bakterii

W wodzie morskiej również możemy spotkać się z drobnoustrojami, które będą indukowały procesy korozyjne (zob. Korozja mikrobiologiczna). Najczęściej są to bakterie redukujące siarczany, które zapewniają warunki do rodnikowej redukcji siarczanów do jonów siarczkowych. Jony siarczkowe reagują z jonami żelaza powstającymi w reakcji anodowej, co prowadzi do powstania czarnego siarczku żelaza. Uważa się, że kolor wody Morza Czarnego jest efektem działania tych bakterii, a co za tym idzie dużą zawartością siarczku żelaza [61].

ZADANIE

Zadanie 1: Korozja w wodzie morskiej

Treść zadania:

Jakie reakcje elektrodowe zachodzą w ogniwie korozyjnym Fe-Cu w wodzie morskiej?

Rozwiązanie:

Katoda (metal bardziej szlachetny) Cu:

$$O_2 + H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^- \tag{4.4}$$

Anoda (metal bardziej aktywny) Fe:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \tag{4.5}$$

jony żelaza (II) i wodorotlenkowe reagują ze sobą tworząc rdzę:

$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 \tag{4.6}$$

ZADANIE

Zadanie 2: Korozja w wodzie morskiej

Treść zadania:

Jakie reakcje elektrodowe zachodzą w ogniwie korozyjnym Fe-Zn w wodzie morskiej?

Rozwiązanie:

Katoda (metal bardziej szlachetny) Fe:

$$O_2 + H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^- \tag{4.7}$$

Anoda (metal bardziej aktywny) Zn:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^- \tag{4.8}$$

Głównymi sposobami ochrony metali przed korozją w wodzie morskiej jest [62]:

- ochrona katodowa,
- stosowanie powłok malarskich, np. z żywic polietylenowych, z tworzyw sztucznych wzmacnianych włóknem (zob. Powłoki ochronne organiczne).

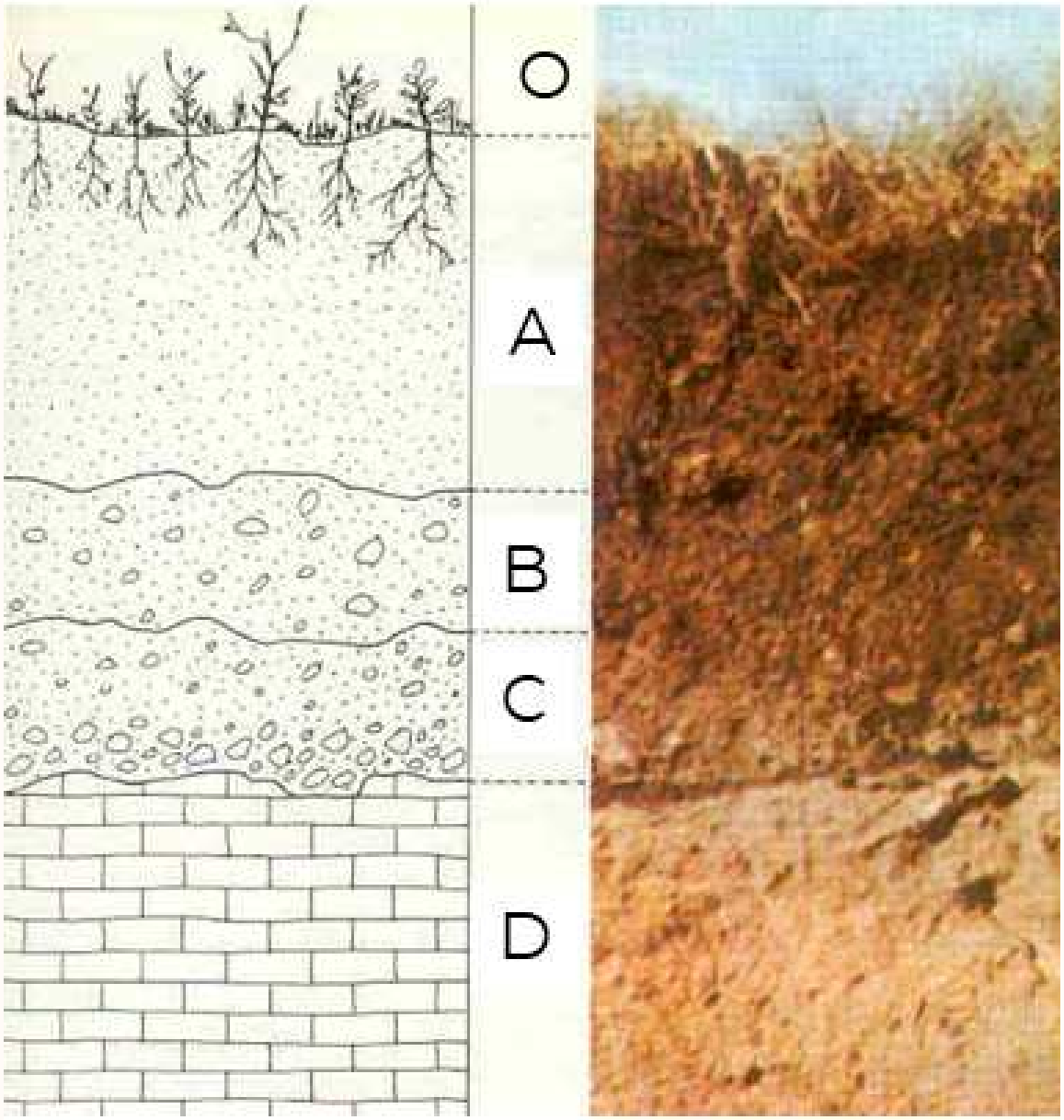
4.4. Korozja w glebie

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

DEFINICJA

Definicja 23: Gleba

Gleba jest to zewnętrzna, naturalna i biologicznie czynna warstwa skorupy ziemskiej. Ma strukturę porowatą zbudowaną z fazy stałej, ciekłej i gazowej. Faza stała składa się z minerałów i materii organicznej. W fazie porowatej znajdują się gazy i woda (roztwór glebowy). Gleba podlega nieustannemu rozwojowi poprzez liczne procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne (np. wietrzenie z towarzyszącą erozją). Biorąc pod uwagę jej złożoność i silne powiązania wewnętrzne, uważa się glebę z ekosystem [63].



Rysunek 19: Struktura gleby: O - poziom organiczny, A - poziom próchniczy, B - regolit - warstwa luźnej zwietrzałej skały, C - soprolit - mniej zwietrzały regolit, D - poziom skały macierzystej. Fot. Carlosblh, Estructura-suelo.jpg, licencja CC BY-SA 3.0, źródło: Wikimedia Commons.

Gleba jest środowiskiem korozyjnym w którym przebiega korozja elektrochemiczna. Na właściwości korozyjne gleby wpływa:

- skład chemiczny,
- tekstura gleby (wielkość ziaren),
- opór elektryczny gleby,
- stopień wilgotności,
- zasolenie, kwasowość,
- obecność mikroorganizmów,
- natlenienie.

O szybkości korozji decyduje oporność elektryczna gleby, która głównie zależy od wilgotności i zasolenia.

Ponieważ struktura gleby jest niejednorodna, istnieją w jej objętości miejsca o zróżnicowanej wilgotności, zróżnicowanym stężeniu elektrolitu, o zróżnicowanym stężeniu tlenu, metal (np. w postaci rurociągu) umieszczony w takim środowisku będzie napotykał naprzemiennie strefy katodowe i anodowe. Będą to doskonałe warunki do tworzenia ogniw korozyjnych (zob. Korozja galwaniczna, Korozja stężeniowa). Miejsca katodowe i anodowe mogą pojawić się również w glebach jednorodnych dla danej instalacji (np. rurociągu) przez które przepływają prądy błądzące [64]. W głębokich warstwach gleby, gdzie tlen ma utrudniony dostęp, może zachodzić korozja mikrobiologiczna pod wpływem działania bakterii beztlenowych. Szczególnie niebezpieczne są bakterie redukujące siarczany, bakterie utleniające siarkę i bakterie redukujące azotany (III) do amoniaku lub azotu (zob. Korozja mikrobiologiczna).

4.5. Korozja w betonie

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 24: Korozja w betonie

(ang. *corrosion in concrete*) dotyczy zniszczeń korozyjnych materiałów metalowych stosowanych do wzmocnienia konstrukcji betonowych.

Do wzmocnienia konstrukcji betonowych stosuje się zbrojenie, czyli stalowe wkładki w formie prętów lub kształtowników, które zatopione w betonie, nadają konstrukcji większą sztywność i chronią przed rozciąganiem. Jako materiał zbrojeniowy wykorzystuje się 16 gatunków stali zbrojeniowej, które muszą spełniać normę PN-EN 1992-1-1:2008. Najczęściej stosowane stale zbrojeniowe to S235JR, B500B, 34Cr4. Elektrolit wypełniający pory betonu zawiera wodorotlenki potasu, sodu oraz wapnia i jest silnie zasadowy - jego pH mieści się w granicach 12,5 do 13,5 [65]. Żelazo w takim zasadowym roztworze cieczy porowej ulega pasywacji i pokrywa się tlenkami żelaza zgodnie z reakcją (4.9):

$$2\,\mathrm{Fe} + 6\,\mathrm{OH^-} \longrightarrow \mathrm{Fe_2O_3} + 3\,\mathrm{H_2O} + 6\,\mathrm{e} \tag{4.9}$$

Korozja stali w betonie może być spowodowana dwoma czynnikami:

1. spadkiem pH w wyniku karbonizacji cementu, będącym efektem reakcji wodorotlenków oraz z CO_2, jeśli pH osiągnie wartość <9 obserwuje się korozję równomierną stali [66],
2. penetracją chlorków przez pory betonu, w miejscach, gdzie chlorki docierają do stali, mogą tworzyć się obszary o obniżonym pH, chlorki działają także jako katalizatory reakcji elektrochemicznej.

Korozję stali zbrojeniowej w betonie wywołaną chlorkami można podzielić na dwie odrębne fazy:

- fazę inicjacji korozji, czyli procesu depasywacji stali zbrojeniowej w obecności jonów chlorkowych, obejmuje ona głównie sprzężone procesy dyfuzji chlorków i wilgoci przez pory betonu,
- fazę propagacji - reakcję elektrochemiczną i pękanie, odpryskiwanie i rozwarstwianie otuliny betonowej wywołane rozszerzaniem się pod wpływem rosnącej objętości produktów korozji.

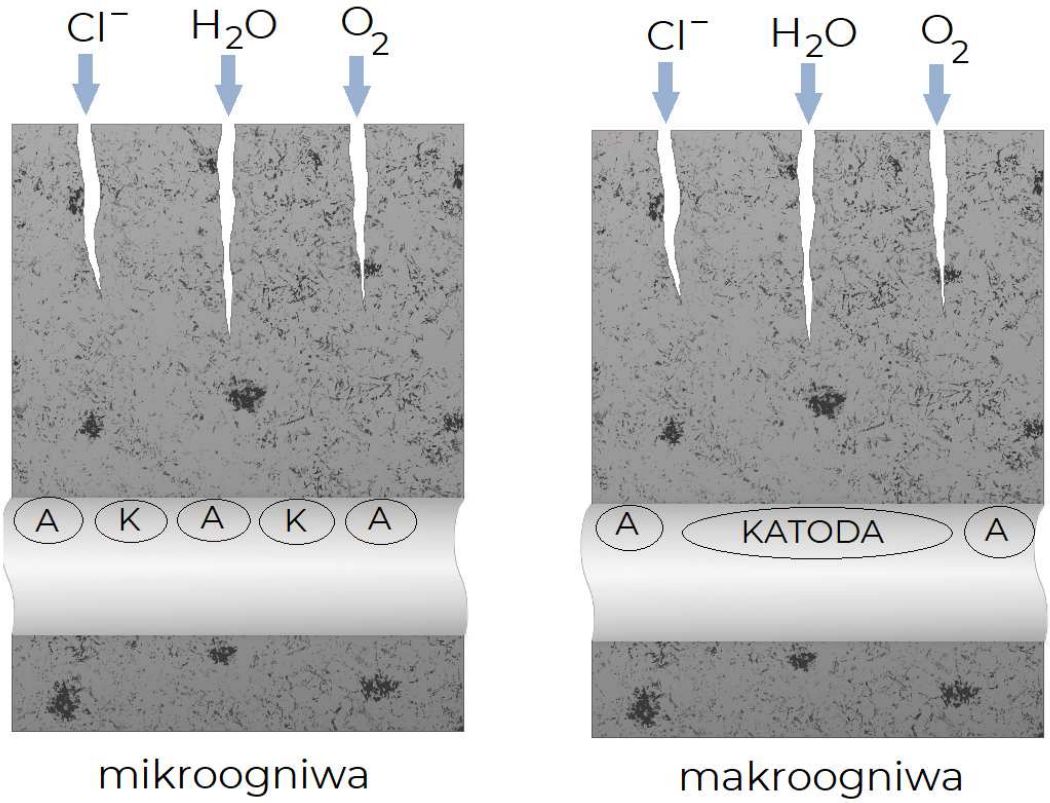
Podczas fazy propagacji na zachodzą reakcje (4.10) oraz (4.11):

$$anodowa: \mathrm{Fe} \longrightarrow \mathrm{Fe^{2+}} + 2\,\mathrm{e} \tag{4.10}$$

$$katodowa: \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H_2O} + 4\,\mathrm{e} \longrightarrow 4\,\mathrm{OH^-} \tag{4.11}$$

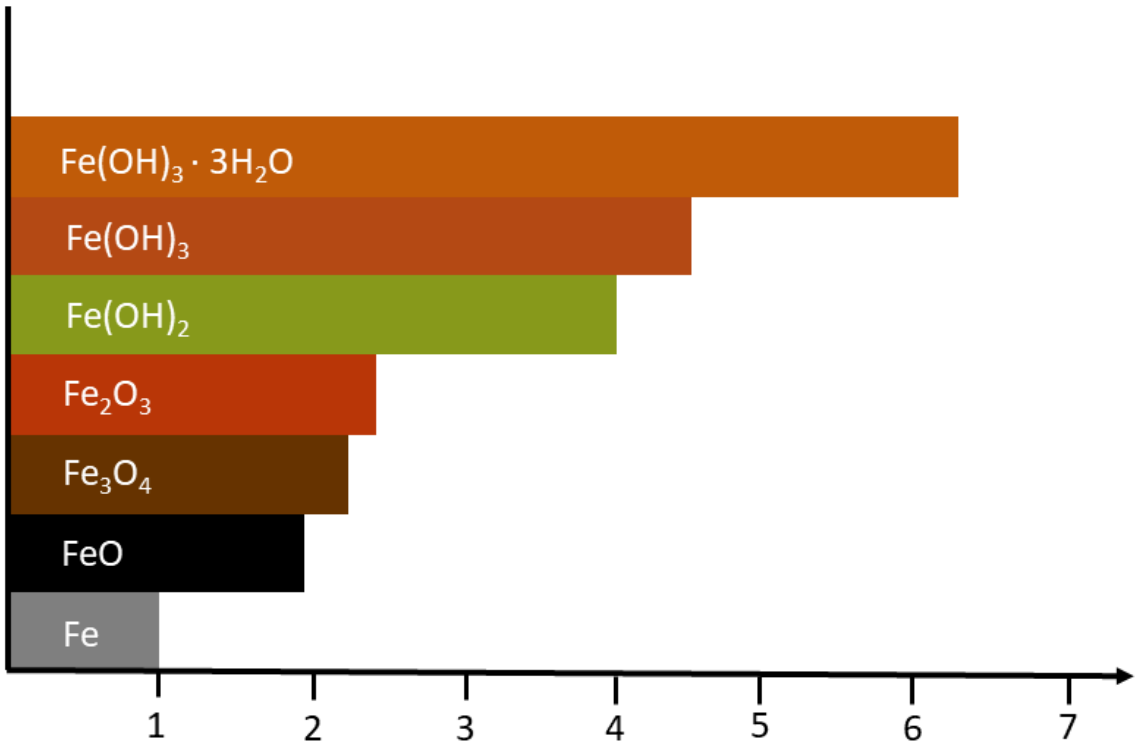
Rysunek 20: Korozja drutu zbrojeniowego w betonie.

Reakcja elektrochemiczna prowadząca do rozpuszczania metalu może zachodzić w mikroogniwach, składających się z par bezpośrednio sąsiadujących anod i katod oraz makroogniwach, składających się z przestrzennie izolowanych anod i katod. Korozja w mikroogniwach prowadzi najczęściej do równomiernego rozpuszczania żelaza, natomiast w makroogniwach może powodować korozję miejscową lub wżerową. Rys. 21 pokazuje schemat mikro– i makroogniwa na drucie zbrojeniowym.



Rysunek 21: Mikro- i makroogniwa na drucie zbrojeniowym w betonie. Autorka rys. A. Borkowska.

Kiedy stal ulega korozji, powstająca rdza, składająca się z tlenków wodorotlenków żelaza, zajmuje o wiele większą objętość niż drut, z którego powstaje [67].
Rys. 21 pokazuje stosunek objętości tlenków i hydroksotlenków żelaza do objętości czystego żelaza.



Rysunek 22: Objętość produktów korozji w stosunku do objętości czystego żelaza.

Obecność produktów korozji żelaza w dużo większej objętości, niż samo żelazo, powoduje powstawanie naprężeń rozciągających w betonie, które ostatecznie jest przyczyną pękania, rozwarstwiania i odpryskiwania betonu (Rys. 22).

Rysunek 23: Schemat korozji drutu zbrojeniowego w betonie. Autorka rys. A. Borkowska.

Powszechnie stosowaną metodą oceny szybkości korozji układu stal zbrojeniowa/cement jest stosowanie pomiarów elektrochemicznych: monitorowanie potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacyjnego - potencjał stali w betonie powinien wynosić powyżej -0,2V. Metody te pozwalają na dokładną ocenę procesów korozji i podjęcie odpowiednich działań naprawczych i konserwacyjnych [68].

Ochrona przed korozją w betonie:

1. dobór materiałów - należy stosować druty zbrojeniowe z materiałów odpornych na korozję, jak np. stal nierdzewna,
2. modyfikacja środowiska - kontrola ilości chlorków w środowisku,
3. powłoki ochronne organiczne, takie jak np. żywica epoksydowa, nanoszone na stal,
4. inhibitory korozji - np. inhibitory penetrujące, nanoszone na powierzchnię betonu, które przechodząc przez pory docierają do powierzchni metalu [69],
5. ochrona katodowa.

PODSUMOWANIE

Podsumowanie 2: Korozja w betonie

Poniższy film podsumowuje korozję stali zbrojeniowej w betonie.

https://youtu.be/UmujR8Qzhgg

Źródło: Captain Corrosion, Corrosion in Concrete - Forms of Corrosion, 7.05.2023 [dostęp 20.06.2024]. Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=UmujR8Qzhgg.

4.6. Korozja mikrobiologiczna

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

DEFINICJA

Definicja 25: Korozja mikrobiologiczna

to proces korozyjny, który jest spowodowany obecnością mikroorganizmów żywych na powierzchni metalu. Mogą to być bakterie, grzyby, glony itp. Ponieważ żyją one i rozmnażają się w szerokim zakresie pH, temperatur i ciśnień, korozję biologiczną można znaleźć w wielu środowiskach. Organizmy te tworzą na powierzchni metalu błonę biologiczną, którą nazywamy biofilmem.

Produktami metabolizmu komórkowego mikroorganizmów są często kwasy organiczne lub nieorganiczne, które przyczyniają się do zwiększonej podatności na korozję materiałów.

Zarówno w przemyśle jak i w środowisku naturalnym, gdzie występuje para wodna, gleba czy woda, zawiera ono zarówno związki organiczne jak i nieorganiczne. W takim środowisku panują bardzo dobre warunki do rozwoju różnego rodzaju mikroorganizmów. Przyczyną rozprzestrzeniania się mikroorganizmów jest ich bardzo dobra zdolność adaptacyjna do zmieniających się warunków środowiska oraz wykorzystywana przez nie różnorodność źródeł pokarmowych. Mikroorganizmy pobierają pokarm i tlen a wydalają produkty metabolizmu komórkowego, które mają właściwości korozyjne [44]. Procesy korozji mikrobiologicznej zachodzą także w środowiskach bezwodnych (np. w węglowodorach zasiarczonych).

Najczęściej bakterie klasyfikuje się ze względu na zmiany składu chemicznego środowiska wywołane aktywnością biologiczna poszczególnych rodzajów mikroorganizmów. Możemy je sklasyfikować jako [44], [70], [71]:

- bakterie tlenowe i beztlenowe,
- bakterie tworzące śluz,
- bakterie redukujące siarczany,
- bakterie azotowe, utleniające związki azotu (III) do związków azotu (V),
- bakterie utleniające żelazo,
- bakterie redukujące żelazo.

Adhezja bakterii zachodzi w kilku fazach, w oparciu o pewne właściwości fizykochemiczne organizmów [71]:

1. Transport, czyli migracja mikroorganizmów w kierunku podłoża poprzez dyfuzję, prądy przemieszczania konwekcyjnego lub aktywny ruch w oparciu o gradient stężeń określonych substancji.
2. Odwracalne wiązanie początkowe, z możliwością usuwania bakterii przyczepionych przez własną ruchliwość lub łagodne pobudzenie.
3. Trwałe, nieodwracalne wiązanie ze zdolnością do usuwania bakterii przyłączających się jedynie pod działaniem dużych sił wstrząsających.
4. Kolonizacja, podczas której komórki trwale przyłączają się do podłoża i zaczynają rosnąć oraz szybko rozmnażać się między sobą.

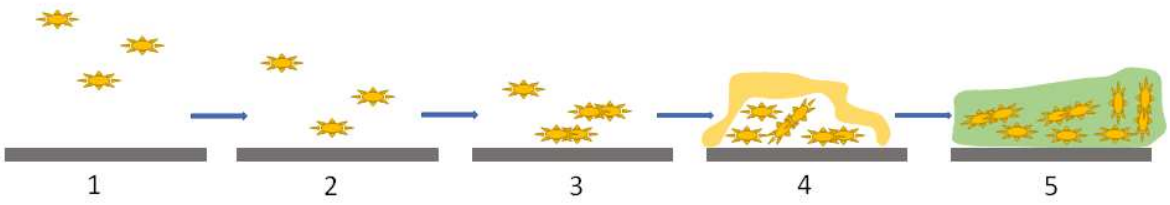
Rezultatem adhezji i wzrostu mikroorganizmów na granicy faz metal-roztwór jest tworzenie się biofilmu.

DEFINICJA

Definicja 26: Biofilm

powierzchniowa błona biologiczna zawierająca biologicznie czynne mikroorganizmy wraz z produktami ich przemian metabolicznych. Biofilm jest powszechną formą istnienia mikroorganizmów w środowisku wodnym [44].

W procesie tworzenia biofilmu możemy wyróżnić etapy, które przedstawiono na Rys. 24.



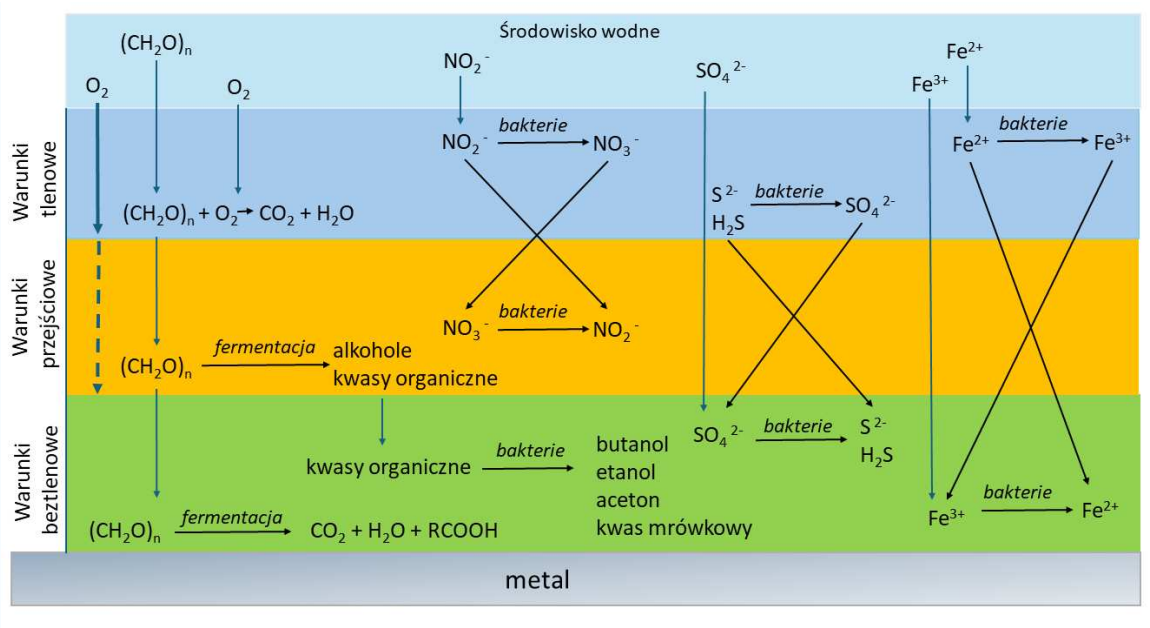
Rysunek 24: Fazy tworzenia się biofilmu: 1 - komórka bakterii, 2 - adhezja bakterii do podłoża, 3 - rozmnażanie bakterii, 4 - tworzenie mikrokolonii, 5 - formowanie błony mikrobiologicznej (biofilmu).

Inwazja biologiczna na powierzchniach metalicznych i rozwój biofilmów powodują korozję mikrobiologiczną. Korozja jest bardziej destrukcyjna, gdy występuje biofilm wielogatunkowy. Biofilm może być traktowany jako swojego rodzaju naturalny ekosystem, w którym poszczególne mikroorganizmy tworzą różnego rodzaju powiązania symbiotyczne z innymi organizmami (Rys. 25). Interakcje pomiędzy różnymi gatunkami w biofilmach mogą wywołać reakcję łańcuchową procesów metabolicznych w obszarach tlenowych i beztlenowych biofilmu, zaostrzając korozję [72], [73].

PRZYKŁAD

Przykład 10: Powiązania symbiotyczne między mikroorganizmami

Bakterie żyjące w warunkach tlenowych utleniają siarczki do siarczanów (VI). Następnie związki siarki (VI) dyfundują w głąb biofilmu, gdzie panują warunki beztlenowe. W tych warunkach bakterie redukujące siarczany powodują ich redukcję do siarkowodoru lub siarczków, tworząc obieg siarki w biofilmie. Podobne interakcje występują pomiędzy bakteriami utleniającymi i redukującymi związki azotu oraz związki żelaza [44].



Rysunek 25: Powiązania symbiotyczne pomiędzy różnego typu mikroorganizmami występujące w dojrzałej formie biofilmu [44].

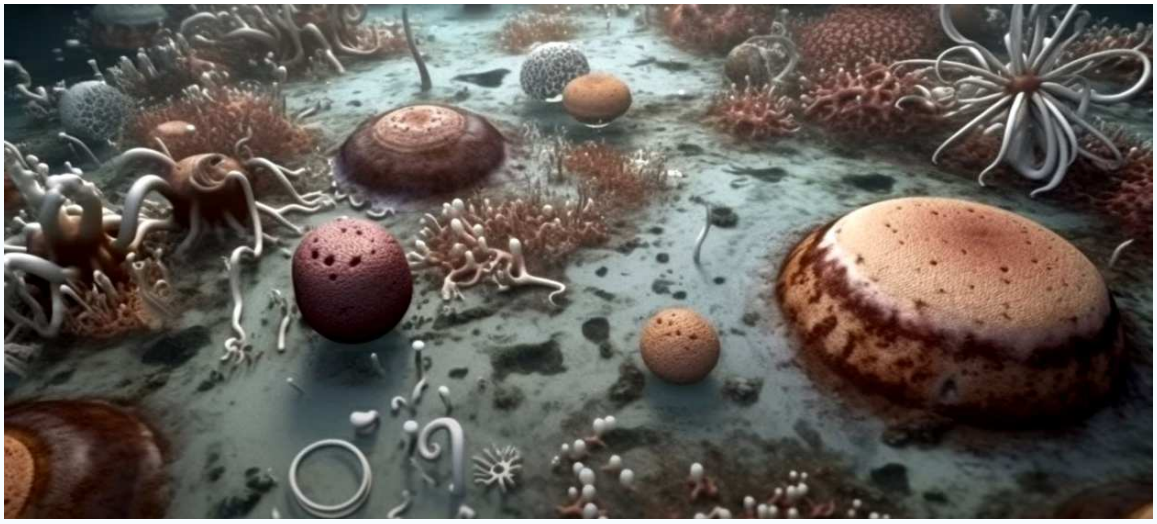
Mikroorganizmy mogą zużywać substancje zawarte w biofilmie i powodować gradient stężeń związków chemicznych ważnych dla ich aktywności metabolicznej, które są również reagentami elektrochemicznymi [71]. Typowymi skutkami wzrostu biofilmu są [71], [74]:

- wżery,
- korozja szczelinowa,
- korozja podosadowa,
- pękanie korozyjne naprężeniowe,
- selektywne roztwarzanie stopów.

PRZYKŁAD

Przykład 11: Korozja mikrobiologiczna

Film pokazuje przykłady korozji mikrobiologicznej.



https://www.youtube.com/watch?v=fdvQAgK8Q5E
Źródło: Captain Corrosion, Microbial Corrosion - Forms of Corrosion, 15.04.2023 [dostęp 20.06.2024].
Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=fdvQAgK8Q5E.

Zapobieganie korozji mikrobiologicznej

Cechy korozji mikrobiologicznej i biofilmu, sprawiają, że brak jest skutecznej ochrony przed tym rodzajem korozji. Do metod zapobiegania korozji mikrobiologicznej możemy zaliczyć [44], [75]:

1. Zastosowanie materiałów odpornych na korozję mikrobiologiczną. Przykładem może być zastosowanie rurociągów z twardego PCV lub polietylenu w miejsce podziemnych rurociągów stalowych.
2. Modyfikacja środowiska korozyjnego. Przykładem może być spłukiwanie i całkowite osuszanie elementów wyposażenia zaraz po zatrzymaniu pracy instalacji. W miejscach gdzie mogą zbierać się i mnożyć drobnoustroje stosować wyższe natężenie przepływu (1-2,5 m/s). Filtrować wodę dla usunięcia z niej zawiesin, które mogą powodować osady i stanowić schronienie dla bakterii.
3. Podnoszenie temperatury środowiska np. powyżej 113°C a także ograniczanie zastojów przepływu strumieni.
4. Zastosowanie ochrony katodowej. Może ona zapewnić ochronę konstrukcji stalowych warunkach występowania bakterii redukujących siarczany (VI).
5. Zastosowanie powłok ochronnych. Coraz częściej wprowadza się powłoki z tworzyw sztucznych.
6. Zastosowanie biocydów. Biocydy to środki stosowane do ograniczenia rozwoju bakterii i grzybów o charakterze antybiotyków.

4.7. Korozja wysokotemperaturowa

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

DEFINICJA

Definicja 27: Korozja wysokotemperaturowa

Korozja wysokotemperaturowa jest to korozja, która zachodzi w wysokich temperaturach, powyżej 400 C, gdzie powierzchnia metalu ma kontakt z chemicznie czynnym składnikiem fazy gazowej, stałej, stopionymi solami czy stopionymi metalami [76].

Korozja wysokotemperaturowa jest to korozja o mechanizmie chemicznym (zob. Mechanizmy korozji), gdyż zachodzi w wysokich temperaturach, gdzie nie ma możliwości kondensacji par, a reagenty pochodzą z fazy gazowej lub ciekłej. Produkty korozji mogą być lotne, ciekłe lub stałe. Zwykle produkty tworzą się na powierzchni stopu w postaci zgorzeliny. W pewnych przypadkach proces utleniania może zachodzić równocześnie lub wyłącznie w głębi metalu poprzez dyfuzję utleniacza w głąb materiału [49]. Metale w zależności od tego jak zachowują się pod działaniem tlenu i powietrza w wysokich temperaturach można podzielić na pięć grup [56]:

1. Metale charakteryzujące się liniowym przebiegiem utleniania. Do tej grupy zaliczamy metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych (Litowce, Berylowce).
2. Metale dla których charakterystyczny jest paraboliczny przebieg utleniania. Do tej grupy należą takie metale jak: W, Fe, Co, Cu, Ni, Mn, Be, Zr, Ni.
3. Metale utleniające się według reguły logarytmicznej. Zaliczamy do nich metale nieszlachetne, które wykazują dużą odporność na utlenianie. Tworzą one warstewki ochronne (zob. Zjawisko pasywacji). Należą do nich: Zn, Si, Al, Cr. Są to metale, które mają duże znaczenie jako podstawowe dodatki stopowe stopów żaroodpornych. metale te stosuje się także jako powłoki ochronne pracujące w warunkach korozji gazowej.
4. Metale, których tlenki są lotne w wysokich temperaturach: Mo, Os, Ru, Ir, V, W. Wykazują one także liniową kinetykę utleniania.
5. Metale szlachetne, które zaliczamy do metali termodynamicznie trwałych: Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Szybkość korozji gazowej zależy od wielu czynników:

- temperatura i czas ekspozycji,
- skład stopu (wprowadzenie dodatków stopowych),
- warunki ogrzewania,
- skład chemiczny środowiska w którym pracuje element.

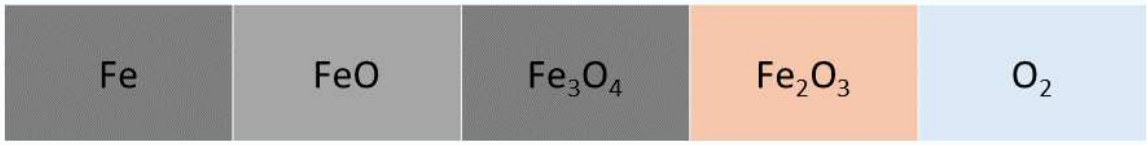
Stałe produkty utleniania w formie zgorzeliny mają najczęściej budowę warstwową jedno- lub wielofazową. Jeżeli w danych warunkach utleniania istnieje kilka termodynamicznie trwałych tlenków, powstają wówczas zgorzeliny wielofazowe.

PRZYKŁAD

Przykład 12: Utlenianie stali w podwyższonych temperaturach

W środowisku utleniającym na żelazie wytwarza się zgorzelina wielowarstwowa, która ma charakter

ochronny. Jest ona mieszanina trzech tlenków: wustytu FeO, magnetytu Fe_3O_4 i hematytu Fe_2O_3 (Rys. 26). Skład takiej zgorzeliny różni się w zależności od ciśnienia tlenu i temperatury.



Rysunek 26: Schemat wielowarstwowej zgorzeliny na żelazie w temperaturze powyżej 570 °C.

Utlenianie żelaza prowadzi początkowo do powstawania magnetytu:

$$3\,Fe + O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 \tag{4.12}$$

Dalsze utlenianie prowadzi do utworzenia na warstwie magnetytu warstwy hematytu Fe_2O_3:

$$2\,Fe_3O_4 + O^{2-} - 2\,e \longrightarrow 3\,Fe_2O_3 \tag{4.13}$$

która powoduje spowolnienie narastania warstwy magnetytu. W temp. 570 C skokowo zmieniają się parametry utleniania i pojawia się nowa faza FeO zgodnie z reakcją:

$$Fe_3O_4 + Fe^{2+} + 2\,e \longrightarrow 4\,FeO \tag{4.14}$$

Jony tlenu przemieszczają się w warstwach tlenku do podłoża, a jony Fe^{2+} i Fe^{3+} dyfundują poprzez warstwę magnetytu lub wustytu, przyśpieszając redukcję hematytu [44].

Głównymi procesami występującymi w korozji wysokotemperaturowej są reakcje utleniania, ale w zależności od składu atmosfery mogą zachodzić również inne procesy korozyjne jak:

- nawęglanie,
- azotowanie,
- siarkowanie,
- odwęglanie,
- pylenie metalu,
- wysokotemperaturowy atak wodorowy.

Czasami niektóre z tych procesów są wykorzystywane świadomie do poprawy właściwości użytkowych materiału, np, nawęglanie i azotowanie są stosowane do powierzchniowego utwardzania stali niskostopowych.

Nawęglanie zachodzi w gazach, które zawierają tlenek węgla(II) lub węglowodory (metan, etan, propan, itp.). W wysokich temperaturach CO ulega reakcji dysproporcjonowania:

$$2\,CO \longleftrightarrow C + CO_2 \tag{4.15}$$

Węgiel adsorbuje się na powierzchni metalu i może dyfundować w głąb materiału po granicach ziaren i materiał staje się podatny na korozję międzykrystaliczną. Wprowadzenie do materiału dodatków stopowych takich jak krzem, tytan, niob czy wolfram powoduje zmniejszenie szybkości nawęglania stali.

Azotowanie zachodzi jeżeli w gazach jest obecny azot, amoniak lub inne związki azotu. W wysokiej temperaturze związki azotu rozkładają się i powstaje bardzo aktywny atomowy azot, który reagując ze składnikami stopu, np, chromem, tworzy azotki. Następuje zubożenie granic ziaren stopu w chrom i materiał staje się podatny na korozję międzykrystaliczną. Nikiel i miedź są metalami, które nie tworzą stabilnych azotków w wysokich temperaturach, dlatego stopy nikiel-chrom, gdzie zawartość niklu jest 50-90% mają najwyższą odporność w atmosferach zawierających związki azotu.

Siarkowanie zachodzi, gdy w środowisku gazowym jest wysoka cząstkowa prężność par związków siarki oraz występuje często w fazie ciekłej, przypadku zasiarczonych węglowodorów (gudron, oleje opałowe, oleje napędowe). W takich warunkach preferencyjnie przebiega tworzenie siarczków niż tlenków. Tworząca się warstewka siarczków jest mniej trwała niż warstwa tlenkowa, temperatury topnienia siarczków są niższe niż temperatury topnienia odpowiadającym im tlenkom. Jeżeli warstwa siarczków ulegnie stopieniu mamy do czynienia z ciekłym elektrolitem i korozja materiału gwałtownie wzrasta. Istotny wpływ na szybkość procesu siarkowania ma skład atmosfery siarkującej. W atmosferach, które zawierają SO_2, SO_3 oraz niewielką ilość tlenu, na powierzchni tworzy się warstwa siarczkowo-tlenkowa, która ma lepsze własności ochronne niż czyste siarczki, które tworzą się a atmosferze zawierającej H_2S lub organiczne związki siarki. Tego rodzaju korozji łatwo ulega nikiel i jego stopy a stale zawierające chrom większą odporność.

Odwęglanie zachodzi pod wysokim ciśnieniem wodoru i ulegają mu głównie stale węglowe i niskostopowe. Wodór dyfunduje po granicach ziaren lub innych defektach sieciowych i reaguje z węglem lub węglikami:

$$8\,H + Fe_3C + C \longleftrightarrow 2\,CH_4 + 3\,Fe \tag{4.16}$$

Metan, który się tworzy w tym procesie jest pułapkowany w sieci metalu, powoduje, że stal staje się miękka. Dużą odporność na działanie wodoru wykazują stale zawierające odpowiednia ilość molibdenu i chromu [44].

Wysokotemperaturowy atak wodorowy (HTHA) zwany również atakiem gorącego wodoru, lub reakcją metanu dotyczy stali pracujących w podwyższonych temperaturach (powyżej 400 °C) w atmosferach bogatych w wodór, takich jak rafinerie, zakłady petrochemiczne itp. Zjawiska tego nie należy mylić z kruchością wodorową. Jeżeli stal jest wystawiona na działanie gorącego wodoru. Wysoka temperatura umożliwia cząsteczkom wodoru dysocjację i dyfuzję atomowego wodoru do stopu. Uszkodzenie stali następuje dwuetapowo [77]:

- węgiel, który jest rozpuszczony w stali reaguje z zaadsorbowanym wodorem tworząc metan który opuszcza powierzchnię. Prowadzi to do powierzchniowego odwęglania i utraty wytrzymałości powierzchni,
- zmniejszenie stężenia rozpuszczonego węgla jest siłą napędową, która powoduje rozpuszczenie w stali. Prowadzi to do utraty wytrzymałości w głębi stali i jest poważniejsze w skutkach. Jednocześnie niektóre atomy wodoru dyfundują do stali i łączą się z węglem, tworząc maleńkie kieszenie metanu na powierzchniach wewnętrznych, takich jak granice ziaren czy defekty. Metan nie może dyfundować z metalu i gromadzi się w pustkach, pod wysokim ciśnieniem inicjując pęknięcia w stali [77].

Metody zabezpieczenia przed korozją wysokotemperaturową:

- wytwarzanie stopów żaroodpornych,
- stosowanie stali niskostopowych zawierających do 9% Cr
- stosowanie powłok ochronnych,
- stosowanie ochronnych atmosfer gazowych [56].

Rozdział 5

Korozja materiałów niemetalicznych

5.1. Korozja betonu

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

DEFINICJA

Definicja 28: Beton

Beton jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych materiałów budowlanych. Jest materiałem kompozytowym wielofazowym, który składa się głównie z cementu, kruszywa i wody. Po wymieszaniu składników, mieszanina staje się ciałem stałym, które zmienia swoje właściwości w czasie dojrzewania [78].

Korozja betonu zwykle zależy od składu chemicznego zaprawy cementowej oraz od składników środowiska, w którym znajduje się beton. Ten materiał budowlany może ulegać korozji fizycznej, chemicznej oraz mikrobiologicznej. Głównymi składnikami cementu są krzemiany i gliniany wapniowe takie jak: alit - krzemian trójwapniowy ($3\,CaO \cdot SiO_2$), belit - krzemian dwuwapniowy ($2\,CaO \cdot SiO_2$), brownmileryt - glinożelazian czterowapniowy ($4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$), glinian trójwapniowy ($3\,CaO \cdot Al_2O_3$) [79]. Reakcje, które zachodzą w zaprawie cementowej po dadaniu wody są bardzo skomplikowane i z całego szeregu warto wyróżnić te które prowadzą do otrzymania wodorotlenku wapnia i uwodnionych krzemianów wapniowych [44]:

$$3\,CaO \cdot SiO_2 + 5\,H_2O \longleftrightarrow Ca(OH)_2 + 2\,CaO \cdot SiO_2 \cdot 4\,H_2O \tag{5.1}$$

$$2\,CaO \cdot SiO_2 + 3\,H_2O \longleftrightarrow Ca(OH)_2 + CaO \cdot SiO_2 \cdot 2\,H_2O \tag{5.2}$$

Podczas twardnienia betonu reakcje te osiągają stan równowagi chemicznej. Wszelkie czynniki zakłócające tę równowagę będą prowadziły do destrukcji, osłabienia czy korozji betonu.

Rysunek 27: Korozja betonu.

Procesy korozji chemicznej można podzielić na następujące kategorie [80], [81]:

- korozja ługująca,
- korozja węglanowa,
- korozja siarczanowa,
- korozja chlorkowa.

Korozja ługująca polega na rozpuszczaniu spoiwa, głównie $Ca(OH)_2$ i wynoszeniu wymywanych związków na powierzchnię betonu, gdzie przy odparowaniu wody pozostają one w postaci nalotu. O stopniu agresywności ługującej środowiska wodnego decyduje twardość wody. Najsilniejsze działanie mają wody miękkie [80]. Stwierdzono, że wymycie z betonu od 13 do 30% CaO z ogólnej jego ilości, powoduje obniżenie wytrzymałości betonu o 40 - 50% [44]. Agresywność ługująca w postaci czystej występuje rzadko, najczęściej towarzyszy jej korozja kwasowa lub węglanowa.

Korozja węglanowa spowodowana jest głównie dwutlenkiem węgla zawartym w wodzie i powietrzu lub obecnością węglanów i wodorowęglanów. Obecność CO_2 w połączeniu z procesami ługowania powodują wytworzenie na powierzchni betonu trudno rozpuszczalnej warstwy węglanowej, która uszczelnia beton:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2\,H_2O \tag{5.3}$$

W kolejnym etapie $CaCO_3$ przechodzi w łatwo rozpuszczalny kwaśny węglan wapnia:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2 \tag{5.4}$$

W wyniku tych procesów zachodzi rozszczelnienie betonu i jego degradacja [44], [80].

Korozja siarczanowa najbardziej niebezpieczna i najczęściej spotykana. Powstaje w wyniku kontaktu betonu z roztworami zawierającymi siarczany. Jony siarczanowe ${SO_4}^{2-}$ reagują ze składnikami cementu tworząc trudnorozpuszczalne produkty korozji. $Ca(OH)_2$ przechodzi w gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Również gliniany przechodzą w kompleksowe sole siarczanowe czy siarczanoglinianowe. Nowo powstałe sole mają większą objętość, podczas wzrostu ich kryształów powstają wewnętrzne naprężenia, co powoduje rysy, pęknięcia, a w końcu całkowite zniszczenie betonu. ten rodzaj korozji występuje w betonie narażonym na kontakt z wodami gruntowymi, ściekami czy wodą morską [80], [81].

Korozja chlorkowa spowodowana jest obecnością chlorków w wodach (morskich gruntowych). Chlorki reagują z $Ca(OH)_2$ co powoduje obniżenie pH betonu i zaczyna on pękać i kruszyć się [80]. Niebezpiecznym zjawiskiem jest również, jeżeli chlorki dostaną się do zbrojenia, żelazo zaczyna korodować, produkty korozji żelaza powodują powstawanie naprężeń co prowadzi do uszkodzeń mechanicznych betonu [81] (zob. Korozja w betonie).

5.2. Korozja polimerów

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

Polimery (definicja: Polimer) są materiałami, które również ulegają korozji. Zwykle termin **korozja** odnosi się do metali. W przypadku polimerów stosuje się pojęcie **starzenia** lub **degradacji**. Mechanizm korozji polimerów jest całkowicie odmienny od korozji metali czy stopów.W przypadku degradacji tworzyw sztucznych dominują procesy chemiczne lub fizykochemiczne, a procesy elektrochemiczne nie maja miejsca. Procesy powodujące starzenie polimerów można sklasyfikować jako [82]:

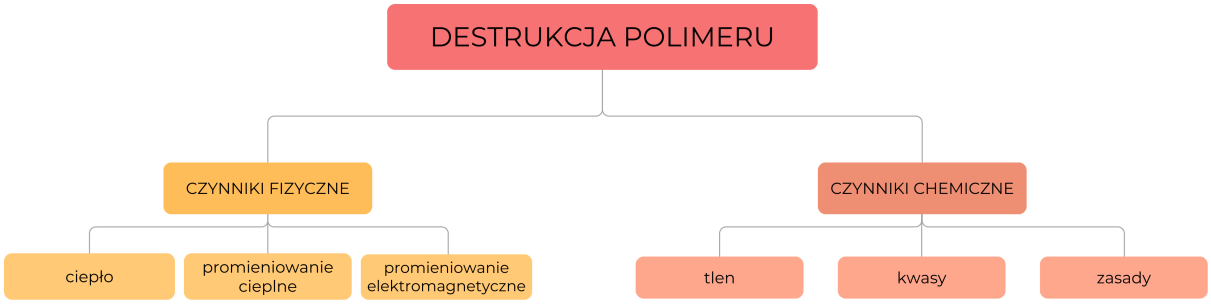
- **pęcznienie**, które zwykle spowodowane jest wnikaniem rozpuszczalników do wnętrza polimeru,
- **rozpuszczanie**, gdzie pod wpływem rozpuszczalnika następuje osłabienie wiązań van der Waalsa,
- **rozerwanie wiązań kowalencyjnych**, które może być następstwem reakcji chemicznej polimeru ze składnikami otoczenia, promieniowaniem elektromagnetycznym czy rozkładem termicznym.

Wszystkie te procesy mogą zachodzić równocześnie, osobno lub w różnych kombinacjach.

Duże znaczenie w procesie korozji polimerów mają procesy dyfuzji rozpuszczalnika. Jeżeli polimer zbudowany jest z dużych cząsteczek, które są bardziej uporządkowane, to będzie on bardziej odporny na korozję. Łańcuchy polimerowe ulegając niszczeniu prowadzą do zmniejszenia masy cząsteczkowej polimeru. Wyróżniamy trzy takie procesy:

- depolimeryzacji,
- destrukcji,
- degradacji.

Proces **depolimeryzacji** jest odwrotny do procesu polimeryzacji. Produktem końcowym procesy są monomery. W procesie **destrukcji** łańcuchy polimerowe rozkładają się na mniejsze cząsteczki, jednak inne niż monomery. Destrukcję polimeru wywołują zazwyczaj czynniki fizyczne lub chemiczne (Rys. 28).



Rysunek 28: Czynniki powodujące destrukcję polimeru.

Degradacja powoduje zmiany w budowie cząsteczkowej polimeru. Może ona polegać na spadku masy cząsteczkowej, przebudowie struktury, np. przez sieciowanie lub cięcie łańcuchów.

Negatywne skutki korozji polimerów i kompozytów polimerowych związane są z:

- przemianami fazowymi,
- zmianą naprężeń wewnętrznych,
- zjawiskami zachodzącymi na granicy faz (np. utrata więzi adhezyjnej pomiędzy osnową polimerową a wzmocnieniem).

Zmiany strukturalne w polimerze są spowodowane przemianami fizycznymi lub chemicznymi podczas przeróbki, eksploatacji czy magazynowania. Skutkiem procesów korozyjnych zachodzących w polimerach może być: zmiękczenie, zwęglenie, spękanie, rozwarstwienie, kruchość odbarwienie, rozpuszczanie lub pękanie [83].

Ze względów praktycznych korozję polimerów możemy sklasyfikować, ze względu na sposób inicjacji korozji. Należą do nich:

- degradacja termiczna,
- degradacja mechaniczna,
- fotodegradacja,
- degradacja radiacyjna,
- biodegradacja,
- degradacja chemiczna.

Degradacja termiczna zachodzi wtedy, gdy polimer w podwyższonej temperaturze zaczyna ulegać zmianom chemicznym bez jednoczesnego udziału innego związku chemicznego. Często trudno jest rozróżnić degradację termiczną od termochemicznej, ponieważ materiały polimerowe rzadko są chemicznie „czyste". Zanieczyszczenia lub dodatki obecne w materiale mogą reagować z matrycą polimerową, jeśli temperatura jest odpowiednio wysoka [84].

Fotodegradacja jest szczególnym i bardzo ważnym przykładem korozji polimerów jest degradacja pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Promieniowanie to stanowi ok. 4% naturalnego promieniowania słonecznego i ma wystarczającą energię aby rozbić niektóre główne wiązania występujące w polimerach (C-C, C-N, C-O, N-H, C-H). Powoduje ono kruchość, blaknięcie, pękanie powierzchni i kredowanie polimerów. Kiedy polimer jest wystawiony na działanie światła dziennego przez długi okres czasu, zwykle wykazuje słaba odporność mechaniczna i zmiany w wyglądzie. Odporność na warunki atmosferyczne i promieniowanie UV różni się w zależności od rodzaju polimeru i gatunku żywicy. Tego typu korozji można uniknąć dodając do polimeru przeciwutleniacze, które zużywają tlen niezbędny do reakcji degradacji, lub dodatki, które absorbują promieniowanie ultrafioletowe, uwalniając jej poprzez fluorescencję w postaci

promieniowania o niższej energii (widzialnej lub podczerwonej), która nie jest wystarczająca do rozerwania wiązań [83], [85].

Biodegradacja polimerów jest powszechna jeżeli dotyczy polimerów naturalnych (Biopolimery). Wiadome jest, że organizmy żywe nie tylko syntezują biopolimery, takie jak białka, kwasy nukleinowe, polisacharydy, ale są również zdolne do ich degradacji. Ogólny mechanizm degradacji polimerów do małych cząsteczek stosowany przez naturę jest mechanizmem chemicznym. Organizmy żywe są zdolne do wytwarzania enzymów, które mogą atakować biopolimery. Atak jest zwykle charakterystyczny zarówno w odniesieniu do pary enzym/biopolimer, jak i miejsca ataku na polimer [84]. Większość polimerów wytwarzanych przez człowieka (syntetycznych) jest raczej obojętna na biologiczny atak enzymatyczny. Początkowo uznano ten fakt za korzystny, jednak w miarę ogromnego wzrostu produkcji polimerów syntetycznych, pojawiły się problemy wzrostu ilości odpadów z tworzyw sztucznych. Czas degradacji polietylenu w środowisku oszacowano na ok. 300 lat [86], PET (zob. Poliestry - politereftalan etylenu) na 16 do 48 lat [87]. Inne polimery syntetyczne (np. Polimery winylowe czy Polimery na bazie estrów alifatyczno-aromatycznych) dzięki obecności grup funkcyjnych (hydroksylowych, karbonylowych czy karboksylowych) szybciej ulegają degradacji, od kilku tygodni do kilku lat [88].

Pękanie naprężeniowe to powstawanie pęknięć pod wpływem naprężeń rozciągających i środowiska korozyjnego. Naprężenia mogą być spowodowane rodzajem montażu lub różnego rodzaju obciążeniami. W wielu różnych elestomerach mogą powstawać pęknięcia w wyniku ataku ozonu. Drobne ślady tego gazu w powietrzu atakują wiązania podwójne w łańcuchach elestomeru. Kauczuk naturalny, kauczuk styrenowo-butadienowy i nitrylowo-butadienowy są najbardziej podatne na tego typu degradację. Pęknięcia są zawsze zorientowane pod kątem prostym do osi odkształcenia, tworzą się zatem na obwodzie w wygiętej gumowej rurce.Takie pęknięcia są niebezpieczne gdy powstają np. w przewodach paliwowych, bo może to skutkować wyciekiem paliwa i pożarem [48].

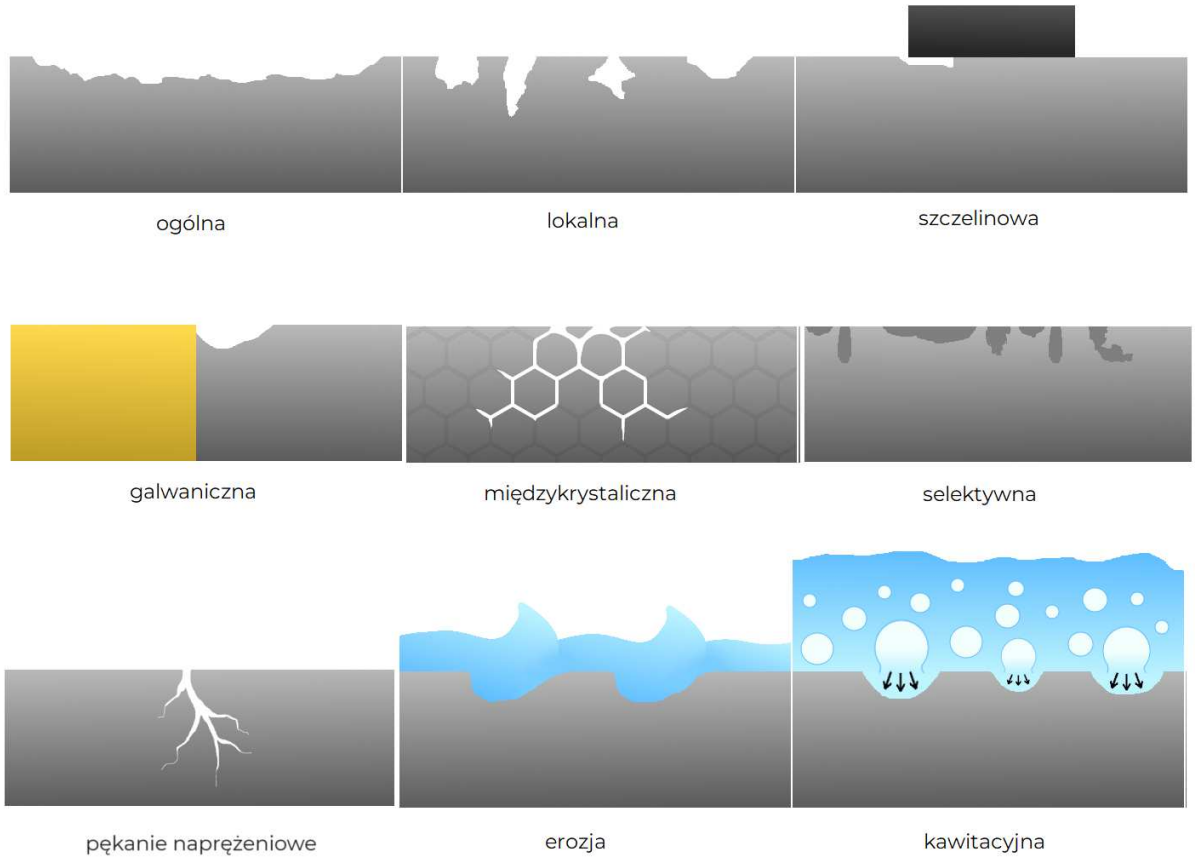
Rozdział 6

Zniszczenia korozyjne

6.1. Rodzaje zniszczeń korozyjnych

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

Korozja materiałów może być spowodowana przez wiele różnych zjawisk. Rodzaj zniszczeń korozyjnych zależy od tego, jaki rodzaj procesu korozyjnego jest przyczyną zniszczenia/zmiany stanu materiału. Inne będą skutki korozji ogólnej, inaczej będzie oddziaływać na materiał korozja lokalna, jeszcze inne właściwości materiału zostaną zmienione na skutek zachodzenia procesu korozji międzykrystalicznej. Rys. 29 przedstawia najczęściej spotykane typy zniszczeń korozyjnych.



Rysunek 29: Typy zniszczeń korozyjnych. Autorka rys. A. Borkowska.

W kolejnych modułach zostaną omówione rodzaje zniszczeń, spowodowane procesami korozji:

- ogólnej,
- lokalnej,
- wżerowej,
- selektywnej,
- międzykrystalicznej,
- pękania korozyjnego,
- kruchości wodorowej,
- szczelinowej,
- ciernej,
- zmęczeniowej,
- erozyjno-kawitacyjnej.

6.2. Korozja ogólna

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 29: Korozja ogólna

(ang. *general corrosion*) nazywana także równomierną polega na tym, że materiał koroduje równomiernie na całej bądź niemal całej powierzchni, która styka się ze środowiskiem korozyjnym. Tworzące się produkty korozji są słabo związane z podłożem i nie stanowią bariery ochronnej zapobiegającej dalszej degradacji materiału.

Rysunek 30: Korozja równomierna.

Korozji ogólnej ulegają stale niestopowe oraz niskostopowe w środowisku atmosferycznym (na wolnym powietrzu), w okolicy zbiorników wodnych (baseny, jeziora, rzeki, morze, ocean), a także w wilgotnej glebie. Większość stopów metali, w tym stale o wyższej jakości, ulega korozji równomiernej w środowisku kwaśnym. Korozja ogólna materiału wynika z występowania na powierzchni korodującego metalu mikroogniw - powierzchnie anodowe i katodowe są bardzo małe i równomiernie rozmieszczone na korodującej powierzchni, która staje się tzw. elektrodą mieszaną. Miejscami pełniącymi rolę katody mogą być np. wtrącenia niemetaliczne (tlenki, siarczki), nierówności powierzchni, dyslokacje (przemieszczenia atomów w sieci metalicznej).

Rys. 31 przedstawia szyny kolejowe, które uległy korozji ogólnej w środowisku kopalni soli (po lewej) oraz środowisku atmosferycznym (po prawej).

Rysunek 31: Korozja ogólna szyny kolejowej w różnych środowiskach.

Ochrona przed korozją ogólną:

- projektowanie,
- dobór materiałów,
- inhibitory korozji,
- ochrona katodowa,
- powłoki metaliczne,
- powłoki nieorganiczne,
- powłoki organiczne.

PODSUMOWANIE

Podsumowanie 3:

https://youtu.be/UNGjdbO544c

Źródło: Captain Corrosion, Uniform Corrosion - Forms of Corrosion, 6.04.2023 [dostęp 20.06.2024]. Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=UNGjdbO544c.

6.3. Korozja lokalna

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 30: Korozja lokalna

(ang. *localized corrosion*) polega na miejscowym, scentralizowanym uszkodzeniu korozyjnym powierzchni metalu, powstałym w wyniku korozji ogniwa galwanicznego spowodowanej lokalną niejednorodnością elektrochemiczną (Rys. 32).

Rysunek 32: Korozja lokalna.

Rodzaje korozji lokalnej:

- wżerowa,
- międzykrystaliczna,
- selektywna,
- szczelinowa.

Poszczególne typy korozji lokalnej zostaną omówione szczegółowo w kolejnych modułach.
Rys. 33 przedstawia przykłady korozji lokalnej.

Rysunek 33: Przykłady korozji lokalnej.

6.4. Korozja wżerowa

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 31: Korozja wżerowa

(ang. *pitting corrosion*) polega na przerwaniu warstwy pasywnej i lokalnym wytrawieniu metalu pod tą warstwą w formie wżeru. Ten rodzaj korozji nazywany bywa „chorobą stanu pasywnego".

Korozja wżerowa powodowana jest obecnością agresywnych jonów w roztworze, np. jonów chlorkowych, fluorkowych F^-, jodkowych I^-, bromkowych Br^-, chloranowych (VII) ClO_4^-, azotanowych NO^{3-}, siarczanowych SO_4^{2-}, węglanowe CO_3^{2-}. Korozji tego typu ulegają metale pasywujące się takie, jak: stopy aluminium, magnezu, kadmu, żelaza,w tym stale chromowo-niklowe, niklu,cyny, tytanu, cynku, czy cyrkonu [8].

PRZYKŁAD

Przykład 13: Korozja wżerowa stali nierdzewnej

Stal nierdzewna zawiera dodatek chromu, powodujący powstawanie na powierzchni hydrokso-tlenkowej warstwy pasywnej. Obecność chlorków np. w środkach czyszczących używanych w zmywarkach, może spowodować korozję wżerową sztućców wykonanych z takiej stali.
Rys. 34 pokazuje wżery powstałe na powierzchni sztućców wykonanych ze stali nierdzewnej.

Rysunek 34: Wżery na powierzchni stali nierdzewnej.

Ten typ korozji może być zapoczątkowany zgodnie z jednym z kilku mechanizmów [89]:

1. mechanizmu penetracji warstwy pasywnej przez agresywne jony (np. chlorkowe),
2. selektywną adsorpcję agresywnych anionów na warstwie pasywnej w miejscu o niższej energii powierzchniowej, np. nad ujściem dyslokacji, granicą ziaren, czy wtrąceniem,
3. nieciągłością warstwy pasywnej (pęknięciem, zarysowaniem, uszkodzeniem przez np. przepływ cieczy).

W miejscach, gdzie zachodzi korozja wżerowa tworzą się niewielkie zagłębienia, które stopniowo pogłębiają się w miarę postępu procesu. Taki rodzaj korozji jest trudny do wykrycia we wczesnej fazie, ponieważ uszkodzenia są małe.
Można wyróżnić cztery etapy tworzenia wżerów [90]:

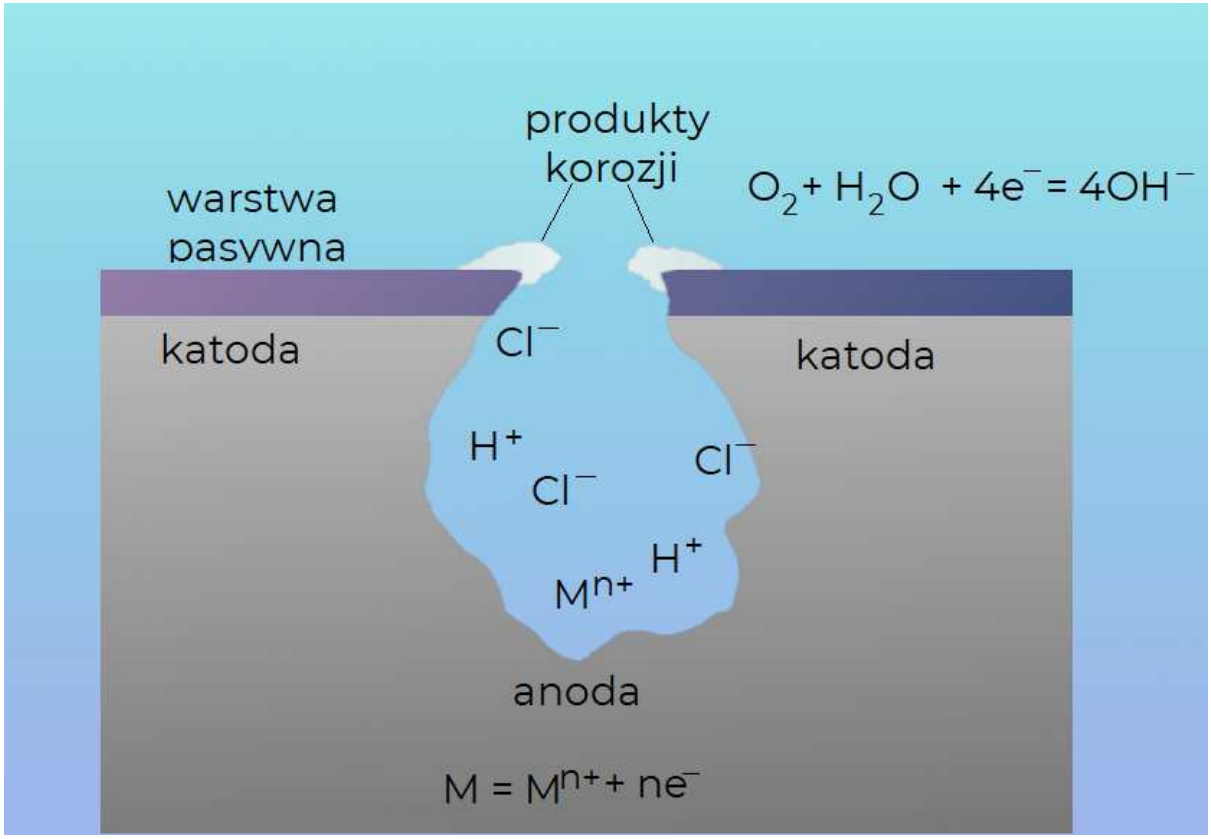
1. adsorpcja jonu na granicy tlenek-roztwór,
2. penetracja warstwy pasywnej przez jony,
3. utworzenie wżeru metastabilnego - małego, zanikającego (samoleczącego się) wżeru,

4. propagacja (narastanie) wżeru stabilnego.

Propagacja wżeru zachodzi w wyniku kilku równoczesnych zjawisk [8]:

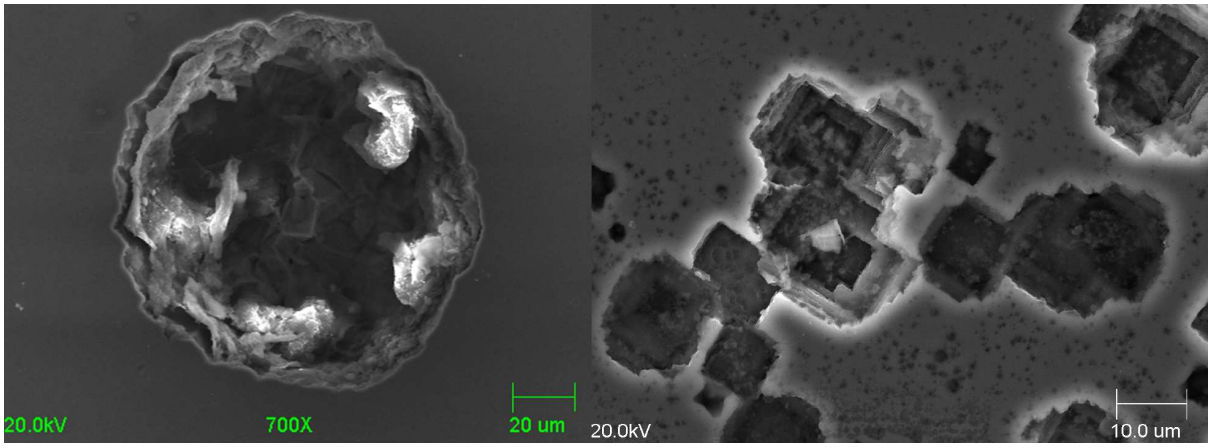
- odsłonięty metal w miejscu pojawienia się wżeru ulega reakcji utleniania (reakcja anodowa), rozpuszczając metal i uwalniając dodatnie jony M^+ do roztworu,
- na otaczającej wżer pasywnej powierzchni, która pełni rolę katody, zachodzi redukcja tlenu,
- uwolnione jony metalu hydrolizują wewnątrz wżeru, tworząc wodorotlenek oraz jony wodorowe, obniżając tym samym pH i powodując zakwaszenie wżeru,
- ujemne jony chlorkowe migrują do wżeru, aby zneutralizować dodatni ładunek, dodatkowo zwiększając kwasowość,
- niskie pH i wysokie stężenie jonów chlorkowych wewnątrz wżeru (nawet dziesięciokrotnie wyższe niż na zewnątrz) sprzyjają ciągłemu rozpuszczaniu metalu, tworząc samopodtrzymujący się cykl wzrostu wżeru, nazywany mechanizmem autokatalitycznego wzrostu wżeru.

Rys. 35 prezentuje uproszczony mechanizm tworzenia wżerów.



Rysunek 35: Mechanizm tworzenia wżerów.

Szybkość penetracji (wzrostu wgłąb metalu) wżeru jest kontrolowana przez szybkość redukcji tlenu w miejscach pełniących rolę katody, np.na wtrąceniach międzymetalicznych, leżących tuż pod warstwą pasywną (tlenkową) [91].



Rysunek 36: Wżery na stali kwasoodpornej (po lewej), monokrystalicznym krzemie (po prawej).

Ochrona przed korozją wżerową:

1. dobór materiałów, np. zastosowanie stali zawierającej nierdzewnej z zawartością powyżej 5% molibdenu,
2. modyfikacja środowiska, np. usunięcie chlorków,
3. ochrona anodowa, np. anodowanie - wytworzenie odpowiednio grubej warstwy tlenkowej odpornej na przebicie,
4. ochrona katodowa.

Poniżej film podsumowujący korozję wżerową.

https://youtu.be/k5QdeDwLJj8
Źródło: Captain Corrosion, Pitting Corrosion - Forms of Corrosion, 22.05.2023 [dostęp 20.06.2024].
Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=k5QdeDwLJj8.

6.5. Korozja międzykrystaliczna

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

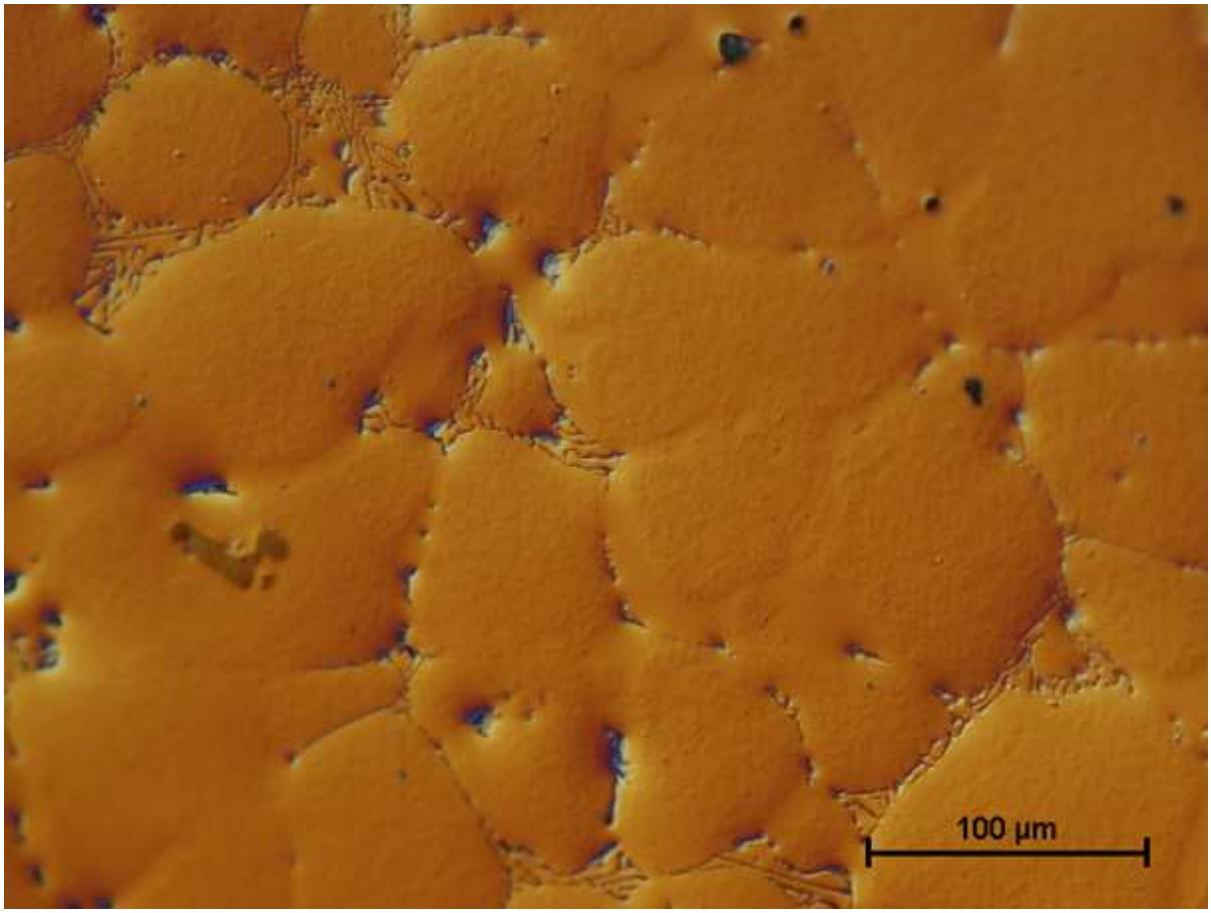
Definicja 32: Korozja międzykrystaliczna

(ang. *intergranular corrosion*) jest to rodzaj korozji, która przebiega wzdłuż granic ziaren w metalu (Rys. 37).

Rysunek 37: Schemat korozji międzykrystalicznej.

Korozja międzykrystaliczna jest szczególnie niebezpiecznym typem korozji, ponieważ sam proces nie objawia się na powierzchni metalu/stopu, natomiast powoduje drastyczny spadek wytrzymałości i plastyczności materiału.

Podczas chłodzenia stopu, składającego się z dwóch lub więcej pierwiastków ze stanu ciekłego, powstają kryształy (ziarna), które rosną, tworząc front zestalonego metalu o stale zmieniającym się składzie, zależnym od składu konkretnego stopu. Elementy metalu, które zawierają fazy lub pierwiastki o niższej temperaturze topnienia, są wypychane na front zestalających się ziaren aż do zetknięcia się z powierzchnią sąsiednich kryształów, tworząc granice ziaren. Granice mogą wówczas zawierać różnorodne pierwiastki i fazy bardziej podatne na atak korozji.



Rysunek 38: Granice ziaren w stopie AlMg2.

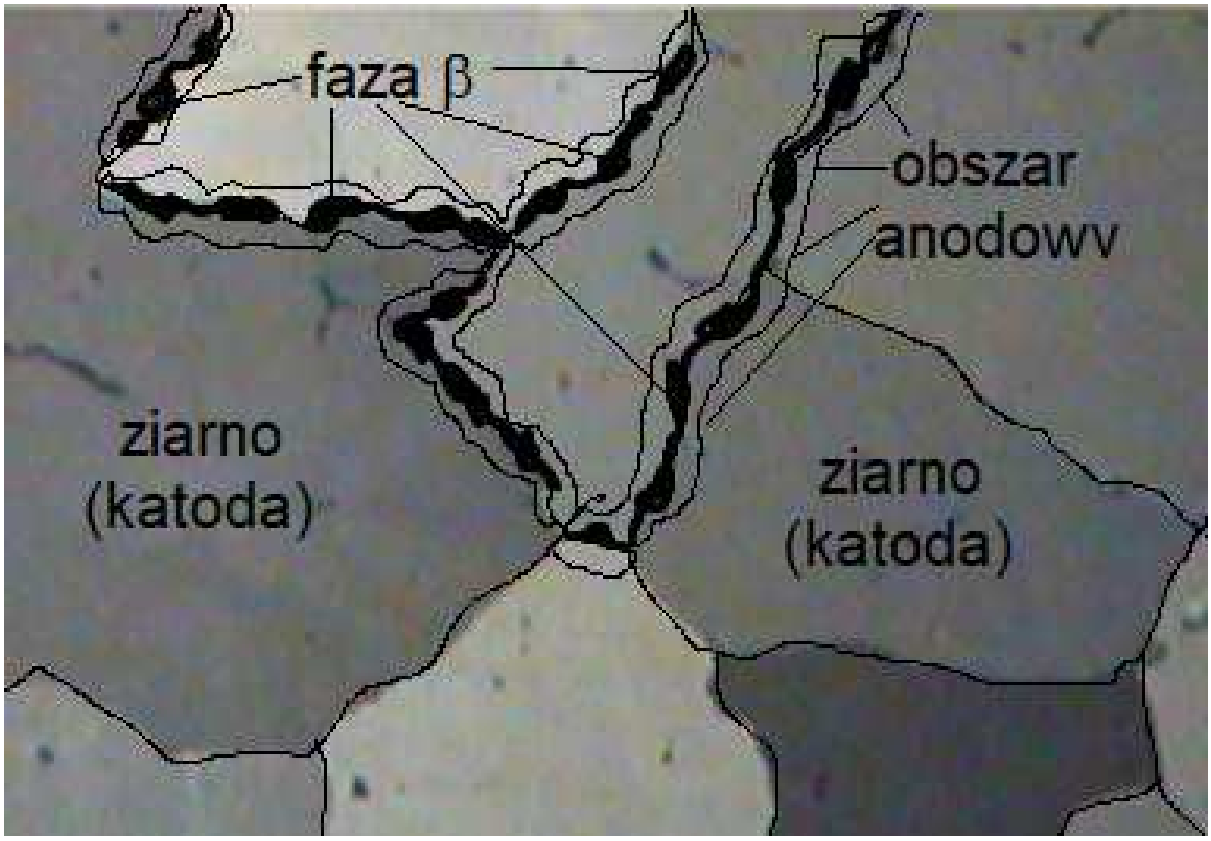
Korozja lokalna na granicach ziaren jest powodowana przez anodowe roztwarzanie [92]:

1. rejonów zubożonych w pierwiastki stopowe,
2. obszarów z wydzieleniami faz międzymetalicznych,
3. obszarów z segregacją pierwiastków stopowych lub zanieczyszczeniami.

Pozostała część stopu pełni funkcję katody. Korozji międzykrystalicznej ulegają [92]:

1. stale stopowe chromowo-niklowe,
2. stopy aluminium,
3. stopy niklu.

W przypadku stali chromowo-niklowych (nazywanych stalami nierdzewnymi) wrażliwą na korozję częścią ziarna staje się zewnętrzna strefa ziarna zubożona w chrom, z powodu wydzielania się w przestrzeni międzyziarnowej węgliku chromu $Cr_{23}C_6$ [93]. W stopach AlMg na granicach ziaren pojawia się wydzielenie β-Mg_2Al_3 [94], faza β jest elektrochemicznie bardziej aktywna w porównaniu z osnową Al, co prowadzi do korozji galwanicznej. Rys. 39 pokazuje miejsca wydzielenia fazy β w stopie Al-Mg, obszary anodowe oraz katodowe.



Rysunek 39: Obszary aktywne i wydzielenia w stopie AlMg.

Ochrona przed korozją międzykrystaliczną:

- dobór materiałów, np. zmniejszenie zawartości węgla poniżej 0,03%, dodatek pierwiastków tworzących węgliki w wyższej temperaturze (Ti, Nb), zwiększenie zawartość chromu w stali [92],
- obróbka cieplna w postaci przesycania i długotrwałego wyżarzania.

6.6. Pękanie korozyjne

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

Pękanie korozyjne

oraz mechanizmy prowadzące do takiego typu korozji zostały szeroko omówione w module Korozja naprężeniowa, pękanie korozyjne. Korozyjne pękanie naprężeniowe jest szczególnie niebezpieczne, ponieważ może wystąpić w normalnych warunkach eksploatacyjnych, prowadząc do awarii bez wcześniejszych oznak degradacji materiału. Materiałami szczególnie podatnymi na ten rodzaj korozji są [95]:

1. stale nierdzewne w środowiskach chlorków lub wodorotlenków,
2. stale węglowe i niskostopowe w wodzie morskiej, w przemyśle naftowym w obecności siarkowodoru i wodoru, zwłaszcza w warunkach wysokiego ciśnienia i w wysokiej temperaturze,
3. stopy Al serii 2xxx (np. 2024), w środowiskach o podwyższonej wilgotności i w obecności chlorków, serii 7xxx (np. 7075) w środowiskach zasadowych lub kwaśnych,
4. stopy tytanu (np. Ti-6Al-4V) w środowiskach zawierających metanol, pary kwasów oraz wodzie

morskiej,

5. miedź i jej stopy w środowiskach amoniakalnych,
6. stopy niklu (np. Inconel 600, Inconel 718) w chlorkach w podwyższonej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem,
7. Mg i jego stopy (np. AZ91, AM60): w środowiskach zawierających wilgoć i chlorki.

Zniszczenia spowodowane przez korozyjne pękanie naprężeniowe mogą być bardzo poważne i trudne do wykrycia na wczesnym etapie. Typowe rodzaje zniszczeń, które mogą wystąpić w wyniku tego procesu to:

- pęknięcia powierzchniowe, które często zaczyna się od mikroskopijnych pęknięć na powierzchni materiału,
- pęknięcia międzykrystaliczne przebiegają wzdłuż granic ziaren, osłabiając własności wytrzymałościowe materiału,
- pęknięcia transkrystaliczne, które przebiegają przez ziarna krystaliczne materiału, co prowadzi do powstawania linii pęknięć prostopadłych do naprężeń.
- rozwarstwienia prowadzące osłabienia struktury wewnętrznej materiału,
- mikropęknięcia, niewidoczne gołym okiem, które mogą prowadzić do poważnych uszkodzeń strukturalnych, jeśli rozwijają się i łączą się z innymi pęknięciami,
- kruszenie, w skrajnych przypadkach może prowadzić do całkowitego rozpadu materiału na mniejsze fragmenty.

Rysunek 40: Pęknięcia korozyjne naprężeniowe w nieprawidłowo zespawanym kołnierzu wzmacniającym. Fot. CEphoto, Uwe Aranas, Stress-Corrosion-Cracking-caused-by-weld-stress-01.jpg, licencja CC BY-SA 3.0, źródło: Wikimedia Commons.

Ochrona przed korozją naprężeniową:

- obniżenie naprężeń poniżej wartości krytycznych dla danego materiału i środowiska,
- dobór materiałów - np. stosowanie stali nierdzewnej zamiast stali węglowej w środowisku morskim,
- stosowanie powłok ochronnych,
- eliminowanie substancji powodujących korozje naprężeniową,
- stosowanie inhibitorów korozji,

6.7. Kruchość wodorowa

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 33: Kruchość wodorowa

(ang. *hydrogen embrittlement*) inaczej korozja naprężeniowa indukowana wodorem, oznacza obniżenie określonych mechanicznych parametrów metalu w wyniku przenikania wodoru i gromadzenia się go wewnątrz sieci metalicznej, co może prowadzić do wewnętrznych naprężeń w strukturze, a nawet do pęknięć.

Rozpuszczalność wodoru w stopie jest większa w stanie ciekłym niż w stanie stałym, zanieczyszczenie wodorem rozpoczyna się już we wczesnych etapach obróbki metalurgicznej. Podczas reakcji elektrochemicznych w środowisku kwaśnym w wyniku reakcji roztwarzania metalu powstają pojedyncze atomy wodoru (H), które ze względu na swoje małe wymiary mogą swobodnie przemieszczać się w przestrzeniach pomiędzy atomami metalu. Atomy wodoru łączą się tworząc gazowy wodór cząsteczkowy H_2. Zwiększająca się ilość wodoru wewnątrz metalu powoduje powstawanie ciśnienia wewnętrznego, wywołując naprężenia materiału, które prowadzą do powstawania pęknięć. Atomy wodoru mogą także reagować z niektórymi atomami metali w sieci metalicznej tworząc kruche wodorki metali (kruchość wodorkowa) [96], [97]. Kruchość wodorowa występuje w przypadku wielu materiałów metalicznych, takich jak stale niskostopowe, stale utwardzane wydzieleniowo, nadstopy i stopy aluminium. Stale nierdzewne są odporne na ten rodzaj degradacji. Kruchość wodorowa może występować w wyniku [98]:

- spawania gazowego lub spawania elektrycznego w obecności wilgoci,
- oczyszczania powierzchni metali i trawienia stali w kwasach (korozja z depolaryzacją wodorową),
- reakcji w środowiskach wodnych zawierających fluorowodór lub siarkowodór (np. korozja w wilgotnym H_2S),
- fosforanowania z użyciem kwasu,
- elektroosadzania warstw metalicznych (np. cynkowanie),
- nadmiernej polaryzacji katodowej podczas stosowania ochrony katodowej.

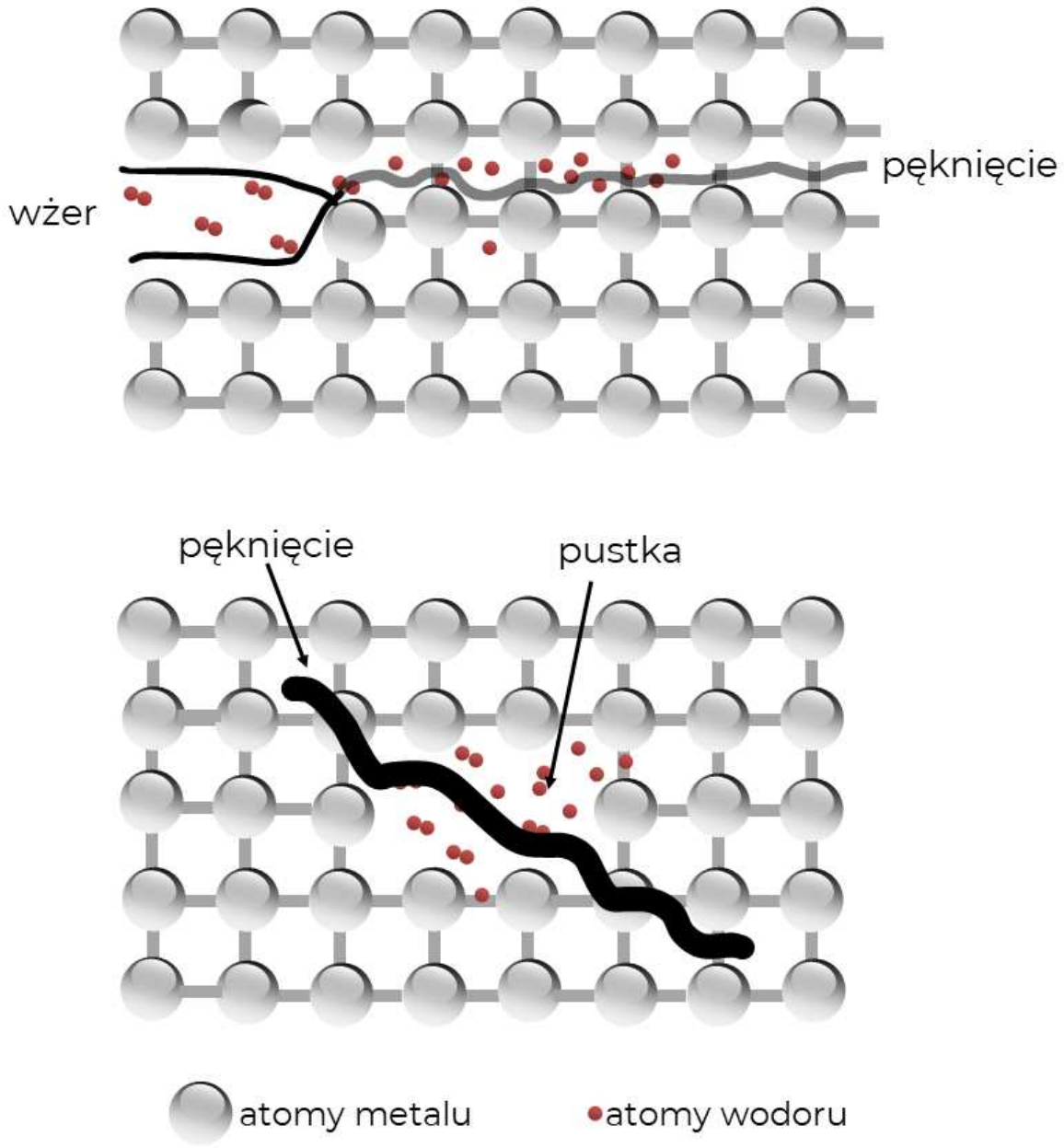
Mechanizm kruchego pękania wodorowego materiałów konstrukcyjnych można podzielić na trzy etapy [99]:

1. zarodkowanie pęknięć,
2. powolny wzrost pęknięć,
3. szybkie, niestabilne pękanie.

Na Rys. 41 przedstawiono pęknięcie wzdłuż rury będące wynikiem korozji wodorowej.

Rysunek 41: Pęknięcie spowodowane korozją wodorową Fot. CEphoto, Uwe Aranas, Steel-with-Hydrogen-Induced-Cracks-01.jpg, licencja CC BY-SA 4.0, źródło: Wikimedia Commons.

Na Rys. 42 pokazano mechanizm pękania wodorowego zapoczątkowanego gromadzeniem wodoru w pobliżu wżeru oraz pękania zainicjowanego naprężeniami wywołanymi ciśnieniem wodoru gromadzącego się wewnątrz sieci metalicznej w pustce powstałej w wyniku tworzenia kruchych wodorków.



Rysunek 42: Pękanie wodorowe spowodowane naprężeniami w pobliżu wżeru (u góry) i gromadzeniem wodoru w pustce (u dołu).

Ochrona przed kruchością wodorową:

1. powłoki metaliczne - np. zastosowanie powłok Ni, Cd, Al i Al–Ni, które mogą skutecznie hamować wnikanie wodoru [100],
2. modyfikacja powierzchni - azotowanie powierzchniowe, karbonizacja i śrutowanie zwiększają odporność na korozję wodorową,
3. dobór materiałów - modyfikacja mikrostruktury metalu poprzez zmniejszenie zawartości C, Si, P, S lub zwiększenie ilości Ni, Al, Mo redukuje ryzyko wystąpienia korozji wodorowej.

6.8. Korozja szczelinowa

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

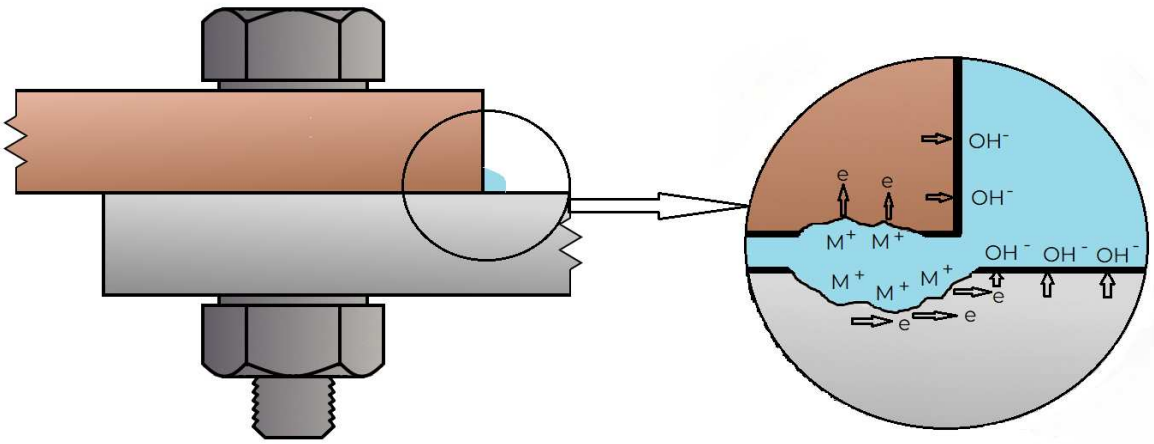
DEFINICJA

Definicja 34: Korozja szczelinowa

(ang. *crevise corrosion*) rodzaj korozji elektrochemicznej, która zachodzi w niewielkich szczelinach, w których gromadzi się ciecz korozyjna i gdzie utrudniony jest dostęp tlenu.

Rysunek 43: Schemat korozji szczelinowej.

Korozja szczelinowa Rys. 43 jest formą zlokalizowanego ataku, który występuje w zamkniętych obszarach lub szczelinach elementów metalowych. Atak jest spowodowany zmianą warunków wewnątrz szczeliny w porównaniu z roztworem na zewnątrz. Mechanizm korozji szczelinowej obejmuje kilka etapów, z których pierwszym jest zubożenie roztworu wewnątrz szczeliny w tlen poprzez jego zużycie w reakcji katodowej. Metal znajdujący się w szczelinie staje się anodą ogniwa korozyjnego. Proces anodowy polega na oddawaniu elektronów przez atomy metali i przepływie tych elektronów do cząsteczek wody, które w wyniku reakcji depolaryzacji tlenowej powodują powstawanie jonów wodorotlenowych. Rys. 44 przedstawia mechanizm korozji szczelinowej na łączeniu dwóch płyt metalowych.



Rysunek 44: Mechanizm korozji szczelinowej.

Ten rodzaj korozji może to wystąpić pomiędzy dwoma metalami lub materiałem metalicznym i niemetalicznym, nawet jeśli oba materiały są oddzielnie odporne na korozję. Korozję szczelinową obserwuje się głównie na pasywnych metalach i stopach pokrytych ochronnymi warstwami tlenków, takich jak stale nierdzewne, stopy Ti i stopy na bazie niklu zanurzone w napowietrzonych środowiskach wodnych zawierających jony Cl^- (np. woda morska i solanka) [101], [102]. Typowe obszary narażone na korozję szczelinową to:

- połączenia śrubowe,
- podkładki, uszczelki i zaciski,
- szczeliny pod izolacją,
- obszary pomiędzy bolcem, a nałożoną na niego tuleją,
- szczeliny pomiędzy metalowymi płytami,
- gwinty mocujące.

PRZYKŁAD

Przykład 14: Korozja szczelinowa zawiasów oraz podkładek.

Na Rys. 45 pokazano efekty korozji szczelinowej zachodzącej w tulejkach zawiasów oraz w szczelinach pomiędzy podkładkami w metalowej zasuwie.

Rysunek 45: Przykład korozji szczelinowej zawiasów i podkładek (po lewej), powiększenie skorodowanej zasuwy (po prawej).

PRZYKŁAD

Przykład 15: Korozji szczelinowa pomiędzy stykającymi się płytami

Rys. 46 prezentuje skutki korozji zachodzącej w szczelinach pomiędzy metalowymi płytami.

Rysunek 46: Przykład korozji szczelinowej pomiędzy płytami metalicznymi.

Ochrona przed korozją szczelinową:

- projektowanie, np. stosowanie połączeń spawanych zamiast śrubowych i nitowanych, konstrukcje wykluczające strefy zastoju elektrolitów (narożniki, kieszenie), stosowanie połączeń spawanych zamiast śrubowych i nitowanych,
- dobór materiałów,
- inhibitory korozji,
- modyfikacja środowiska,
- ochrona katodowa,
- powłoki organiczne.

PODSUMOWANIE

Podsumowanie 4:

https://youtu.be/nF_hAYNFCSI
Źródło: Captain Corrosion, Crevice Corrosion - Forms of Corrosion, 15.05.2023 [dostęp 21.06.2024].
Dostępne w YouTube: https://youtu.be_/nF_hAYNFCSI.

6.9. Korozja cierna

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

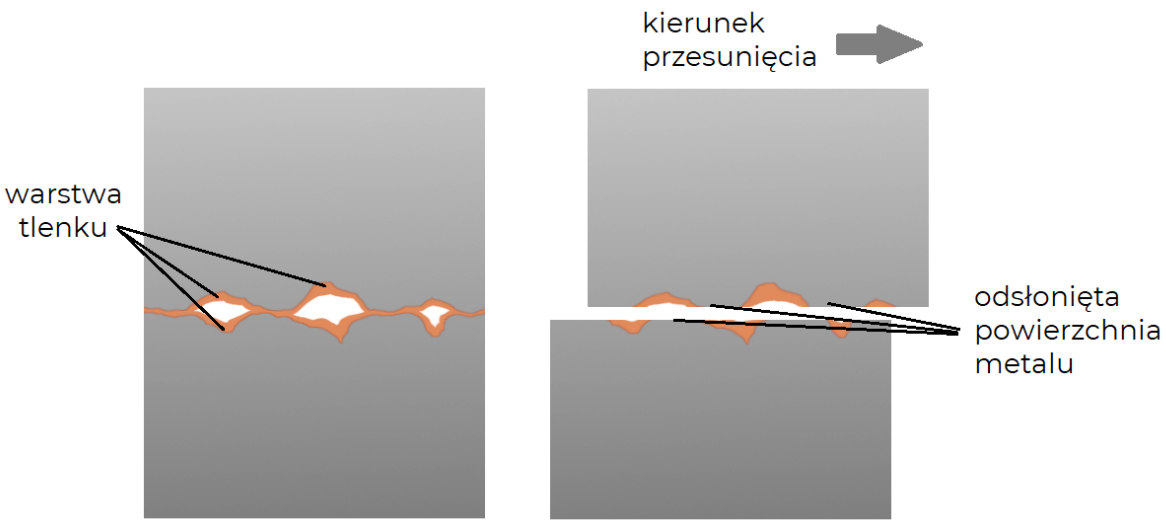
Definicja 35: Korozja cierna

(ang. *friction corrosion*) polega na niszczeniu powierzchni stykających się metali poddawanych niewielkiemu ruchowi względnemu. Efekt frettingu (tarcia) powoduje ścieranie drobnych fragmentów cząstek warstwy pasywnej z jednego lub obu materiałów i odkrywanie świeżej, podatnej na korozję warstwy metalu.

Można wyróżnić trzy główne etapy mechanizmu korozji ciernej [103], [104]:

1. kontakt pomiędzy dwiema powierzchniami metalicznymi następuje na poziomie chropowatości, ochronna warstwa tlenkowa zostaje przerwana i stykają się ze sobą gołe powierzchnie metalu,
2. w wyniku tarcia powstają drobiny, które następnie ulegają utlenieniu, cząstki te mają trudności z wydostaniem się na zewnątrz ze względu na ograniczoną amplitudę ruchu i dlatego działają jak materiał ścierny, co może zwiększać szybkość zużycia,
3. w wyniku powtarzającego się obciążenia (naprężenia normalne i styczne), po bokach obszaru obciążonego powstaje obszar podwyższonych naprężeń, co inicjuje pęknięcie na granicach obszaru frettingu, które to pęknięcie rozprzestrzenia się do wewnątrz.

Rys. 47 przedstawia uproszczony mechanizm korozji ciernej.



Rysunek 47: Mechanizm korozji ciernej. Autorka rys. A. Borkowska.

Ochrona przed korozją cierną:

- projektowanie, np. poprzez zmniejszenie wibracji powodujących tarcie,
- smarowanie powierzchni metalowych w celu zmniejszenia tarcia,
- zwiększenie obciążenia pomiędzy powierzchnią w celu zatrzymania ruchu,
- obróbka powierzchni w celu zmniejszenia zużycia i zwiększenia współczynnika tarcia.

6.10. Korozja zmęczeniowa

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 36: korozja zmęczeniowa

(ang. *corrosion fatigue*) występuje, gdy metalowy element narażony na kontakt ze środowiskiem korozyjnym jest jednocześnie poddawany powtarzającym się naprężeniom lub odkształceniom.

Ten rodzaj korozji występuje częściej w starszych urządzeniach i konstrukcjach, które były poddawane długotrwałemu użytkowaniu lub wystawionemu na działanie ekstremalnych warunków. Niemal wszystkie metale i stopy, zarówno w warunkach aktywnych, jak i pasywnych, doświadczają CF w środowisku wodnym, ponieważ ich żywotność zmęczeniowa jest zmniejszona w porównaniu z tą w środowisku inercyjnym [105].

Pękanie zmęczeniowe CF

(ang. *CF- corrosion fatigue*) zachodzi według następujących etapów, wraz ze wzrostem liczby cykli obciążenia [105],[106]:

1. cykliczne odkształcenie plastyczne,
2. inicjacja mikropęknięć,
3. rozwój małych pęknięć prowadzących do połączenia się ich w w większe pęknięcia,
4. propagacja makropęknięć.

Rys. 48 przedstawia części bramy ogrodzeniowej, która uległa rozdzieleniu w wyniku korozji wywołanej pękaniem zmęczeniowym.

Rysunek 48: Efekty pękania zmęczeniowego.

Ochrona przed korozją zmęczeniową:

- projektowanie - np. poprzez ograniczenie wibracji i wahań ciśnienia,
- dobór materiałów - zastosowanie stopów odpornych na zmęczenie korozyjne,
- stosowanie powłok oraz inhibitorów korozji w celu opóźnienia inicjacji pęknięć zmęczeniowych.

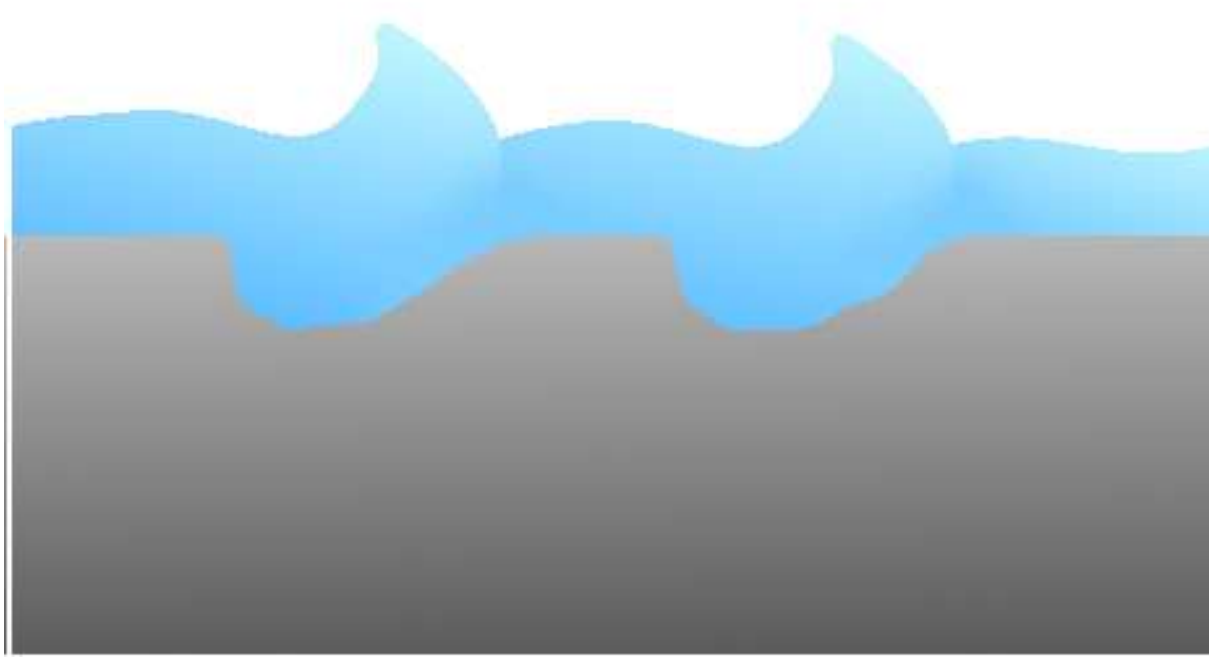
6.11. Korozja kawitacyjna – korozja-erozja

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 37: Korozja - erozja

(ang. *erosion-corrosion*) pojawia się, gdy płynąca ciecz mająca właściwości korozyjne, styka się z metalem, a wiry wytworzone na powierzchni metalu powodują jego degradację w cieczach zawierających zawiesiny cząstek stałych (Rys. 49).

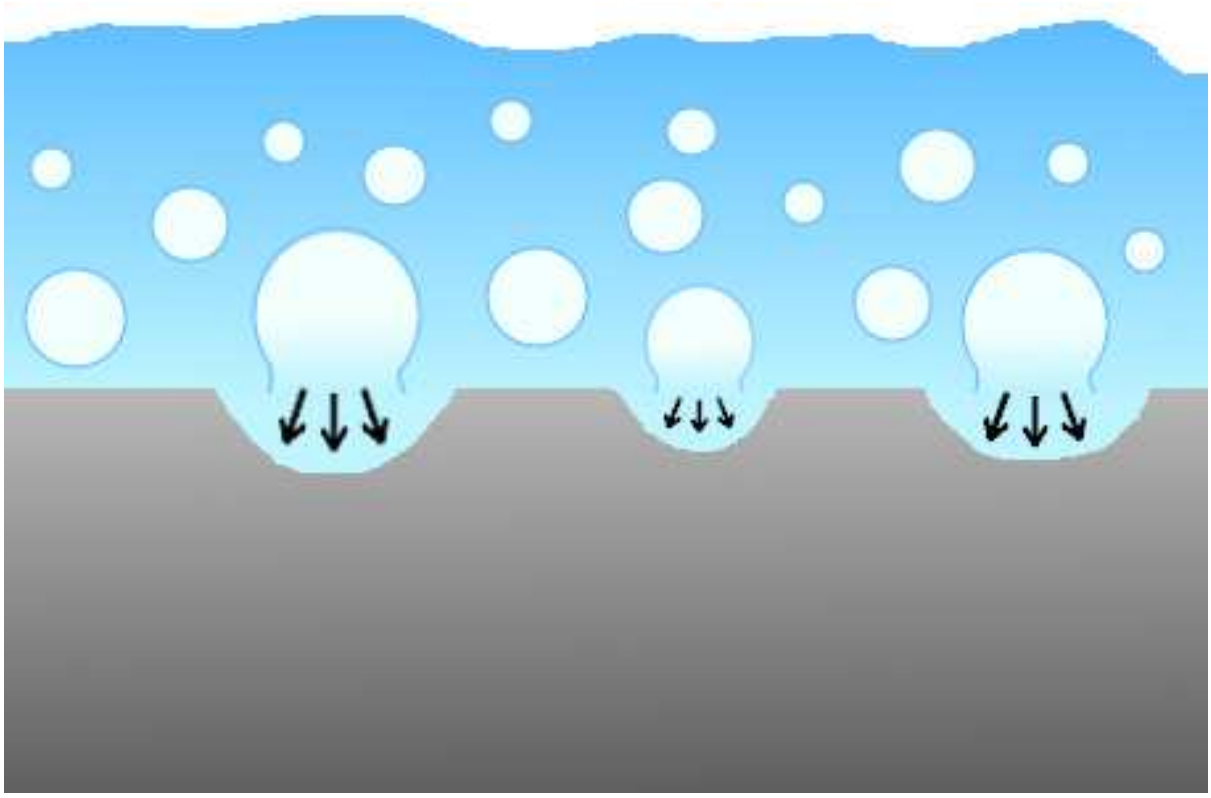


Rysunek 49: Korozja-erozja w wyniku przepływu cieczy.

DEFINICJA

Definicja 38: Korozja kawitacyjna

(ang. *cavitation corrosion*) to proces powstawania pęcherzyków powietrza w wyniku ciągłych zmian ciśnienia, a następnie ich implozji (zapadanie się), implodujące pęcherzyki gazu wytwarzają falę ciśnienia, która niszczy powierzchnię metalu w wyniku wielokrotnego powtarzania tego procesu.

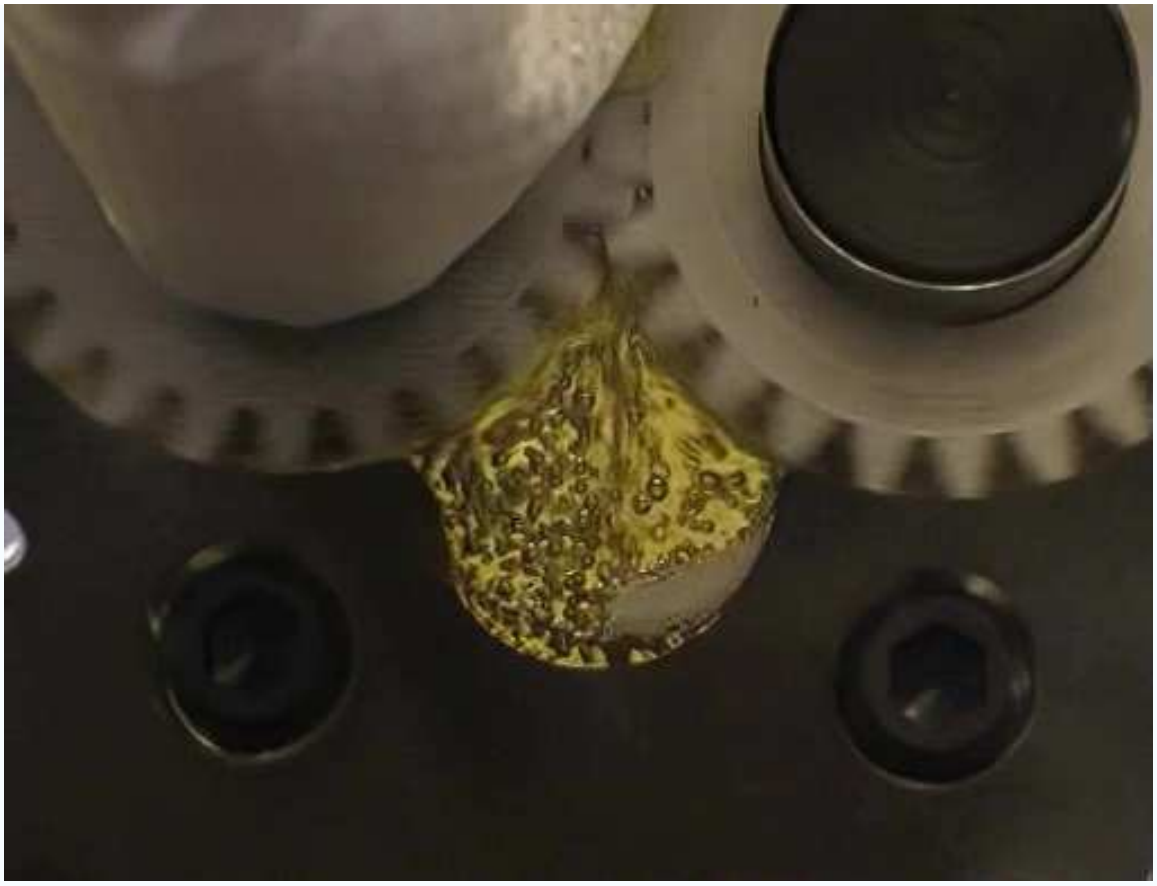


Rysunek 50: Mechanizm korozji kawitacyjnej.

Kawitacja może mieć miejsce, gdy ciecz szybko przemieszcza się przez otwory i zwężenia, na przykład gdy kształt otworu nagle zmienia rozmiar. Dzieje się tak zwykle w przypadku cieczy przepływającej w śmigłach, łopatkach mieszadeł, łopatkach turbin, wirnikach pomp. Podczas przepływu cieczy, jej duża prędkość indukuje obszary niskiego i wysokiego ciśnienia. W obszarach o niskim ciśnieniu mogą wytwarzać się pęcherzyki pary i gaz. Kiedy takie pęcherzyki przemieszczają się do obszarów o wysokim ciśnieniu, implodują i wytwarzają falę ciśnienia, która może powodować niszczenie powierzchni metalu [107].

PRZYKŁAD

Przykład 16: Proces tworzenia się pęcherzyków kawitacyjnych podczas pracy pompy przekładniowej



https://www.youtube.com/watch?v=sP6_UvP0E3g

Źródło: Research and Didactical Videos - Alessio GUARINO, Cavitation in a gear pump, 12.05.2018 [dostęp 21.06.2024]. Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=sP6_UvP0E3g.

Kawitacja może również mieć miejsce, gdy ciecze przepływają pod wysoką próżnią. Może się to zdarzyć, gdy dopływ paliwa lub płynu hydraulicznego do pompy są ograniczone, co prowadzi do powstawania wysokiego podciśnienia.

Ochrona przed korozją kawitacyjną:

- projektowanie układów hydrodynamicznych z mniejszymi różnicami ciśnień,
- zwiększenie ciśnienia w działającym układzie, w celu zapobieżenia tworzeniu się pęcherzyków w punktach niskiego ciśnienia,
- dobór materiałów, np. stosowanie materiałów o wyższej odporności zmęczeniowej,
- powłoki organiczne,
- inhibitory korozji,
- ochrona katodowa.

Rozdział 7

Ochrona przed korozją

7.1. Ochrona przed korozją

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 39: Ochrona przed korozją

(ang. *corrosion protection*) to całość działań mających na celu zmniejszenia strat materiałowych związanych z korozją. Obejmuje zarówno prewencję, jak i działania podjęte już po wystąpieniu procesów korozyjnych.

Istnieje szereg metod ochrony przed korozją. Metale można chronić już na etapie projektowania, poprzez dobór odpowiednich materiałów do warunków, w jakich ma pracować dany metalowy element, można wpływać na środowisko korozyjne zmniejszając jego agresywność, inną metodą ochrony może być zmiana potencjału chronionego metalu, bądź zastosowanie powłok ochronnych.
Rys. 51 przedstawia diagram ilustrujący rodzaje metod ochrony przed korozją.

Rysunek 51: Diagram ilustrujący sposoby ochrony przed korozją.

W kolejnych modułach zostaną omówione następujące sposoby ochrony przed korozją:

- projektowanie,
- dobór materiałów,
- modyfikacja środowiska,
- inhibitory korozji,
- ochrona anodowa,
- ochrona katodowa,
- powłoki metaliczne,
- powłoki nieorganiczne,
- powłoki organiczne.

7.2. Projektowanie

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

Ochrona przed korozją na etapie projektowania

Ochronę antykorozyjną należy planować na wszystkich etapach budowy konstrukcji stalowej, a nie wyłącznie na ostatnim etapie projektu lub dopiero podczas eksploatacji. Zasady projektowania stosowane w ochronie przed korozją zostały opisane w normie PN-EN ISO 12944-3 [108]. Projektując urządzenie lub konstrukcję z materiałów metalowych należy rozważyć, jak woda i inne zanieczyszczenia mogą gromadzić się np. w miejscach łączenia elementów konstrukcji. Należy wybrać takie rozwiązanie projektowe, które wyeliminuje lub w znacznym stopniu ograniczy liczbę miejsc, w których może nastąpić gromadzenie się wody, zanieczyszczeń, czy wilgoci, które będą stanowiły środowisko korozyjne. Ogólne wytyczne dotyczące projektowania [108]:

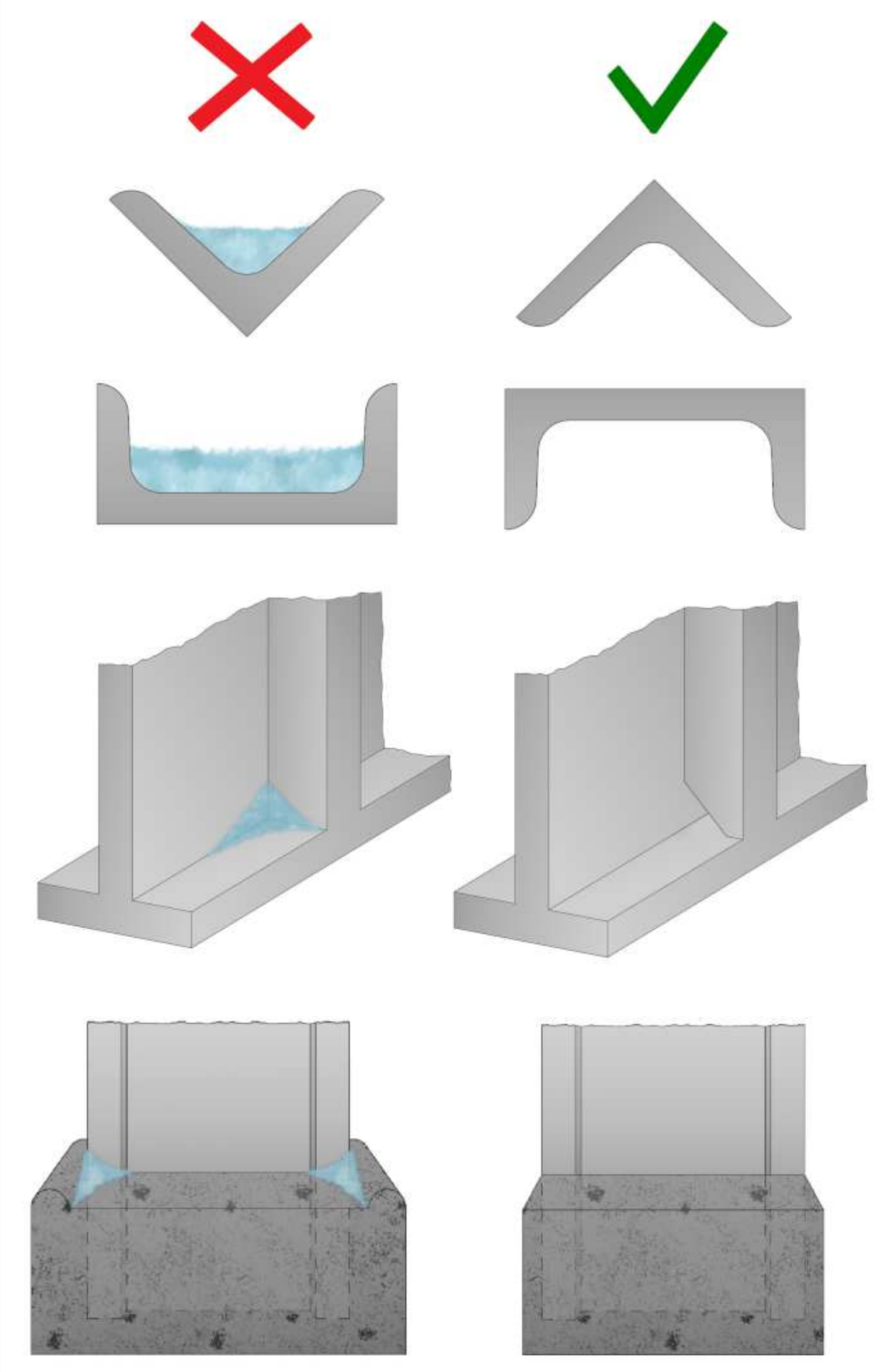
- unikanie kanałów skierowanych otworem w górę,

- eliminowanie w projekcie wnęk i szczelin, gdzie mogłaby gromadzić się ciecz,
- projektowanie połączeń kątowych tak, aby pionowy element był skierowany w dół, wnęk i szczelin,
- zapewnienie drenażu w celu umożliwienia odpływu cieczy,
- zapewnienie wentylacji w celu skrócenia czasu oddziaływania cieczy na metal,
- zabezpieczenie połączeń drewno - metal, aby wyeliminować wpływ wilgoci w drewnie na metal,
- eliminacja połączeń pomiędzy różnymi metalami w celu uniknięcia korozji galwanicznej,
- w przypadku połączeń bimetalicznych wprowadzenie powłoki izolującej metale o różnym potencjale.

PRZYKŁAD

Przykład 17: Przykłady zmian projektowych w celu ochrony przed korozją

Rys. 52 pokazuje jakie rozwiązania projektowe należy preferować, aby zapobiegać gromadzeniu się cieczy mogącej stanowić środowisko korozyjne.

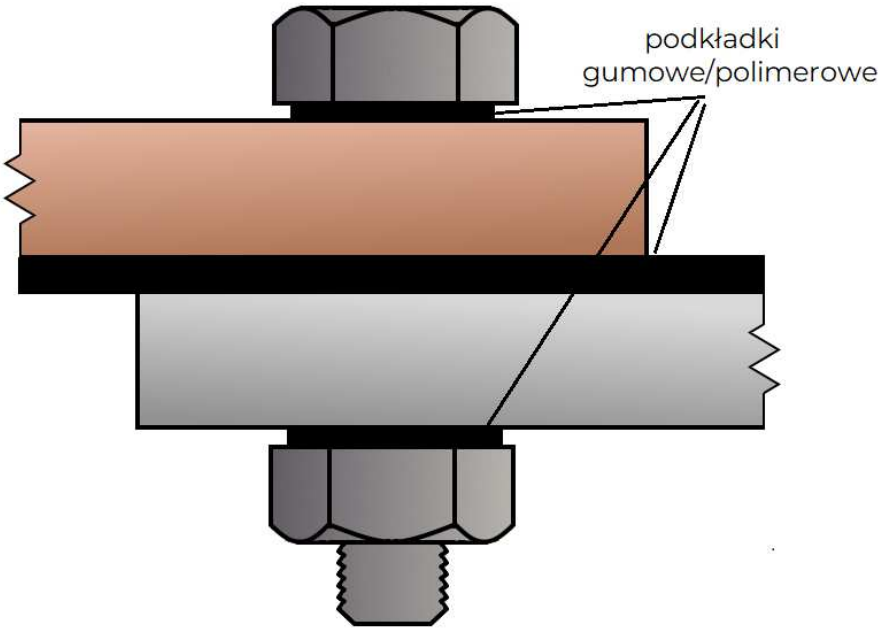


Rysunek 52: Przykłady nieprawidłowych i właściwych rozwiązań projektowych w celu ochrony przed korozją. Autorka rys. A. Borkowska.

PRZYKŁAD

Przykład 18: Ochrona przed korozją galwaniczną

Metale o różnym potencjale, których zetknięcie mogłoby spowodować wystąpienie korozji galwanicznej należy izolować poprzez zastosowanie podkładek gumowych, polimerowych lub powleczenie powłoką np. lakierem tak, jak na Rys. 53.



Rysunek 53: Zapobieganie korozji galwanicznej poprzez zastosowanie podkładek na styku metali różniących się potencjałem.

7.3. Dobór materiałów

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

Ochrona poprzez dobór materiałów (ang. *material selection*)

Nie istnieje materiał odporny na korozję w każdym środowisku. Korozji można zapobiegać jeszcze przed wprowadzeniem urządzenia lub elementu wykonanego z metalu do eksploatacji. Znając lub przewidując warunki, w jakich materiał będzie eksponowany, można zastosować odpowiedni stop lub metal, który w takich warunkach nie będzie ulegał procesom korozyjnym lub wytworzy warstwę pasywną, która zapobiegnie niszczeniu materiału. Każdy typ korozji stwarza specyficzne zagrożenie, które musi zostać oceniane przy wyborze optymalnego materiału dla danego zastosowania. Znalezienie odpowiedniego rozwiązania materiałowego oznacza rozpoczęcie od źródła problemu: określenia zagrożeń korozyjnych, jakie może

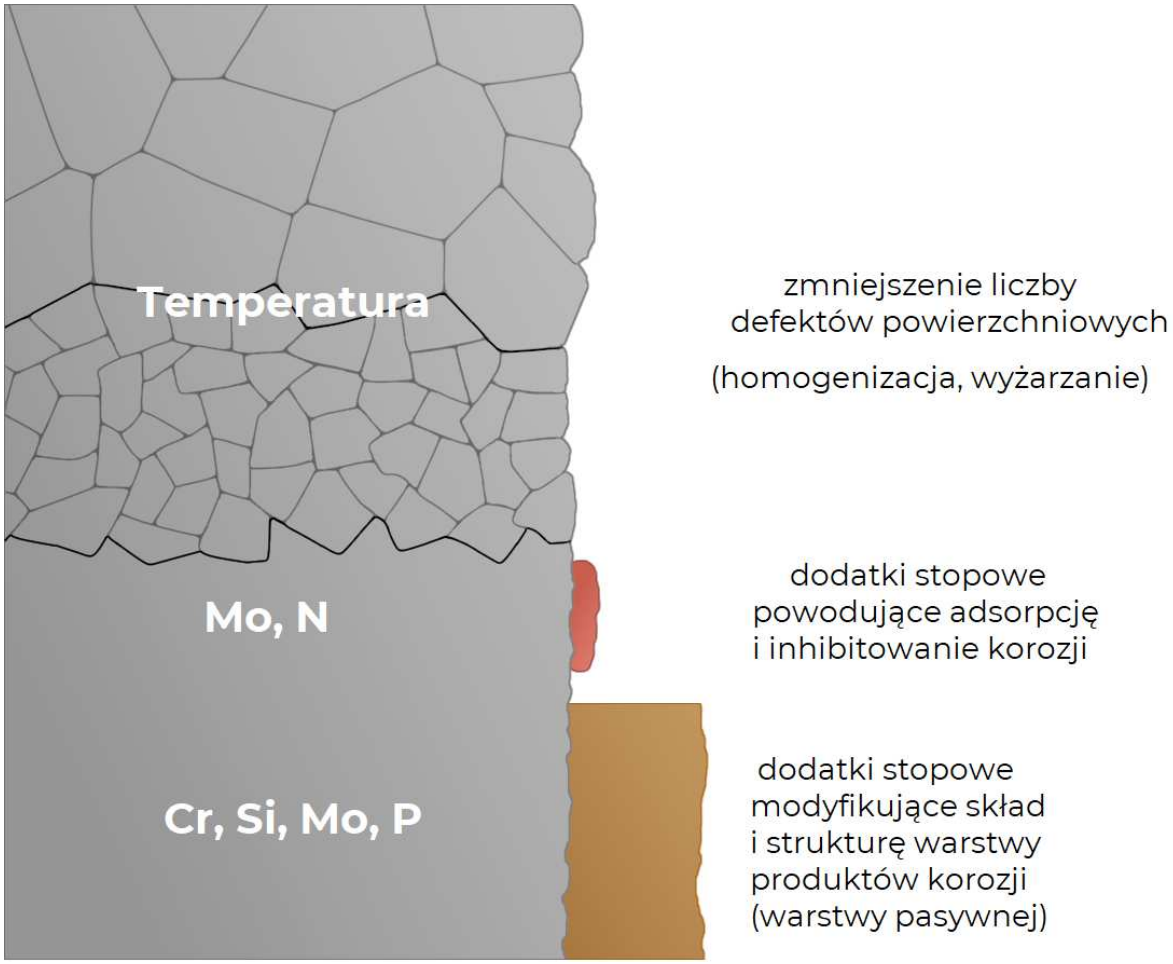
napotkać metal w danym środowisku oraz warunków technicznych, w jakich metal będzie eksploatowany [109].
Podstawowe sposoby zwiększania odporności metali na korozję to:

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

Modyfikację metali i stopów w celu zwiększenia ich odporności na korozję można ograniczyć zasadniczo do trzech procedur:

1. minimalizacji ilości defektów powierzchniowych poprzez homogenizację struktury powierzchniowej,
2. dodatku składników pełniących rolę inhibitora,
3. dodatku składników stopowych, które mogą poprawić właściwości ochronne warstwy wierzchniej produktów korozji.

Rys. 54 przedstawia schemat pokazujący wpływ różnych czynników na modyfikację własności powierzchniowych stopów.



Rysunek 54: Wpływ czynników na właściwości warstwy powierzchniowej. Autorka rys. A. Borkowska.

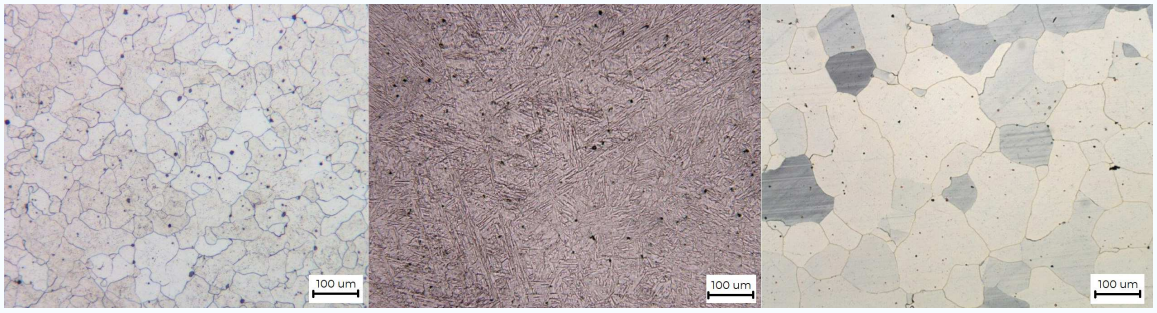
PRZYKŁAD

Przykład 19: Homogenizacja i modyfikacja struktury

Odpowiednia obróbka cieplna stali powoduje przemianę stali ferrytycznych w martenzytyczne o bardziej drobnokrystalicznej strukturze, co powoduje zmniejszenie ilości defektów powierzchniowych i większą jednorodność metalu i mniejszą podatność na korozję. Struktura stali wynika także 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. Stale odporne na korozję dzieli się ze względu na strukturę i wynikające z niej właściwości na [110]:

- stale nierdzewne austenityczne,
- stale nierdzewne austenityczno-ferrytyczne,
- stale nierdzewne ferrytyczne,
- stale nierdzewne martenzytyczne i umacniane wydzieleniowo.

Rys. 55 prezentuje zdjęcia struktury stali: ferrytycznej (po lewej), martenzytycznej (na środku), austenitycznej (po prawej).

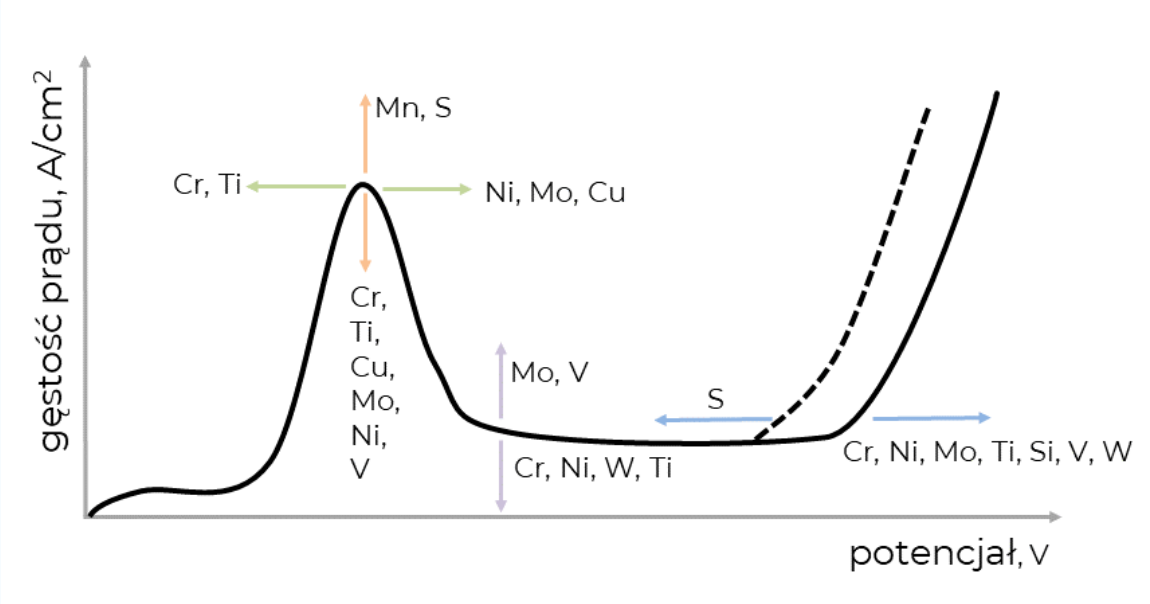


Rysunek 55: Mikrostruktura charakterystyczna dla stali: ferrytycznej (po lewej), martenzytycznej (na środku), austenitycznej (po prawej). Autor fot. S. Sobula.

PRZYKŁAD

Przykład 20: Dodatek składników pełniących rolę inhibitora

Niektóre niemetaliczne (P, N, Si) i metaliczne (Cr, Mo) składniki stopowe mogą podczas procesu korozji gromadzić się w aktywnych miejscach powierzchni metalu. Pierwiastki te reagują z rozpuszczalnikiem i tworzą nierozpuszczalne, silnie adsorbowane związki na załamaniach, stopniach i defektach strukturalnych. Blokowanie obszarów aktywnych powierzchni stopu prowadzi do zmniejszenia szybkości korozji.
Rys. 56 pokazuje wpływ pierwiastków stopowych na kształt krzywej polaryzacyjnej.



Rysunek 56: Wpływ dodatków stopowych na kształt krzywej polaryzacyjnej.

Dla podwyższenia odporności na korozję można dodawać pierwiastki obniżające potencjał piku aktywnego (Cr, Ti), obniżające gęstość prądu aktywacji (Cr, Ti, Cu, Mo, Ni, V). Na odporność korozyjną ma wpływ także obniżenie gęstości prądu pasywacji, na który wpływają dodatki stopowe takie, jak: Cr, Ni, W, czy Ti. Podniesienie odporności korozyjnej można osiągnąć także poprzez podwyższenie potencjału przebicia, na który wpływ mają: Cr, Ni, Mo, Ti, Si, V i W.

PRZYKŁAD

Przykład 21: Dodatek składników stopowych wpływających na właściwości ochronne warstwy powierzchniowej

Odporność korozyjna stopów pasywnych zależy od stabilności warstwy pasywnej i właściwości ochronnych warstwy tlenkowej. Aby otrzymać dobrą ochronną warstwę pasywną muszą zostać spełnione następujące warunki: warstwa tlenkowa powinna być w miarę możliwości jednorodna, powinna być amorficzna lub drobnokrystaliczna, powinna tworzyć strukturę zdolną do szybkiej repasywacji, W stalach nierdzewnych pierwiastkiem wpływającym na jakość warstwy pasywnej jest przede wszystkim chrom.

Warunki techniczne wpływające na szybkość korozji obejmują:

- naprężenia działające na eksploatowane materiały,
- prędkość przepływu ośrodka korozyjnego i przeszkody w przepływie,
- miejsca styku różnych metali,
- połączenia nitowane,
- szczeliny,
- drenaż i orientacja kierunkowa przepływu,
- ostre krawędzie,

- niejednorodna powierzchnia.

Rys. 57 przedstawia schemat doboru stali odpornych na określone typy korozji oraz stali najmniej odpornych na dany typ korozji [111].

Rysunek 57: Schemat doboru materiałów do typu korozji.

7.4. Modyfikacja środowiska

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

Modyfikacja środowiska korozyjnego

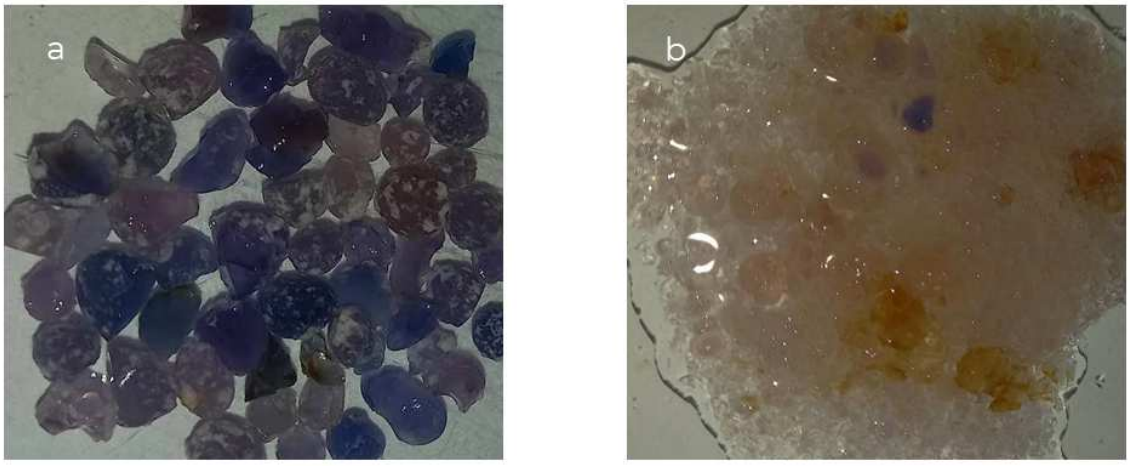
Modyfikacja środowiska może polegać na wprowadzaniu innych substancji do środowiska korozyjnego, usunięciu czynników, które przyspieszają proces korozji lub zmianie parametrów eksploatacyjnych. Główne sposoby modyfikacji środowiska korozyjnego to [112], [113]:

1. dodawanie inhibitorów korozji,
2. usunięcie czynników powodujących korozję, takich jak wilgoć, tlen, tlenek węgla (IV), jony chlorkowe,
3. zmiana parametrów eksploatacyjnych, takich jak temperatura, pH, prędkość przepływu,
4. zastosowanie powłok ochronnych (zob. Powłoki ochronne metaliczne, Powłoki ochronne nieorganiczne, Powłoki ochronne organiczne).

PRZYKŁAD

Przykład 22: Zmniejszenie wilgotności powietrza atmosferycznego

W celu zmniejszenia wilgotności w powietrzu stosuje się osuszanie za pomocą adsorbentów wilgoci. Rys. 58 przedstawia wysuszony żel krzemionkowy barwiony (po lewej) oraz żel krzemionkowy adsorbujący wodę (po prawej).

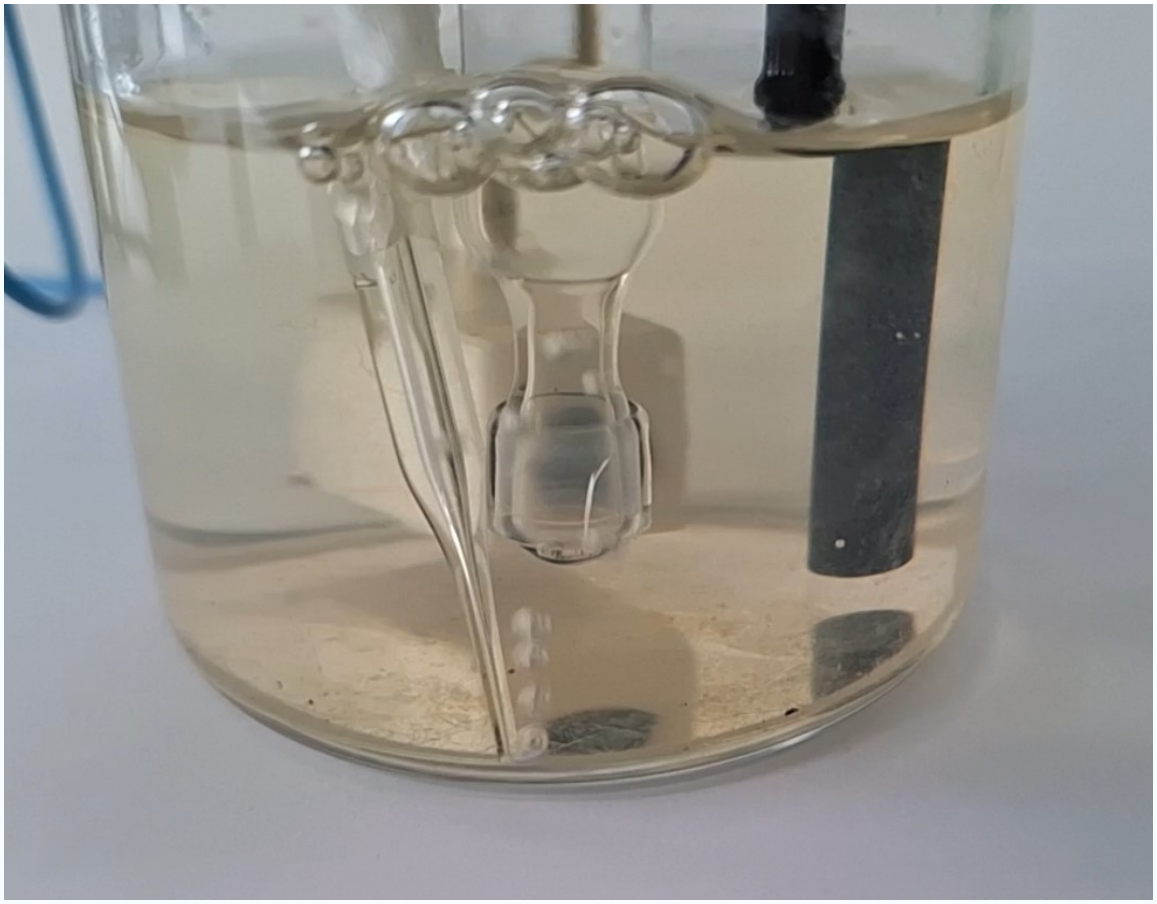


Rysunek 58: Wysuszony barwiony żel krzemionkowy (po lewej) oraz żel krzemionkowy w obecności wody (po prawej).

PRZYKŁAD

Przykład 23: Zmniejszenie stężenia tlenu, depolaryzatora

W celu usunięcia tlenu z wody, czyli zmniejszenia stężenia depolaryzatora, dodaje się do wody substancje, które wiążą tlen (np. hydrazynę) lub nasyca się wodę gazem obojętnym (np. azotem, argonem). Rys. 59 przedstawia celkę elektrochemiczną, w której znajduje się elektrolit, do którego doprowadzany jest gaz obojętny.

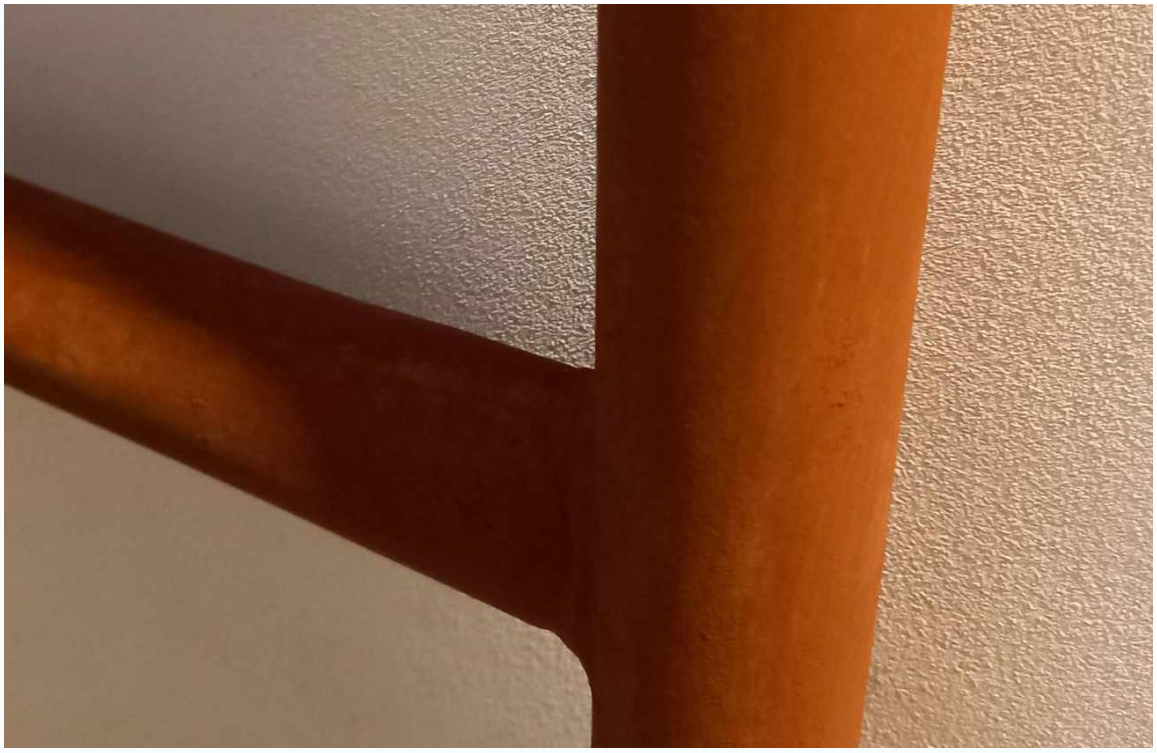


Rysunek 59: Przykład pomiaru elektrochemicznego prowadzonego w atmosferze obojętnej.

PRZYKŁAD

Przykład 24: Powłoki ochronne

Zastosowanie powłok ochronnych np. epoksydowych, polimerowych, metalicznych tworzących barierę pomiędzy materiałem, a środowiskiem korozyjnym. Rys. 60 przedstawia powłokę ochronną pokrywającą metalowe rusztowanie.



Rysunek 60: Powłoka ochronna pokrywająca metalowe rusztowanie.

Więcej nt. powłok ochronnych w rozdziałach:

- Powłoki ochronne metaliczne,
- Powłoki ochronne nieorganiczne,
- Powłoki ochronne organiczne.

7.5. Inhibitory korozji

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

DEFINICJA

Definicja 40: Inhibitory korozji

(zwane również środkami antykorozyjnymi) związki chemiczne, które powodują ograniczenie/hamowanie procesu korozji. Pod wpływem ich działania dochodzi do zmniejszenia szybkości reakcji chemicznej.

W literaturze istnieje wiele klasyfikacji **inhibitorów korozji** [114], [115], [113], [116]. Można rozróżnić podział inhibitorów ze względu na:

- skład chemiczny (inhibitory organiczne, nieorganiczne, hybrydowe (organiczno-nieorganiczne)),
- mechanizm działania (anodowe (25), katodowe (26), anodowo-katodowe (27)),
- środowisko korozyjne (inhibitory do środowisk kwaśnych, neutralnych, zasadowych),
- sposób zastosowania (28).

Ochrona przed korozją może być uzyskana za pomocą różnych mechanizmów, takich jak fizysorpcja, chemisorpcja, ochrona barierowa, tworzenie cienkowarstwowych powłok [113].

Rys. 61 przedstawia podział inhibitorów ze względu na mechanizm ich działania [115].

Rysunek 61: Podział inhibitorów korozji ze względu na mechanizm ich działania.

PRZYKŁAD

Przykład 25: Inhibitory anodowe

Do inhibitorów anodowych (pasywacyjnych) (zob. Zjawisko pasywacji) należą głównie związki nieorganiczne. Inhibitory anodowe ograniczają postęp procesu anodowego, poprzez tworzenie warstw ochronnych na powierzchni metalu. Zazwyczaj są to aniony, które w obszarach anodowych tworzą nierozpuszczalne związki z jonami metalu, które ulegają rozpuszczeniu. Do tej grupy zalicza się substancje o właściwościach utleniających, nazywane pasywatorami. Przykłady inhibitorów anodowych:

- związki chemiczne chromu na +6 stopniu utlenienia (zob. Zasady ustalania stopni utlenienia pierwiastków) aniony chromianowe (VI) CrO_4^{2-}, aniony dwuchromianowe (VI) $Cr_2O_7^{2-}$),
- związki chemiczne azotu na +3 stopniu utlenienia (aniony azotanowe (III) NO_2^-),
- związki organiczne (występują rzadziej, anion benzoesanowy $C_7H_5O_2^-$).

PRZYKŁAD

Przykład 26: Inhibitory katodowe

Zmniejszają szybkość przebiegu procesu katodowego. Najczęściej są to kationy takie jak Mg^{2+}, Ca^{2+}, $Zn_2{}^+$, które w obszarach katodowych mogą wytrącać się jako wodorotlenki, siarczany lub węglany, tworząc ochronną warstwę. W skład tych inhibitorów wchodzą, również związki chemiczne które zmniejszają stężenie rozpuszczonego tlenu w roztworze (na przykład hydrazyna (N_2H_4), siarczan (IV) sodu (Na_2SO_3) oraz związki, które podczas redukcji w obszarach katodowych podnoszą nadnapięcie wydzielania wodoru (na przykład jony Bi^{3+} i As^{3+}). Podsumowując inhibitory katodowe zmniejszają szybkość reakcji zachodzących na katodzie, takich jak redukcja tlenu w środowisku neutralnym i wydzielanie wodoru w środowisku kwaśnym. Przykłady inhibitorów katodowych:

- wodorowęglan wapnia $Ca(HCO)_3$,
- siarczan (VI) cynku (II) $ZnSO_4$,
- siarczan (VI) chromu (II) $Cr(SO_4)_2$,
- siarczan (VI) niklu (II) $NiSO_4$,

- polifosforany (np. polifosforan sodu, $Na(PO_4)_n$).

PRZYKŁAD

Przykład 27: Inhibitory anodowo-katodowe, mieszane

Zmniejszają szybkość przebiegu procesu anodowego i katodowego. Do grupy tych inhibitorów należą głównie związki organiczne. Inhibitory mieszane to związki chemiczne, w których skład wchodzą atomy tlenu, siarki (np. tiole, siarczki, disiarczki), azotu (nitryle, aminy), siarki i azotu (tiokarbamidy).

PRZYKŁAD

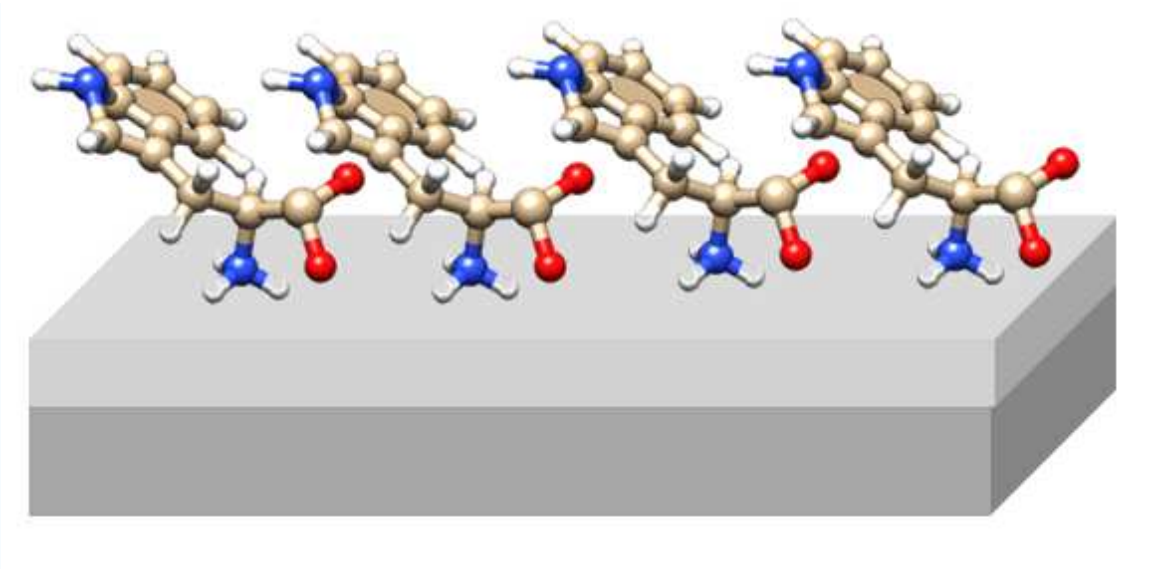
Przykład 28: Podział inhibitorów korozji ze względu na sposób zastosowania

- Dodawane do elektrolitu (środowiska): rozpuszczalne w wodzie: związki azotu $(NaNO_2)$, związki chromu (Na_2CrO_4), polifosforany; rozpuszczalne w oleju (np. inhibitory na bazie amin).
- Dodawane do powłok ochronnych, które są nanoszone np. na powierzchnię metalu (np. farby i lakiery: fosforany, krzemiany, sole cynku).
- Lotne inhibitory korozji (ang. *volatile corrosion inhibitor, VCI*). Uwaga: Lotne inhibitory korozji są substancjami chemicznymi, które łatwo parują i rozpraszają się w zamkniętej przestrzeni. Np. stosowanie papieru antykorozyjnego: papier nasączony lotnymi inhibitorami korozji jest używany do pakowania metalowych części. Parująca substancja (np. lotne aminy) chroni metal podczas przechowywania i transportu.
- Dodawane do olejów, smarów (np. tiofosforany).

PRZYKŁAD

Przykład 29: Zielone inhibitory

Zielone inhibitory korozji (ang. *green corrosion inhibitors*) to substancje pochodzenia naturalnego, które są ekologiczne, biodegradowalne, stanowiąc alternatywę dla tradycyjnych inhibitorów korozji. Przykładami takich związków są ekstrakty roślinne, oleje naturalne, polisacharydy oraz aminokwasy. Wśród źródeł zielonych inhibitorów znajdują się ekstrakty roślinne i oleje. Leki farmaceutyczne pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, aminokwasy [117], [118].
Rys. 62 przedstawia schemat procesu adsorpcji aminokwasu na powierzchni metalicznej [119].



Rysunek 62: Adsorpcja aminokwasu na powierzchni metalicznej.

7.6. Zmiana potencjału - ochrona anodowa

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

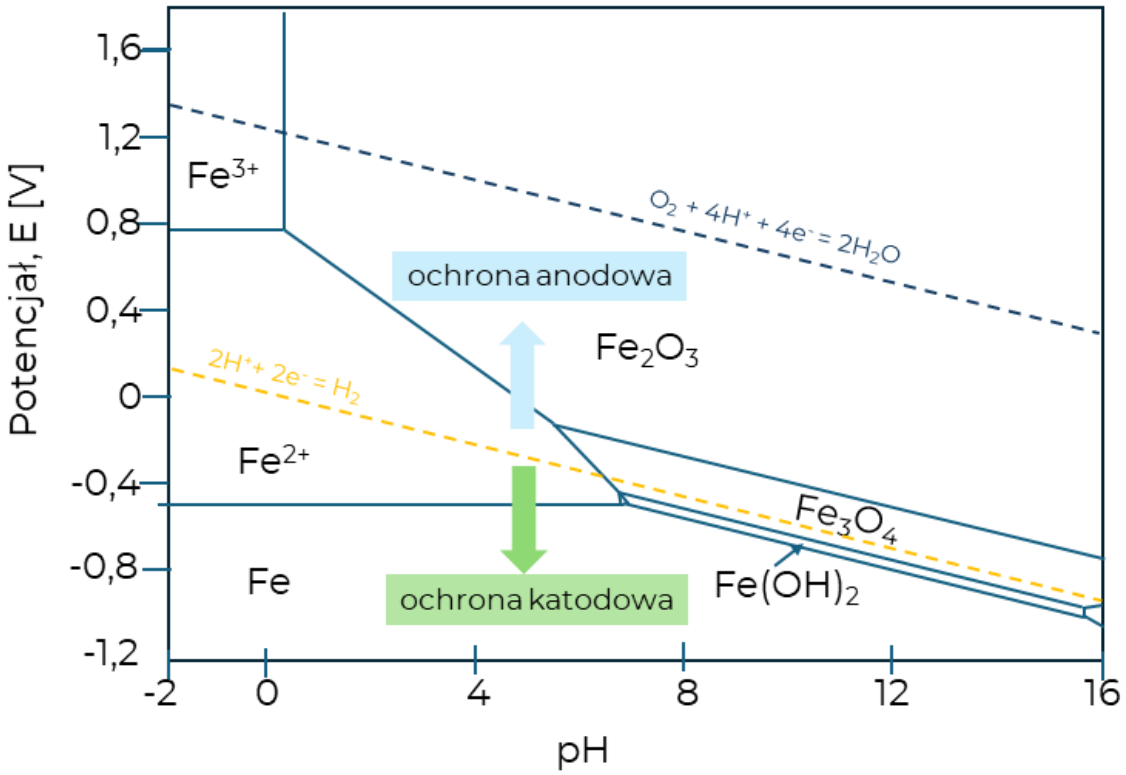
Definicja 41: Ochrona anodowa

(ang. *anodic protection*) metoda ochrony przed korozją, polegająca na utworzeniu obwodu galwanicznego, w którym chroniony metal pełni rolę anody.

Ochronę anodową metalu można uzyskać na dwa sposoby:

1. ochronę galwaniczną - poprzez pokrycie chronionego elementu metalem o wyższym potencjale,
2. ochronę elektrolityczną - poprzez dostarczenie prądu z zewnętrznego źródła i przesunięcie potencjału metalu w stonę anodową,

Rys. 63 przedstawia uproszczony diagram Pourbaix wskazujący zakresy potencjałów, w których występuje ochrona anodowa elementów i konstrukcji wykonanych ze stopów żelaza.



Rysunek 63: Uproszczony diagram Pourbaix dla żelaza.

Anodowa ochrona galwaniczna

Chroniony metal pokrywa się innym metalem o wyższym potencjale, który stanowi katodę w ogniwie korozyjnym, podczas gdy metal chroniony staje się anodą. Powłoka z metalu bardziej szlachetnego staje się powłoką izolującą - blokuje dostęp środowiska korozyjnego do powierzchni anody. Ochrona tego typu działa dopóty dopóki warstwa metaliczna pozostaje szczelna. Po przerwaniu katodowej powłoki izolującej procesy korozyjne zachodzą w sposób bardzo intensywny, ponieważ powierzchnia anody jest bardzo mała w porównaniu z powierzchnią katody [120].
Rys. 64 przedstawia stalowe elementy pióra wiecznego pokryte warstwą miedzi.

Rysunek 64: Pomiedziowane elementy pióra wiecznego. Autorka fot. A. Borkowska.

Anodowa ochrona elektrochemiczna

W metodzie tej potencjał metalu, przy pomocy zewnętrznego źródła prądu, zostaje podniesiony do wyższej wartości, przy której metal ulega utlenieniu i pokrywa się warstwą produktów utleniania, które tworzą pasywną warstwę ochronną. Anodowe utlenianie w celu ochrony przed korozją stosuje się głównie dla:

- stali nierdzewnych (wysoko-chromowych),
- stopów magnezu,
- stopów aluminium,
- stopów niklu,
- stopów tytanu.

Anodowanie przeprowadza na drodze chemicznej lub elektrochemicznej - w procesie elektrolizy.

PRZYKŁAD

Przykład 30: Anodowanie aluminium

zwane również eloksalacją, jest procesem elektrochemicznym, który polega na wytworzeniu na powierzchni profili i drobnych elementów aluminiowych warstwy tlenku aluminium Al_2O_3. Dzięki większej twardości powierzchni anodowanej elementy takie są bardziej odporne na ścieranie i uszkodzenia mechaniczne. Warstwę tlenku aluminium można barwić podnosząc atrakcyjność wizualną anodowanych przedmiotów. Rys. 64 przedstawia karabińczyk oraz oprawkę pamięci przenośnej wykonane z anodowanego, a następnie barwionego aluminium.

Rysunek 65: Anodowane i barwione aluminium stosowane w przedmiotach użytku codziennego.

Elektrochemiczną ochronę anodową wykorzystuje się do ochrony:

- konstrukcji aluminiowych [121],
- broni (czernienie),
- przedmiotów codziennego użytku itp.

7.7. Zmiana potencjału - ochrona katodowa

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 42: Ochrona katodowa

(ang. *cathodic protection*) metoda ochrony przed korozją, polegająca na zmianie potencjału narażonego na korozję metalu w stronę dodatnią tak, aby pełnił rolę katody w ogniwie korozyjnym.

Ochronę katodową metalu można uzyskać na dwa sposoby:

1. **ochronę galwaniczną**

   - poprzez połączenie chronionej konstrukcji z metalem o niższym potencjale i utworzenie ogniwa galwanicznego, w którym chroniony metal jest katodą,

2. **ochronę elektrolityczną**

   - poprzez dostarczenie prądu z zewnętrznego źródła i przesunięcie potencjału metalu w stronę katodową [122].

Katodowa ochrona galwaniczna

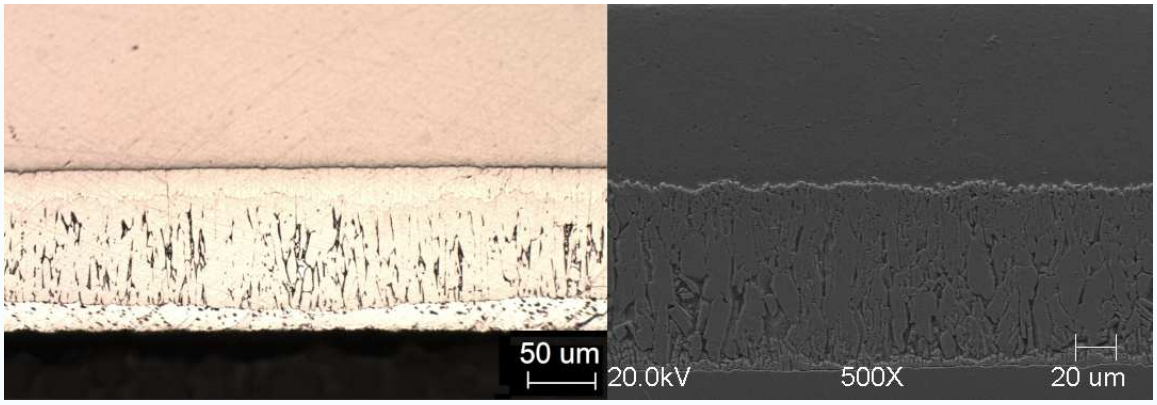
Chroniony metal zostaje połączony z innym metalem o niższym potencjale, który stanowi anodę w ogniwie korozyjnym, podczas gdy metal chroniony staje się katodą. Efekt ten można uzyskać przez przyłączenie tzw. anod ofiarnych lub poprzez pokrycie metalem o niższym potencjale. Materiałami stosowanym na anody ofiarne są najczęściej [122]:

- magnez,
- cynk,
- aluminium.

PRZYKŁAD

Przykład 31: Ochrona katodowa poprzez cynkowanie ogniowe stali

Proces cynkowania ogniowego to proces nakładania warstwy cynku na powierzchnię stali poprzez zanurzanie w roztopionym cynku. Korozja tak nałożonej powłoki cynkowej będzie postępować bardzo wolno, ponieważ stosunek powierzchni anody do katody jest bardzo duży [122]. Ochrona będzie trwała nawet po zarysowaniu warstwy cynku, ponieważ chronione żelazo jest katodą w takim ogniwie i nie ulega reakcjom utleniania.

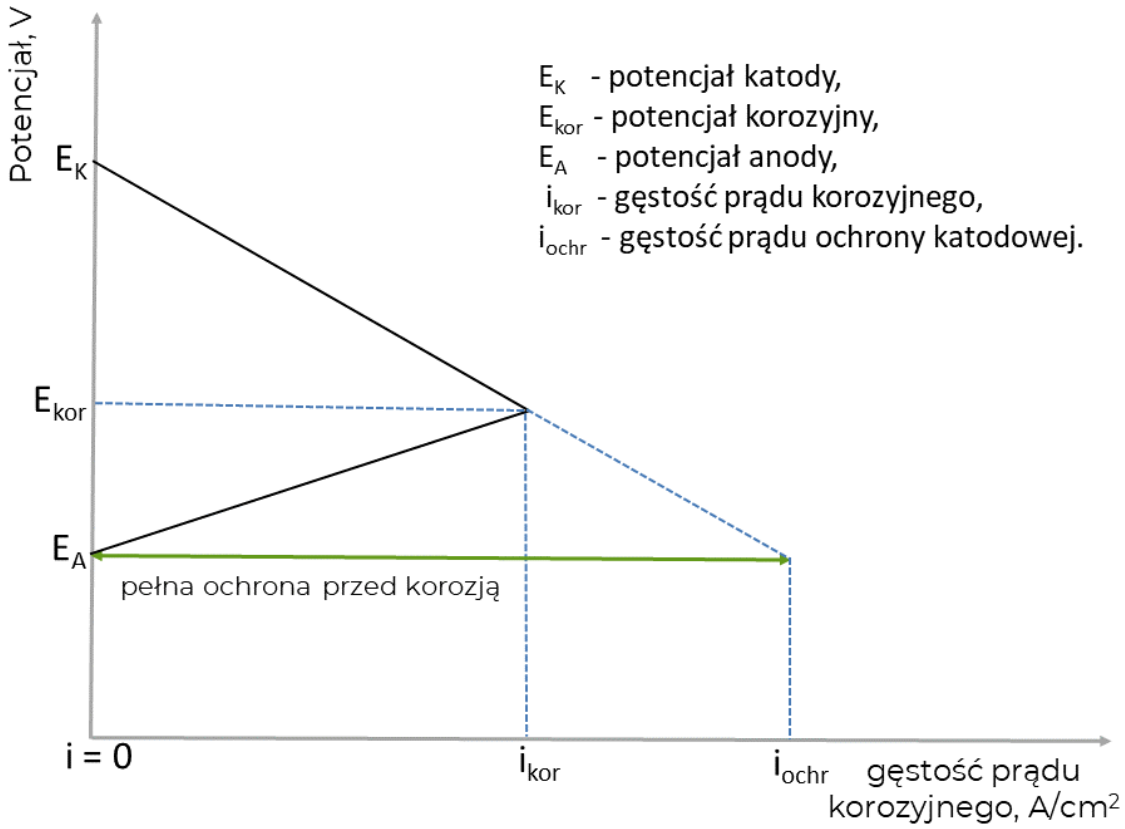


Rysunek 66: Warstwa cynku naniesiona na ogniowo: zdjęcie z mikroskopu optycznego (po lewej) i obraz z mikroskopu skanningowego - SEM (po prawej). Autorka fot. K. Bracka-Kęsek.

Proces cynkowania ogniowego to proces nakładania warstwy cynku na powierzchnię stali poprzez zanurzanie na gorąco. W atmosferze i większości środowisk wodnych cynk jest anodowy i dlatego chroni katodowo stal w przypadku jakichkolwiek uszkodzeń powierzchni. Korozja powłoki cynkowej będzie postępować bardzo wolno, ponieważ stosunek powierzchni anody do katody jest bardzo duży.

Katodowa ochrona elektrochemiczna

W wyniku pracy ogniwa korozyjnego ustala się potencjał korozyjny E_{kor} i odpowiadająca mu gęstość prądu korozyjnego i_{kor} (Rys. 67). Jeżeli do powierzchni metalu zostanie dostarczony z zewnętrznego źródła zasilania prąd o gęstości i_{ochr} to potencjał metalu obniży się do wartości E_A, przy której gęstość prądu korozyjnego wynosi 0, czyli metal nie ulega roztwarzaniu i jest w pełni chroniony przed korozją.



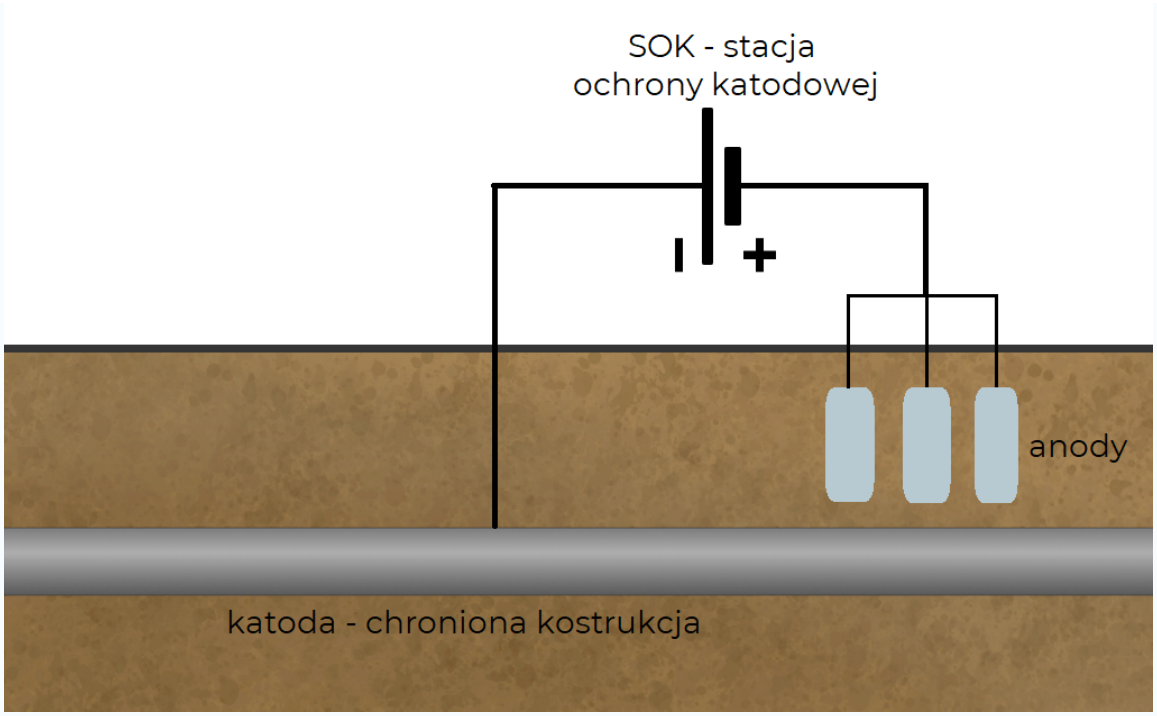
Rysunek 67: Wykres Evansa dla ogniwa korozyjnego.

Anody stosowane w tym obwodzie służącym do ochrony katodowej są najczęściej nierozpuszczalne. Jako anody stosuje się stale niestopowe, stopy Pb, Ti, Nb, Ta, grafit lub kompozyty polimerowe z grafitem [123].

PRZYKŁAD

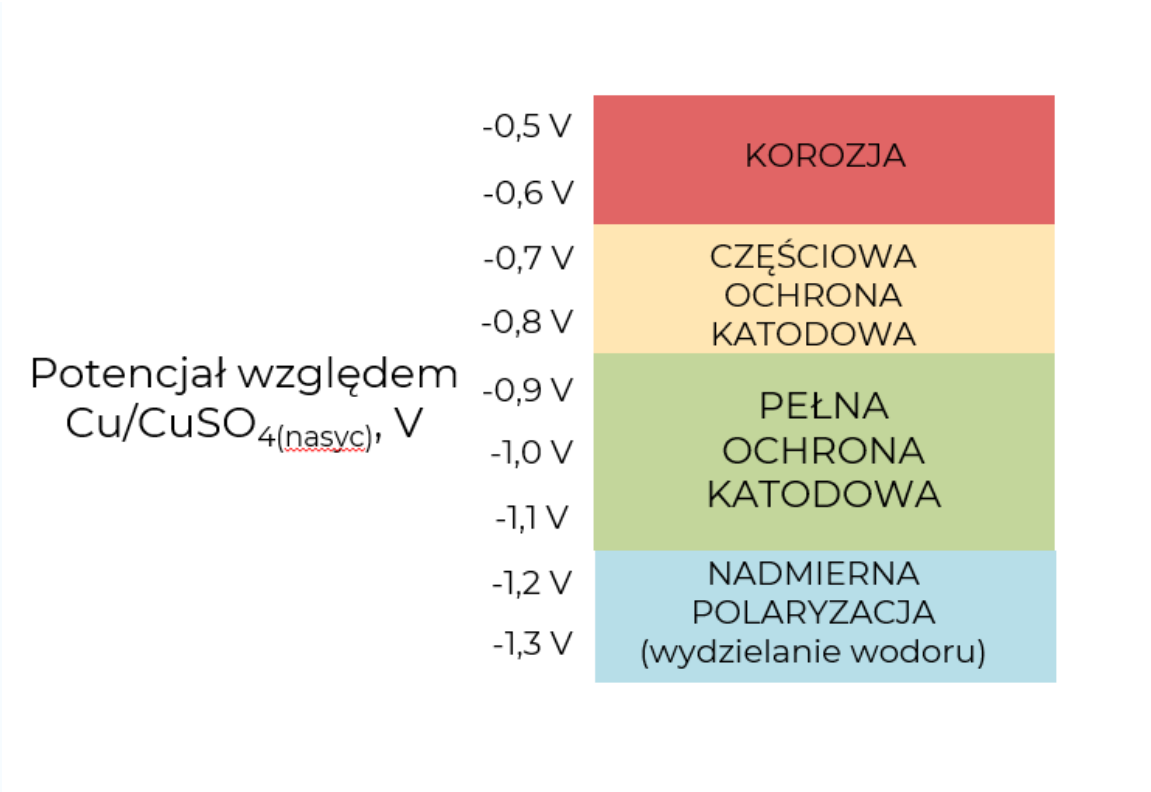
Przykład 32: Ochrona katodowa konstrukcji podziemnych ze stali

Rys. 68 przedstawia schemat elektrochemicznej ochrony katodowej podziemnego rurociągu.



Rysunek 68: Schemat obwodu do elektrochemicznej ochrony katodowej podziemnego rurociągu.

Dla konstrukcji stalowych, eksploatowanych w naturalnych środowiskach korozyjnych, potencjał ochrony katodowej powinien przyjmować wartość z przedziału pomiędzy potencjałem konstrukcji E_{kor}, a potencjałem krytycznym, poniżej którego na powierzchni metalu zaczyna wydzielać się gazowy wodór. Wydzielający się wodór może powodować powstawanie pęcherzy w powłoce ochronnej lub kruchość wodorową niektórych stali. Potencjał pełnej ochrony dla konstrukcji stalowych mierzony względem elektrody odniesienia $Cu/CuSO_{4_{nasyc}}$ znajduje się w przedziale potencjałów (-0,85V do -1,15V) [122]. Diagram na Rys. 69 pokazuje zakresy potencjałów charakterystyczne dla takich konstrukcji.



Rysunek 69: Zakresy potencjałów charakterystyczne dla podziemnych konstrukcji stalowych.

Elektrochemiczną ochronę katodową wykorzystuje się do ochrony:

- rurociągów ropy naftowej,
- wodociągów [124],
- konstrukcji usytuowanych nad morzami (*onshore*) lub na morzach (*offshore*), jak turbiny wiatrowe, platformy wydobywcze, itp.

7.8. Powłoki ochronne metaliczne

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

Powłoki metaliczne stosowane były od bardzo dawna w celach dekoracyjnych. Obecnie najważniejszym celem tych powłok jest ochrona przed korozją. Powłoki metalowe pełniące funkcję ochronną mogą być wykonane z czystych metali lub stopów metali. Klasyfikację powłok metalicznych ze względu na mechanizm działania przedstawia grafika na Rys. 70.

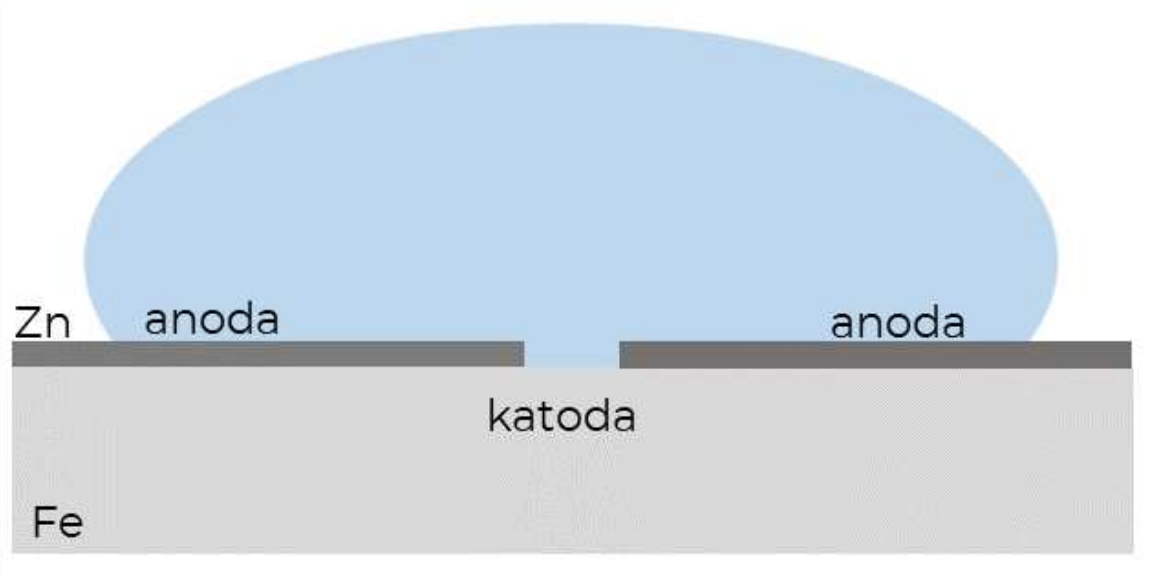
Rysunek 70: Klasyfikacja powłok metalicznych ze względu na mechanizm działania.

Powłoka anodowa (ekranująca) to taka powłoka, która jest wykonana z metalu bardziej aktywnego niż podłoże. Powłoka tego typu spełnia swoją funkcję nawet jeżeli jest uszkodzona (33), ponieważ pełni rolę protektora (zob. Zmiana potencjału - ochrona anodowa).

PRZYKŁAD

Przykład 33: Korozja powłoki anodowej

Na Rys. 71 przedstawiono przykład powłoki cynkowej na powierzchni elementu wykonanego z żelaza. Powłoka jest uszkodzona tak, że odsłania się powierzchnia żelaza. W środowisku wilgotnym wytwarza się ogniwo galwaniczne, gdzie cynk jako metal o niższym potencjale elektrochemicznym staje się anodą, a żelazo pełni funkcję katody. Zatem korozji ulega cynk, chroniąc żelazo protektorowo.



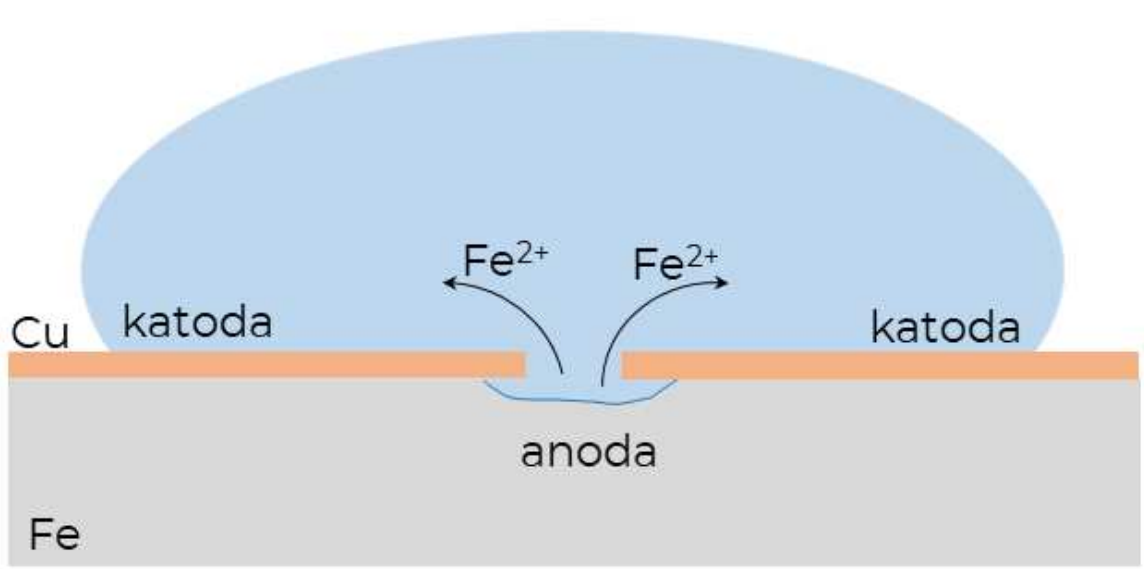
Rysunek 71: Powłoka cynkowa na żelaznym elemencie.

Powłoka katodowa to taka powłoka, która wykonana jest z metalu bardziej szlachetnego niż podłoże. Jej potencjał elektrochemiczny jest zatem wyższy niż potencjał metalu z którego wykonany jest detal. Taka powłoka chroni detal tylko wtedy kiedy jest szczelna. Jeżeli powłoka straci ciągłość i odsłonięty jest metal z którego detal jest wykonany, tworzy się ogniwo korozyjne i detal ulega korozji galwanicznej.

PRZYKŁAD

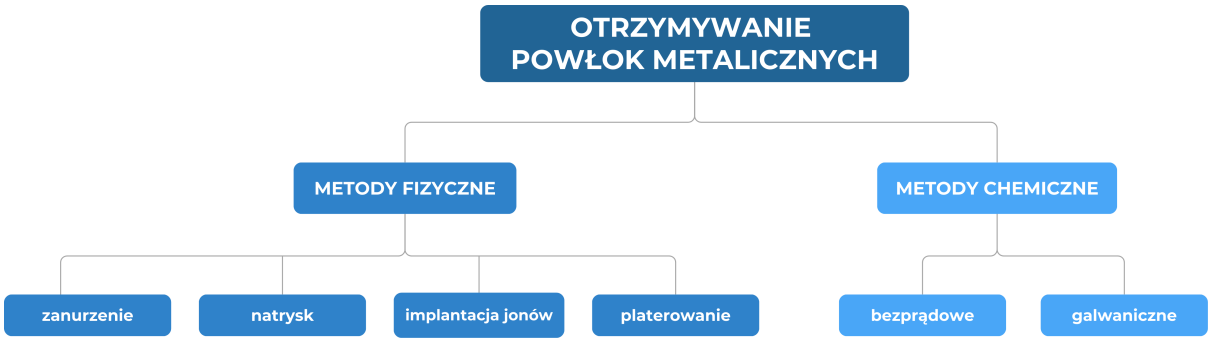
Przykład 34: Korozja powłoki katodowej

Na Rys. 72 przedstawiono przykład powłoki miedzianej na powierzchni elementu wykonanego z żelaza. Powłoka jest uszkodzona tak, że odsłania się powierzchnia żelaza. W środowisku wilgotnym wytwarza się ogniwo galwaniczne, gdzie żelazo, z którego wykonany jest detal, jako metal o niższym potencjale elektrochemicznym staje się anodą, a miedź - katodą. Powierzchnia katody jest bardzo duża w porównaniu z powierzchnią anody i korozja żelaza jest przyśpieszona.



Rysunek 72: Powłoka miedziana na żelaznym elemencie.

Powłoki metaliczne możemy też sklasyfikować biorąc pod uwagę sposób ich otrzymywania. W zależności od metalu z którego wykonany jest detal oraz wymaganych właściwości tego detalu, powłoki metaliczne nakładane są w różny sposób. Zazwyczaj uzyskane właściwości istotnie zależą od metody otrzymania powłoki. Klasyfikacja powłok metalicznych ze względu na technologie otrzymywania została przedstawiona na Rys. 73.

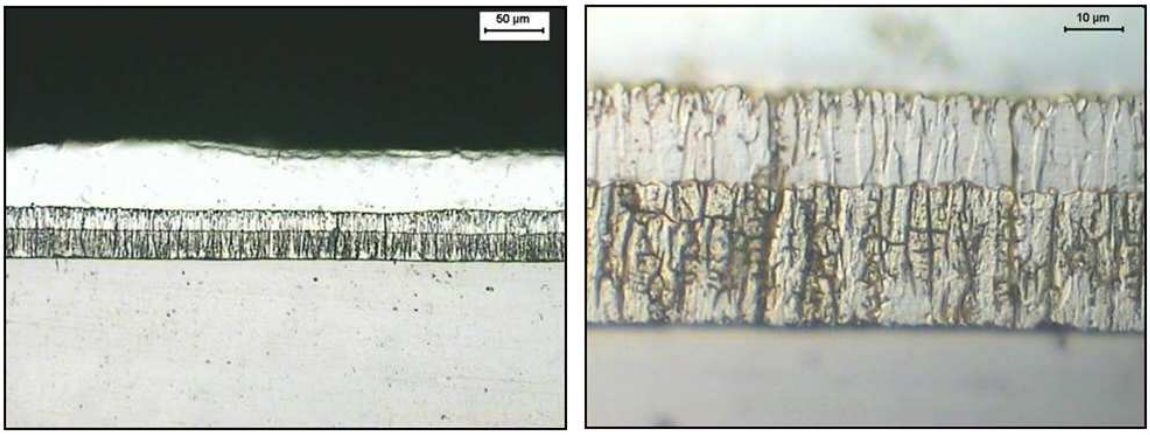


Rysunek 73: Klasyfikacja powłok metalicznych ze względu na technologię otrzymywania.

PRZYKŁAD

Przykład 35: Cynkowanie zanurzeniowe (ogniowe)

Powłokę cynkową nakłada się poprzez zanurzenie detalu metalowego lub żeliwnego w kąpieli roztopionego ciekłego cynku. Powłoka ma budowę warstwową, a jej grubość zależy od parametrów procesu tj. temperatury ciekłego cynku i czasu zanurzenia. Pierwsza najbardziej zewnętrzna warstwa składa się z czystego cynku. Kolejne warstwy to Zeta - zawierająca ok. 6% Fe; Delta - zawierająca ok. 10% Fe i ostatnia Gamma jest stopem żelaza i cynku, który zawiera ok. 25% Fe [125].



Rysunek 74: Struktura powłoki cynkowej nakładanej zanurzeniowo - przekrój poprzeczny przy różnych powiększeniach.

Na filmie przedstawiono przemysłowy proces cynkowania zanurzeniowego.

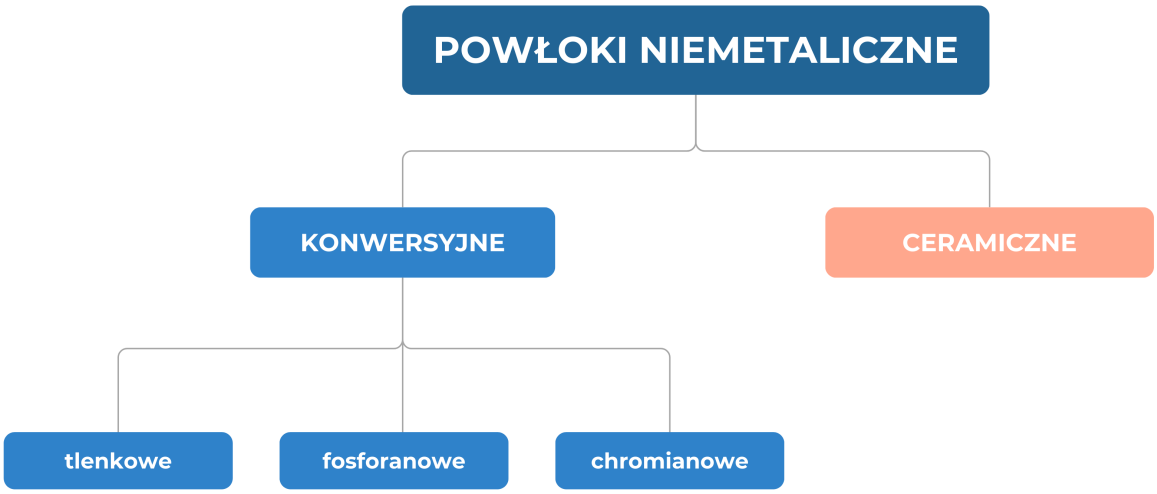
https://www.youtube.com/watch?v=6OLz1t4bPPA

Źródło: Fabryki w Polsce, Proces cynkowania ogniowego, 11.10.2019 [dostęp 13.06.2020]. Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=6OLz1t4bPPA.

7.9. Powłoki ochronne nieorganiczne

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

Klasyfikacja powłok nieorganicznych - niemetalicznych została przedstawiona na Rys. 75.



Rysunek 75: Klasyfikacja powłok nieorganicznych - niemetalicznych.

DEFINICJA

Definicja 43: Powłoki konwersyjne

To takie powłoki nieorganiczne, które powstają na powierzchni metalu w wyniku reakcji chemicznej lub elektrochemicznej. W skład powłoki konwersyjnej wchodzą związki metalu, na którym powłoka jest wytworzona [126].

Bardzo często ten typ powłoki poprawia nie tylko odporność na korozję, ale również inne właściwości użytkowe takie jak twardość czy estetyka. Powłoki konwersyjne często są stosowane jako podkład pod powłoki malarskie, gdyż zwiększają one przyczepność lakieru do podłoża.

Powłoki konwersyjne można wytworzyć metodami:

- chemicznymi - wytworzenie powłoki następuje po zanurzeniu metalu w odpowiednim roztworze,
- elektrochemicznymi - wytworzenie powłoki jest wymuszone przez prąd a metal, na którym powstaje powłoka pełni funkcje anody.

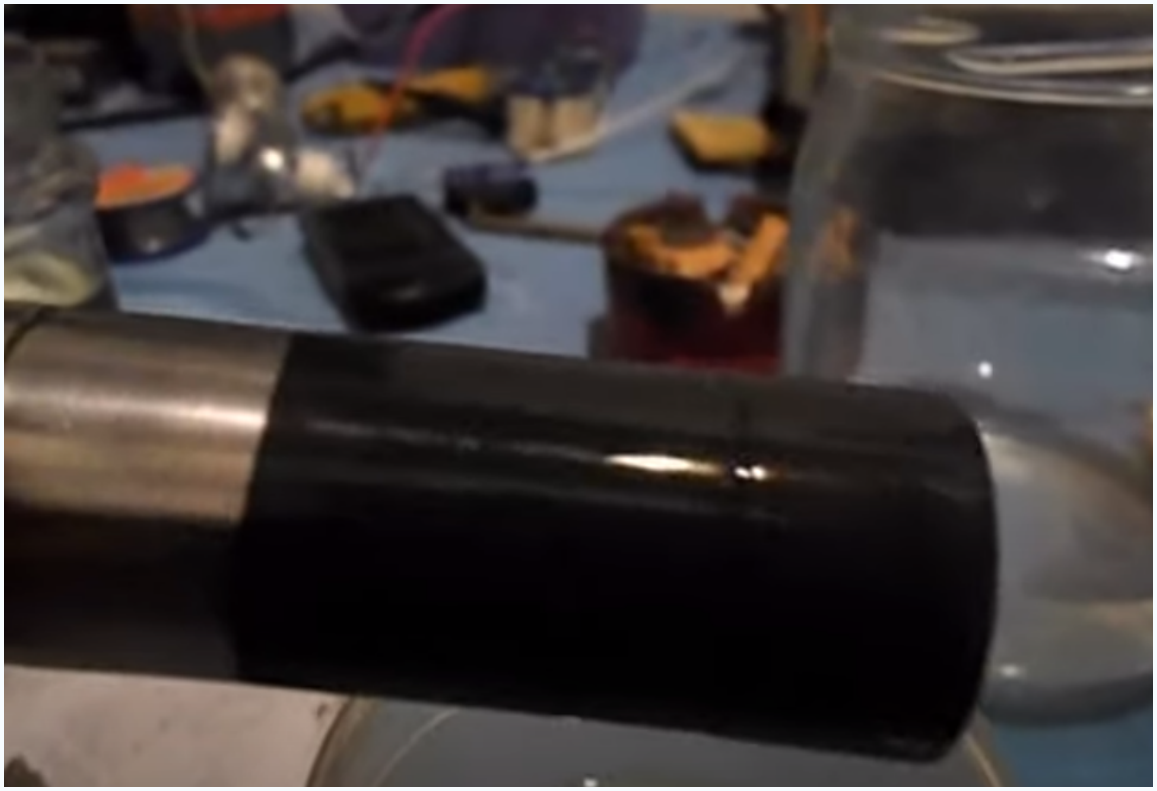
Powłoki tlenkowe

W procesie utleniania chemicznego w roztworze następuje przemiana warstewki przypowierzchniowej metalu w powłokę tlenkową na skutek utleniającego działania środowiska. Przebieg procesu chemicznego oksydowania jest różny dla różnych metali. Tą metodę najczęściej stosuje się do oksydowania aluminium i jego stopów, stali, miedzi i jej stopów.

PRZYKŁAD

Przykład 36: Czernienie stali

Chemiczne oksydowanie stali czyli czernienie jest procesem w którym na powierzchni stali wytwarza się warstwa magnetytu Fe_3O_4 - czarnego tlenku żelaza (II, III). Dzięki temu zabiegowi elementy ze stali uzyskują estetyczny wygląd i są chronione przed korozją.



https://www.youtube.com/watch?v=b5B_F4pehBc

Źródło: Tomasz Zawadzki, Czernienie stali, 27.11.2014 [dostęp 24.06.2024]. Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=b5B_F4pehBc.

Oksydowanie stali znalazło zastosowanie:

- w rusznikarstwie do czernienia broni, luf pistoletów i karabinów, szkieletów pistoletów,
- w przemyśle motoryzacyjnym: śruby, podkładki, zawieszenia samochodów,
- do czernienia ostrzy noży.

DEFINICJA

Definicja 44: Anodowanie

anodyzowanie, anodyzacja, utlenianie, eloksalowanie. Jest to proces elektrolitycznego wytwarzania

warstwy tlenku na powierzchni metalu lub stopu. W ogniwie elektrolitycznym metal na którym ma być wytworzona warstwa tlenkowa pełni funkcję [126], [127].

Utlenianie anodowe stosuje się:

- do zabezpieczeń antykorozyjnych i mechanicznych,
- w celach dekoracyjnych,
- w celu wytworzenia warstwy izolacyjnej.

Anodowaniu najczęściej poddaje się glin i jego stopy oraz tytan i jego stopy. W zależności od rodzaju elektrolitu, rozróżniamy trzy typy anodowania aluminium [128], [129]:

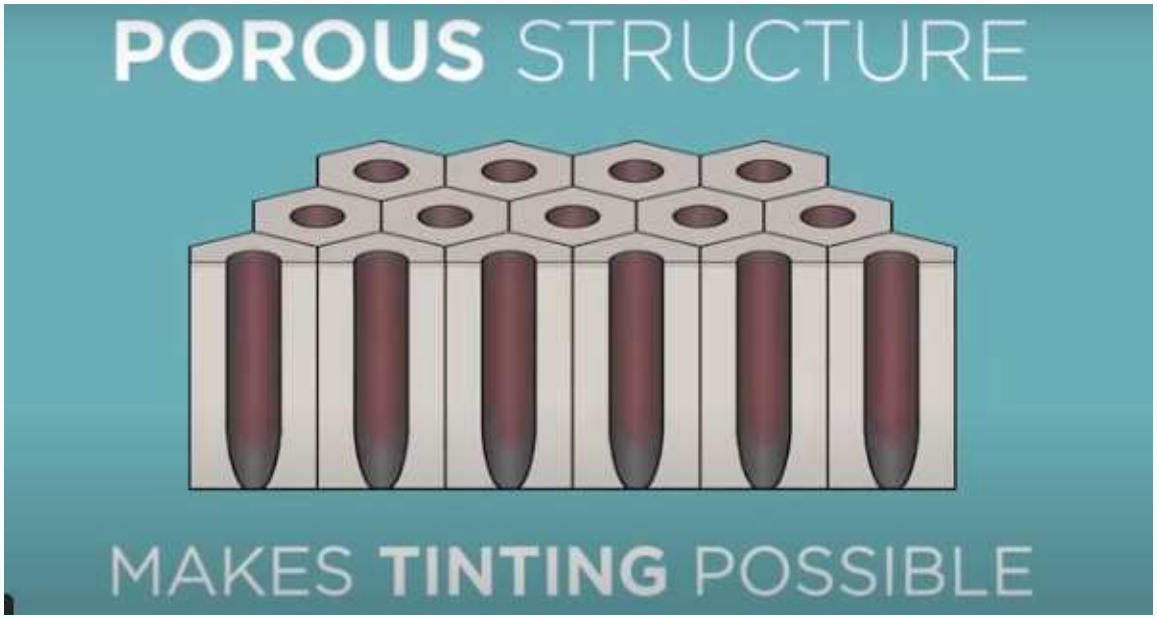
- **Anodowanie typu I** - najstarsza metoda anodowania, gdzie elektrolitem jest kwas chromowy (VI). Powłoki otrzymane w tym elektrolicie są twarde i ciemniejsze, co utrudnia barwienie.
- **Anodowanie typu II** - najpowszechniejsza metoda anodowania, gdzie elektrolitem jest kwas siarkowy (VI). Powłoka charakteryzuje się wysoką porowatością i jest łatwa do barwienia.
- **Anodowanie typu III** - tzw. "anodowanie twarde", gdzie elektrolitem jest kwas siarkowy (VI) o wyższym stężeniu niż przy anodowaniu typu II. Napięcie i natężenie prądu są podnoszone w trakcie elektrolizy. Ten typ anodowania stosuje się rzadziej, proces jest bardziej skomplikowany, ale efekty anodowania są najlepsze. To anodowanie stosuje się do elementów aluminium mających zastosowanie w motoryzacji lub wyposażeniu wojskowym.

PRZYKŁAD

Przykład 37: Anodowanie aluminium

Film przedstawia proces anodowania aluminium. Składa się on z kilku etapów, po każdym etapie następuje płukanie. Etapy procesu:

- oczyszczanie i odtłuszczanie profilu aluminiowego,
- polerowanie lub wytrawianie powierzchni,
- anodowanie w kąpieli elektrolitycznej z wykorzystaniem prądu,
- barwienie powierzchni,
- uszczelnianie warstwy.



https://www.youtube.com/watch?v=0yl35W0o9S0

Źródło: Hydro, What is Aluminium Anodizing and How Does It Work, Anodizing Process Overview, 01.02.2021 [dostęp 13.06.2024]. Dostępne w YouTube: https://www.youtube.com/watch?v=0yl35W0o9S0.

W przypadku tytanu, anodowanie w kwasie siarkowym (typ III) generuje szereg różnych kolorów bez użycia barwników. Kolor powierzchni zależy od grubości warstwy anodowej (określonej przez napięcie anodowania). Barwny efekt spowodowany jest interferencją światła, które odbija się od powierzchni tlenku, ze światłem przechodzącym przez nią i odbijającym się od powierzchni metalu znajdującego się pod warstwą [128], [130].

Rysunek 76: Kolory anodowanego tytanu. Fot. TiCPU, Anodized titanium colors.svg, licencja CC BY-SA 3.0, źródło: Wikimedia Commons.

Zalety warstw anodowych [131], [132], [133]:

- wykazują dobrą odporność korozyjną,
- podnoszą twardość powierzchniową materiału,
- poprawiają własności trybologiczne,
- wykazują własności dielektryczne (zmieniają własności elektryczne),
- anodowane metale czy stopy można ponownie przetwarzać (metoda anodowanie jest nieszkodliwa dla środowiska),

- nie wymagają dużego nakładu przy konserwacji,
- warstwy łatwe do zabarwienia na różne kolory.

Powłoki fosforanowe

Powłoki fosforanowe to takie warstwy konwersyjne, które powstają w wyniku reakcji atomów z zewnętrznych warstw metalu z dwuwodorofosforanami (V). Na granicy faz metal-roztwór zachodzi zjawisko przesunięcia równowagi rozpuszczalnej soli $Me(H_2PO_4)_2$ w kierunku trudno rozpuszczalnych wodorofosforanów $MeHPO_4$ lub soli obojętnych $Me_3(PO_4)$ [126].

$$Me(H_2PO_4)_2 \longrightarrow MeHPO_4 + H_3PO_4 \tag{7.1}$$

$$3\,Me(H_2PO_4)_2 \longrightarrow Me_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 \tag{7.2}$$

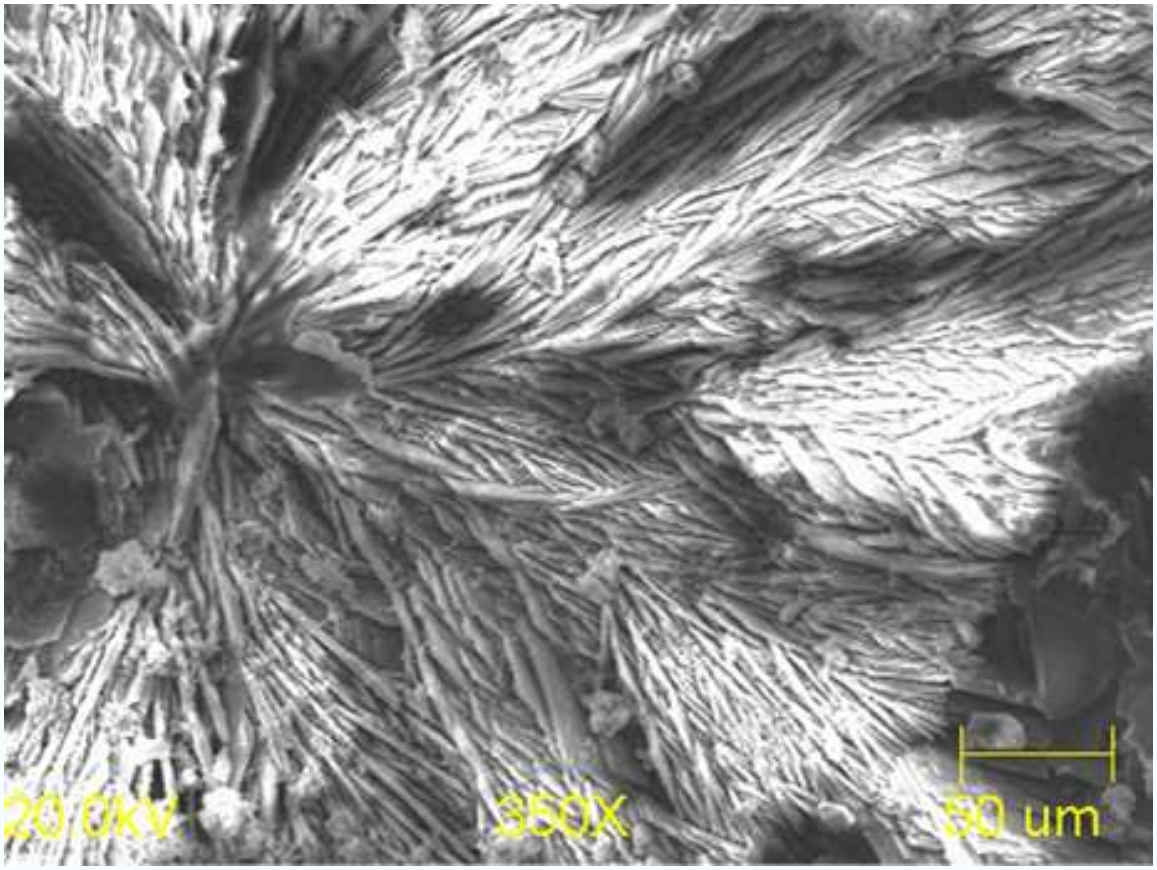
Powłoka fosforanowa składa się z fosforany cynku, magnezu, wapnia i żelaza. Zwykle są to fosforany mieszane cynkowo-żelazowe, cynkowo-wapniowe, cynkowo-manganowe czy magnezowo-żelazowe. Powłoki fosforanowe wykazują strukturę krystaliczną. Grubość powłoki zależy od:

- składu roztworu, w którym powłoka została wytworzona,
- temperatury,
- czasu trwania procesu,
- gatunku stali,
- przygotowania powierzchni.

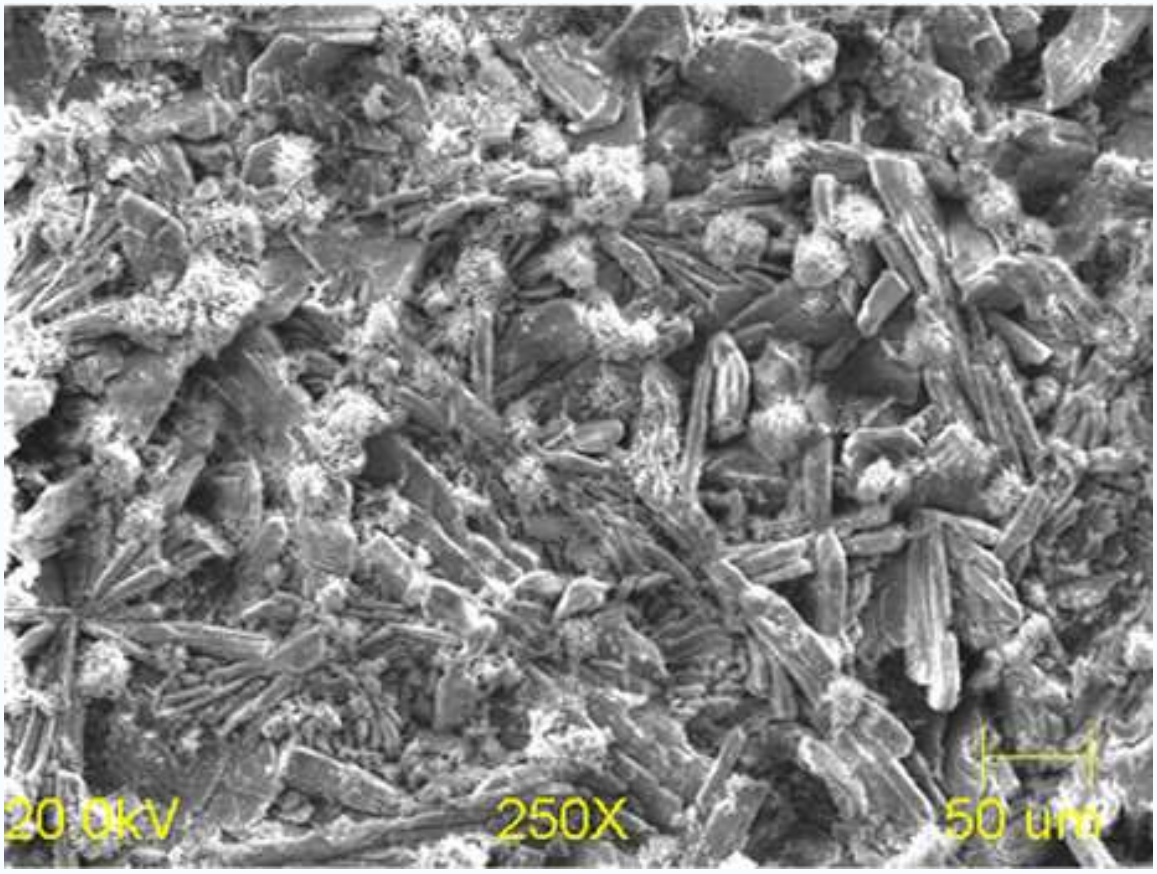
PRZYKŁAD

Przykład 38: Mikrostruktura powłoki fosforanowej

Mikrostruktura powłoki fosforanowej zależy od rodzaju metalu czy stopu na którym jest osadzona. Na zdjęciach przedstawiona jest mikrostruktura powłoki fosforanowej osadzona na dwóch różnych stopach magnezu.



Rysunek 77: *Powłoka fosforanowa na stopie MgCaSi.*



Rysunek 78: *Powłoka fosforanowa na stopie MgZnCa.*

Powłoki te są porowate, dlatego nie stosuje się ich jako bezpośredniej warstwy ochronnej. Uszczelniane są poprzez natłuszczanie, malowanie czy lakierowanie.

Własności powłok fosforanowych i ich zastosowanie [126], [134]:

- są złymi przewodnikami prądu elektrycznego - są stosowane jako warstwy izolacyjne,
- porowata struktura ułatwia adsorpcję olejów, tłuszczów czy mydeł. Pokrycie powłoki fosforanowej tymi substancjami nie tylko podnosi odporność korozyjną, ale umożliwia zastosowanie jej do celów specjalnych, np. odkształcania stali na zimno, gdzie olej czy mydło pełni role substancji smarującej.
- powłoki fosforanowe znacznie zwiększają przyczepność lakieru,
- powłoka fosforanowa jest krucha i wszelkie silniejsze odkształcenia fosforowanego detalu powodują jej zniszczenie.

Powłoki chromianowe

DEFINICJA

Definicja 45: Chromianowanie

Jest to wytwarzanie powłok konwersyjnych na metalach w roztworach zawierających tlenek chromu (VI), dichromian potasu, kwas siarkowy (VI) lub azotowy (V), oraz aktywatory przyśpieszające proces, polepszające właściwości warstwy i modyfikujące barwę. Głównymi składnikami powłok chromianowych są związku chromu trój- i sześciowartościowego. Zwykle podaję się skład warstwy następująco: $Cr_2O_3\,Cr_2O_3\,xH_2O$ lub $Cr(OH)_3CrOHCrO_4$ [126], [135], [136].

Powłoki chromianowe wytwarza się na powierzchniach stali, cynku, kadmu, magnezu, miedzi, glinu, cyny, niklu, oraz ich stopów. Gdy metal zanurzymy w roztworze do chromianowania, metal utlenia się na powierzchni, a równocześnie pewna ilość chromu (VI) ulega redukcji do Cr (III) z równoczesnym przejściem jonów metalu z powierzchni do roztworu. Na granicy faz metal-roztwór wzrasta wartość pH i Cr (III) wytrąca się jako żel. W takiej żelowej warstwie jest zaokludowany Cr (VI) z roztworu, oraz związki chromianowe metalu z podłoża. Powłoki chromianowe zaraz po wytworzeniu mają charakter żelowaty. Powłoki takie poddaje się suszeniu [136]. Barwa powłok chromianowych może być różna: jasna bezbarwna, żółta, złocista, jasnozielona, zielona, oliwkowa, ciemnozielona, brązowa i czarna. Zależy ona od:

- gładkości powierzchni,
- składu kąpieli,
- temperatury i pH kąpieli,
- dodatku substancji aktywujących,
- sposobu otrzymywania (czas zanurzenia,płukanie, suszenie).

Zalety powłok chromianowych [126], [136]:

- zwiększenie odporności, korozyjnej metalu lub metalowej powłoki ochronnej,
- zmniejszenie podatności powierzchni na tworzenie się na nich odcisków palców,
- zwiększenie przyczepności innych powłok np. organicznych lub malarskich,
- efekt dekoracyjny, zabarwienie powierzchni.

Dużym problemem w procesie chromianowania są związki chromu (VI). Zaliczane są one do substancji toksycznych i kancerogennych. Cr (VI) to jedna z wielu substancji podlegających ścisłym restrykcjom w Unii Europejskiej i wzbudzająca szczególnie duże obawy [137]. Z tego względu podjęto działania redukujące lub całkowicie eliminujące ilość Cr (VI) w preparatach do chromianowania. W wielu zakładach przemysłowych wdrożono związki Cr (III) jako najlepszą alternatywę dla Cr (VI). Powłoki chromianowe na bazie związków Cr (III) porównywalnie chronią przed korozją, są odporniejsze na działanie podwyższonych temperatur i mogą być produkowane w szerokiej gamie kolorystycznej. Optymalne parametry procesu, skład kąpieli, czas zanurzenia, itp zwykle są tajemnicą zakłady produkcyjnego [138].

Powłoki ceramiczne

DEFINICJA

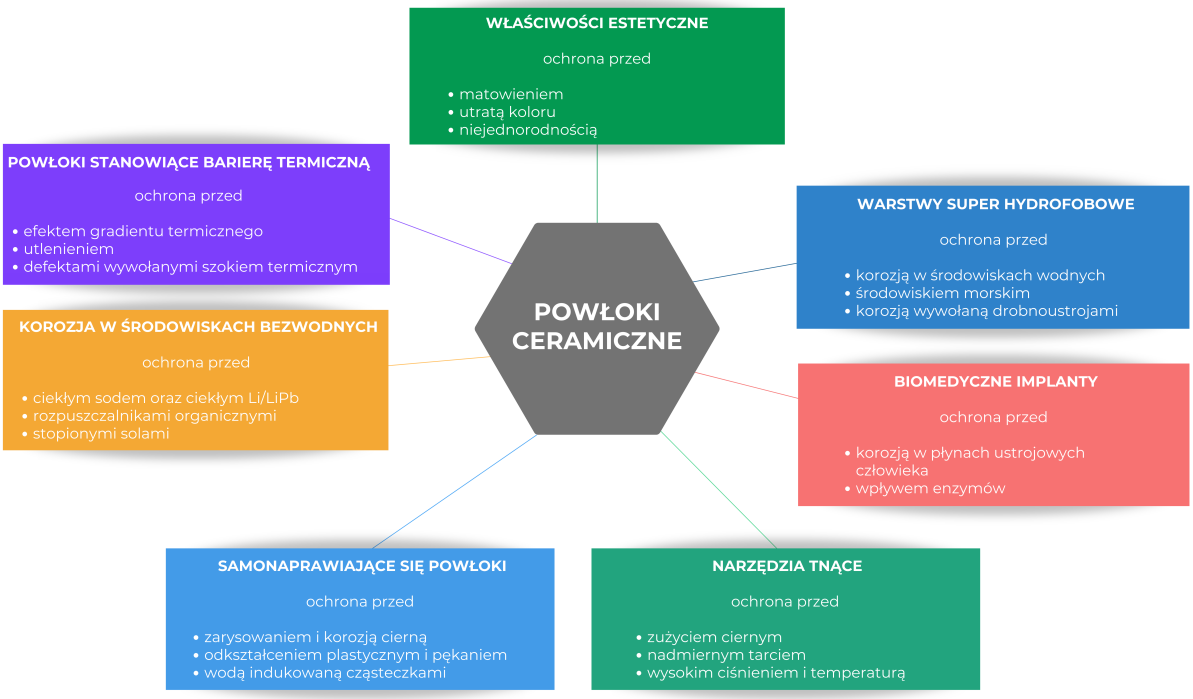
Definicja 46: Powłoki ceramiczne

to dwuwymiarowe struktury warstwowe: Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, hydroksyapatytu (HA) itp., które są osadzone na powierzchni metalu lub stopu w celu poprawy nie tylko odporności korozyjnej, ale aby zapewnić lepsze właściwości użytkowe, np. poprawić odporność na zużycie, właściwości antybakteryjne i przeciwgrzybiczne czy właściwości samooczyszczające [139].

Do otrzymywanie warstw ceramicznych stosuje się różne techniki:

- osadzanie z fazy gzowej,
- chemiczne i elektrochemiczne osadzanie,
- techniki sol-gel.

Powłoki antykorozyjne i chroniące przez zużyciem metale i stopy, to najbardziej niezawodny sposób zapewnienia długotrwałej, bezproblemowej trwałości powlekanych materiałów. Powłoki ceramiczne wytrzymują bardziej wymagające i niebezpieczne warunki dzięki ulepszonym właściwościom zapobiegającym pęknięciom. Szeroko stosuje się powłoki z TiN, (TiAl)N, CrN, powłoki na bazie tlenków, takie jak tlenke glinu (Al_2O_3), tlenek itru (Y_2O_3). Odporność na korozję, ścieranie i wstąrzasy termiczne poprawiają również powłoki z tlenków złożonych, takie jak: $BaTiO_3$, $MgAl_2O_4$, $CuMn_2O_4$, itp. Oprócz konwencjonalnych powłok na bazie tlenków czy azotków stosuje się również węgliki SiC, WC, TiC, itp., które również wykazują dobra odporność na korozję i zużycie [140]. Na Rys. 79 przedstawiono różne kierunki zastosowań antykorozyjnych powłok ceramicznych.



Rysunek 79: Kierunki zastosowań powłok ceramicznych [140].

Powłoka emalierska jest to ceramiczna warstwa ochronna i dekoracyjna. Powstaje z mieszaniny minerałów: piasku kwarcowego, kredy, gliny, oraz topników (np. boraks), które ulegają zeszkleniu w wysokiej temperaturze. Po rozgrzaniu do temperatury 800-900° C są upłynniane i pokrywają metal cienką warstwą, która po ochłodzeniu silnie do niego przywiera. Powłoka emalierska musi być odpowiednio dobrana do danego metalu, tzn, rozszerzalność cieplna gotowej powłoki musi być porównywalna z rozszerzalnością cieplną podłoża. Przykładowe zastosowanie powłoki emalierskiej przedstawiono na Rys. 80.

Rysunek 80: Powłoki emalierskie na garnkach.

Zalety powłok ceramicznych [139], [141]:

- bardzo wysoka odporność na korozje i czynniki atmosferyczne,
- dobra przyczepność do różnych powierzchni,
- bardzo dobra odporność na temperaturę,
- zapewniają dobre właściwości mechaniczne,

- przyjazne dla środowiska,
- biokompatybilne.

Wady powłok ceramicznych [141]:

- kruche i trudne do naprawienia,
- podczas rozszerzania i kurczenia może nastąpić odwarstwienie,
- powlekanie wymaga dodatkowego sprzętu, materiałów i pracy.

7.10. Powłoki ochronne organiczne

Autorzy/Autorki: Maria Starowicz

Powłoki organiczne mają za zadanie odizolowanie przedmiotu czy elementu konstrukcji od środowiska korozyjnego. Aby spełniały swoją funkcję muszą być szczelne. Mogą być one stosowane w formie [142]:

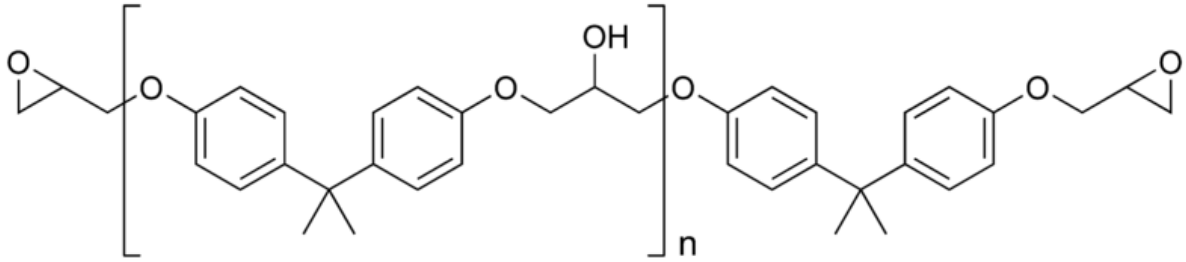
- tworzywa polimerowego,
- farby z pigmentem inhibitującym,
- substancji smarującej wzbogaconej o inhibitory korozji.

Składają się one z różnych substancji takich jak: żywice, pigmenty, rozpuszczalniki i inne dodatki, które nadają im specyficzne właściwości użytkowe. Podstawowymi składnikami organicznymi powłok są żywice polimerowe i rozpuszczalniki. Żywica ma za zadanie utrzymanie spójności i jednorodności powłoki, oraz zapewnienie właściwego przylegania do podłoża, które ma być chronione, często nazywa się ją spoiwem. Żywice są materiałami polimerowymi. Zastosowanie w powłokach ochronnych znalazły zarówno polimery naturalne jak i żywice naturalne (kauczuk, oleje i żywice roślinne). Obecnie w przemyśle farb i lakierów najczęściej stosuje się [143]:

- żywice epoksydowe,
- żywice poliuretanowe,
- żywice silikonowe (zob. Polimery krzemowe),
- żywice poliestrowe,
- żywice alkidowe,
- żywice poliakrylowe.

Powłoki na bazie żywic epoksydowych

Żywica epoksydowa powstaje w wyniku polimeryzacji kondensacyjnej epichlorohydryny i polifenoli. Nieusieciowana żywica epoksydowa posiada grupy epoksydowe - trójczłonowe pierścienie eterowe. Grupy te pełnią ważną rolę przy utwardzaniu, wiązania C - O zapewniają odporność chemiczną, wiązania eterowe odpowiadają za giętkość łańcuchów, pierścienie aromatyczne za termoodporność, a grupy hudroksylowe - OH powodują silną adhezję do powierzchni metali [143], [144]. Strukturę takiej żywicy przedstawiono na Rys. 81.



Rysunek 81: Struktura typowej żywicy epoksydowej. Aut. Cacycle, Epoxy prepolymer chemical structure.png, licencja CC BY-SA 3.0, źródło: Wikimedia Commons.

Dzięki możliwości dodania różnych substancji modyfikujących, jak środki uelastyczniające czy wypełniacze, jest możliwość uzyskania wielu różnych wariantów (modyfikacji) tego tworzywa o bardzo różnych właściwościach i szerokim zastosowaniu. Żywice epoksydowe po utwardzeniu tworzą powłoki, które bardzo dobrze nadają się do ochrony przed korozją.

Zalety powłok na bazie żywic epoksydowych [143], [144], [145], [146]:

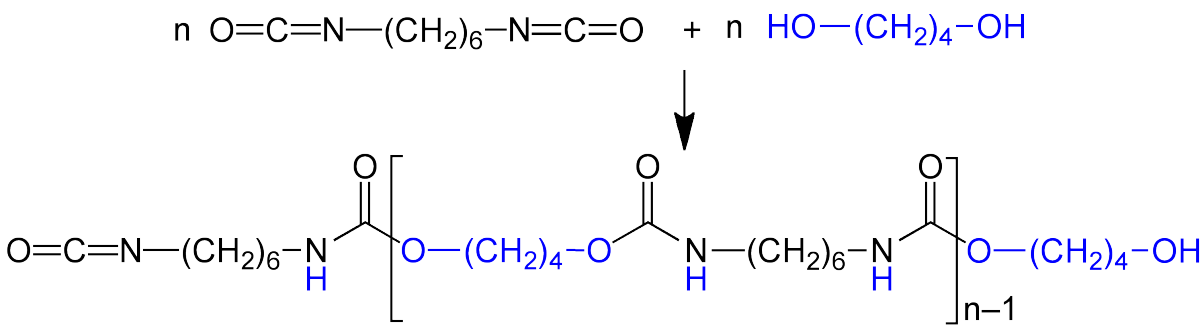
- bardzo dobra odporność chemiczna,
- doskonała adhezja,
- inhibitowanie zjawisk korozyjnych (neutralizacja odczynu kwaśnego i zasadowego),
- dobre właściwości fizyczne: elastyczność i twardość,
- mały skurcz przy utwardzaniu,
- dobre właściwości elektryczne,
- minimalna przepuszczalność pary wodnej i tlenu,
- trwałość powłoki.

Wady powłok na bazie żywic epoksydowych [143], [144], [145]:

- niska odporność na promieniowanie UV,
- krótki czas eksploatacji gotowej powłoki, kredowanie, mętnienie powierzchni powłoki,
- konieczność dokładnego przestrzegania proporcji składników,
- toksyczność utwardzacza aminowego.

Powłoki poliuretanowe

Poliuretany (PUR) otrzymuje się w reakcji stopniowej polimeryzacji addycyjnej wielofunkcyjnych izocyjanów z poliolami [143], [147].



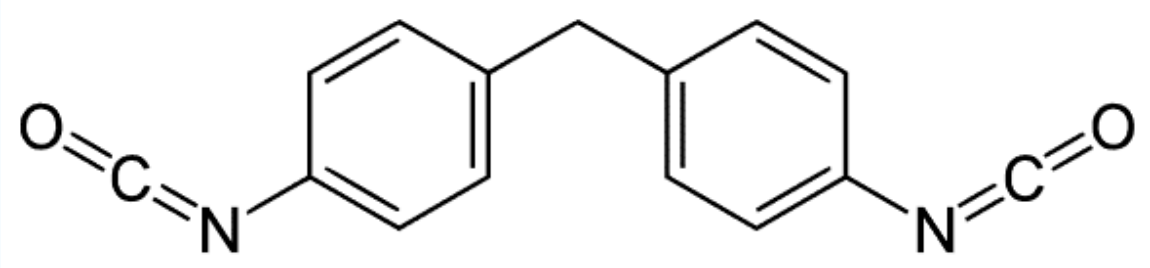
Rysunek 82: Przykładowa reakcja otrzymywania poliuretanu. Aut. Jü, Polyaddition Polyurethane V.2.1.png, licencja CC BY-SA 3.0, źródło: Wikimedia Commons.

Inne często stosowane monomery do produkcji żywic poliuretanowych przedstawiono w przykładzie (39).

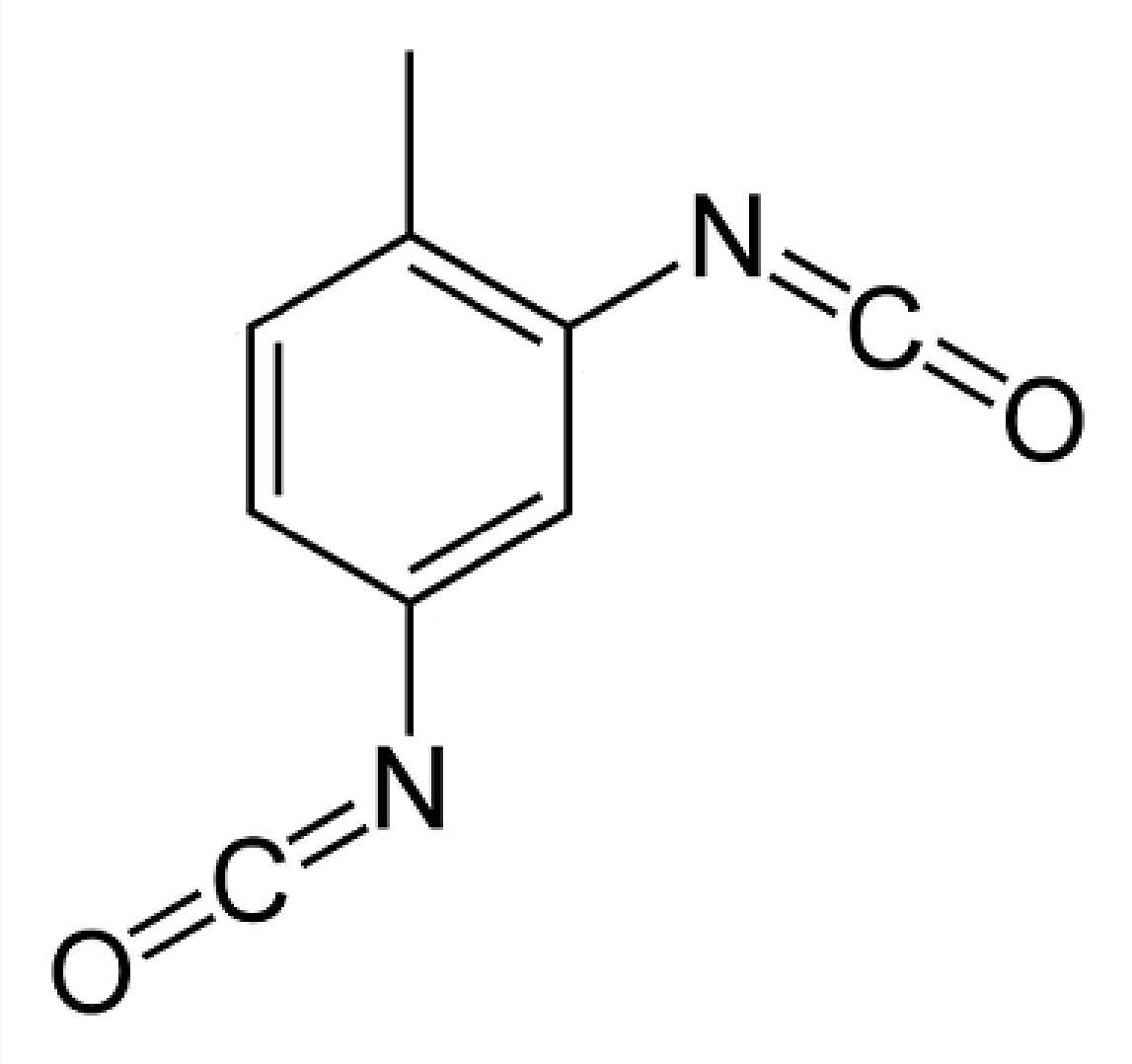
PRZYKŁAD

Przykład 39: Monomery - izocyjaniany

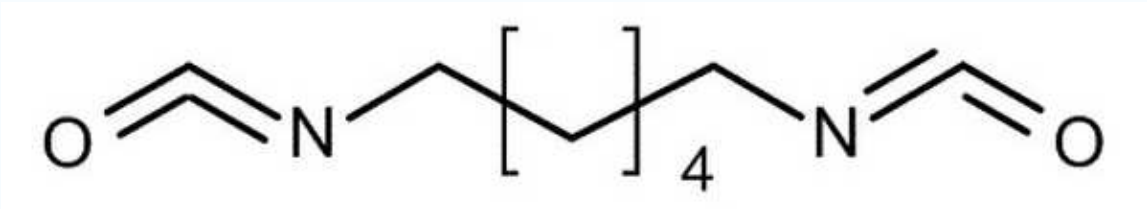
Powszechnie stosowane izocyjaniany do syntezy żywic poliuretanowych:



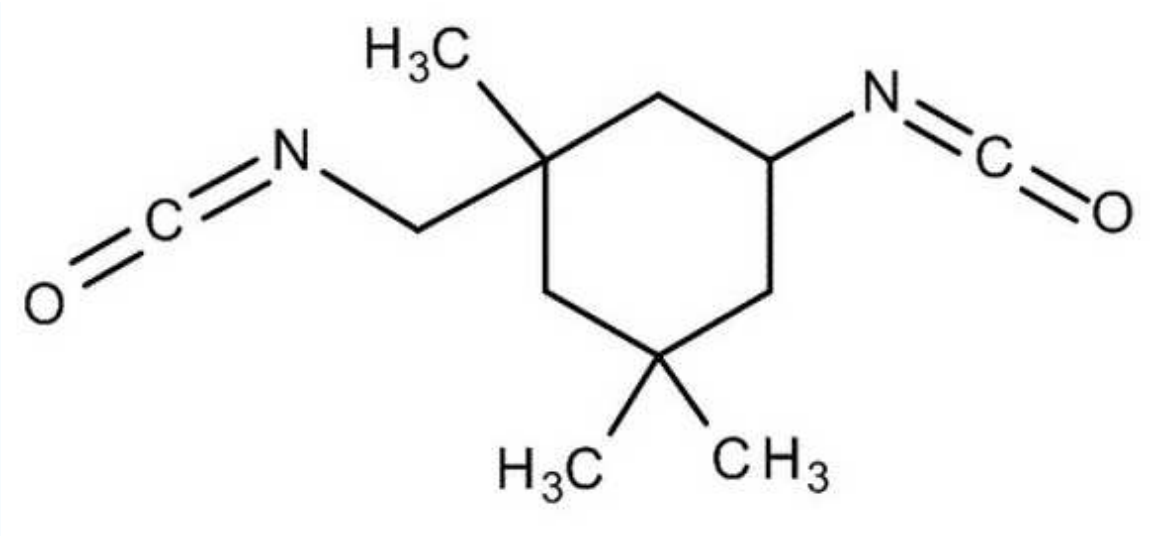
Rysunek 83: Metylenodiizocyjanian (MDI).



Rysunek 84: *Diizocyjanianotoluen (TDI).*



Rysunek 85: *Diizocyjanian heksametylenowy (HDI).*



Rysunek 86: Iziforonodiizocyjanian (IPDI).

Ze względu na różnorodność substratów możliwych do zastosowania do syntezy poliuretanów oraz ze względu na charakter chemiczny wiązań uretanowych, można z nich otrzymać powłoki spełniające bardzo ostre kryteria użytkowe.

Zalety powłok poliuretanowych [143], [148]:

- odporność na niskie i wysokie temperatury,
- odporność na działanie wody morskiej (powłoki w przemyśle stoczniowym),
- doskonałe właściwości elektroizolacyjne,
- dobra przyczepność do podłoży,
- bardzo dobra odporność chemiczna,
- odporność na oleje,
- wysoki połysk.

Wady powłok poliuretanowych [143], [148], [149]:

- trudności podczas pigmentowania,
- żółknięcie pod wpływem światła i tlenu (powłoki oparte na aromatycznych izocyjanach),
- Ścisłe przestrzeganie proporcji przy mieszaniu,
- toksyczność diizocyjanów,
- wysoka cena monomerów i rozpuszczalników,
- długi czas schnięcia, nie można użytkować zaraz po nałożeniu.

Żywice silikonowe

Silikony są to syntetyczne polimery krzemoorganiczne o strukturze siloksanów. Wszystkie atomy krzemu połączone są grupami alkilowymi (metylowymi lub etylowymi) lub arylowymi (fenylowymi).

Właściwości silikonów [143]:

- niezwilżalne (hydrofobowe),

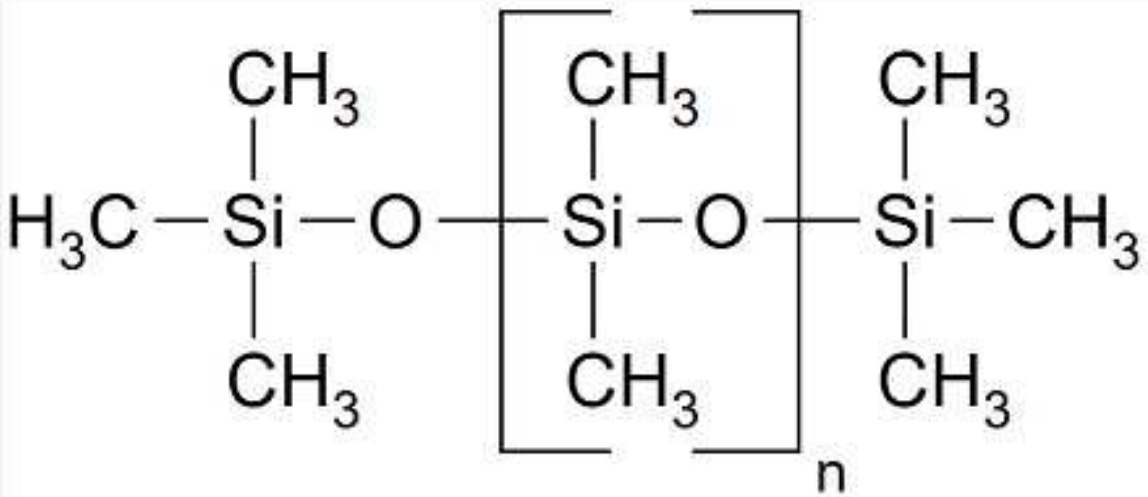
- mają bardzo niskie temperatury zeszklenia,
- mają małe napięcie powierzchniowe,
- odporne na temperaturę,
- obojętne chemicznie,
- słabo mieszają się z innymi żywicami,
- mała odporność na rozpuszczalniki,
- duża przepuszczalność gazów i pary wodnej.

Do produkcji powłok silikonowych stosuje się monomery krzemoorganiczne: siloksany, silany (zob. Polimery krzemowe) oraz ortokrzemiany.

PRZYKŁAD

Przykład 40: Siloksany

Siloksany to takie związki krzemoorganiczne, gdzie atomy krzemu połączone są z atomami tlenu wiązaniami kowalencyjnymi, tworząc łańcuchy krzemo-tlenowe. Do atomu krzemu przyłączone mogą być również grupy węglowodorowe lub atomy wodoru. Przykładowy siloksan przedstawiono na Rys. 87.



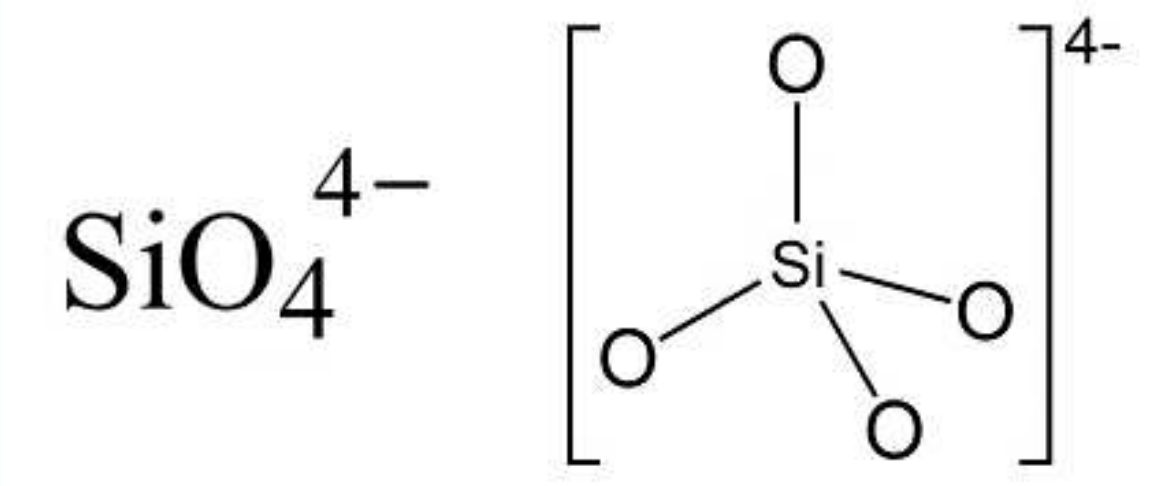
Rysunek 87: Polidimetylosiloksan.

PRZYKŁAD

Przykład 41: Ortokrzemiany

Ortokrzemiany sole kwasu ortokrzemowego. Występują one powszechnie w przyrodzie jako minerały krzemianowe. Krzemiany mają budowę czworościanów (tetraedrów) zbudowanych z atomu krzemu znajdującego się w środku tetraedru i otoczonego czterema atomami tlenu znajdującymi się w

narożach [150].



Rysunek 88: Anion ortokrzemianowy.

Żywice silikonowe są miękkie i termoplastyczne, dlatego nie stosuje się ich w kompozycjach powłokotwórczych w postaci czystej. Zwykle stosowane są w mieszaninach z żywicami alkidowymi, akrylowymi, epoksydowymi czy fenolowo-formaldehydowymi [143].

Zalety żywic silikonowych [143], [151]:

- warstwa oddychająca, stanowiąca barierę dla wody, ale przepuszczalna dla pary wodnej,
- trwałość połysku i koloru,
- dobra zwilżalność pigmentu,
- dobra odporność na warunki atmosferyczne,
- doskonała odporność termiczna.

Wady żywic silikonowych [143]:

- słaba adhezja do metali,
- wysoka cena,
- ograniczona kompatybilność z innymi żywicami.

Żywice poliestrowe

Żywice poliestrowe zalety [152]:

- dobra przyczepność do podłoża,
- trwałe,
- odporne na warunki atmosferyczne.

Parametrem który ogranicza stosowanie żywic poliestrowych jest podatność na hydrolizę. Reakcja hydrolizy powoduje degradację łańcucha polimerowego i prowadzi do rozpadu powłoki. podatność na hydrolizę zależy od budowy estru. Zatłoczenie przestrzenne wokół grupy estrowej ogranicza dostęp cząsteczki wody do grupy C = O powodując gwałtowny spadek szybkości hydrolizy [143].

Żywice alkidowe

Farby na bazie żywic alkidowych zwane farbami ftalowymi są stosowane do zabezpieczeń metalu, betonu czy materiałów drewnopochodnych.

Zalety [143], [153]:

- doskonała przyczepność do różnych rodzajów podłoża,
- dostępne w wielu wersjach kolorystycznych, matowe i z połyskiem,
- zdolność do samosieciowania w temperaturze pokojowej,
- szeroki zakres rozpuszczalności i kompatybilności,
- odporna na wilgoć,
- relatywnie niska cena.

Wady [143], [153]:

- słaba odporność chemiczna na rozpuszczalniki i substancje chemiczne,
- miękną pod wpływem wody (nie powinny być stosowane na elementy stale zanurzone w wodzie),
- długi czas schnięcia,
- szybka utrata połysku,
- ulegają kredowaniu.

Żywice poliakrylowe

Żywice te zajmują wysoka pozycję w przemyśle farb i lakierów. Termoplastyczne żywice alkidowe stosowane były jako lakiery samochodowe [143]. Żywice poliakrylowe należą do grupy kopolimerów winylowych.
W celu modyfikacji i poprawy właściwości wprowadza się dodatki innych konomerów. Akrylamid i kwas akrylowy wprowadza się dla poprawy adhezji, akrylan metylu dla poprawy kohezji, akrylan hydroksyetylu daje możliwość sieciowania, a wprowadzenie akrylanu dimetyloaminoetylu daje żywicę rozpuszczalną w wodzie [143].

Zalety [143]:

- dobra elastyczność i przyczepność,
- doskonała odporność na czynniki atmosferyczne,
- odporność na promieniowanie UV,
- wysoki połysk,
- umiarkowana cena.

Rozdział 8

Metody określania podatności materiałów na korozję oraz wyznaczania wskaźników korozji

8.1. Metody laboratoryjne i przemysłowe

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

Metody określania podatności materiałów na korozję oraz wyznaczania wskaźników korozji można podzielić zasadniczo na dwie grupy:

1. **metody laboratoryjne** - charakteryzują się wysoką precyzją i kontrolą warunków badania, co pozwala na uzyskanie dokładnych i powtarzalnych wyników, można precyzyjnie kontrolować zmienne i izolować wpływ poszczególnych czynników. Celem jest zrozumienie procesów korozyjnych w kontrolowanych warunkach i przewidywanie zachowania materiałów w różnych środowiskach. Badania przeprowadza się w ściśle kontrolowanych i powtarzalnych warunkach. Można symulować specyficzne warunki środowiskowe (np. określone stężenia roztworów, temperatury, wilgotności) w sposób izolowany od innych czynników, co pozwala na szczegółowe badanie wpływu poszczególnych parametrów. Badania laboratoryjne często są przyspieszane, aby uzyskać wyniki w krótszym czasie. Zazwyczaj testy takie w przeprowadza się na małych próbkach materiału lub w małych skalach, co pozwala na dokładne i powtarzalne pomiary. Umożliwia to badanie materiałów w różnych środowiskach korozyjnych bez konieczności angażowania dużych zasobów.
2. **metody przemysłowe** - stosowane do monitorowania i oceny szybkości procesów korozyjnych w urządzeniach i instalacjach eksploatowanych w rzeczywistych warunkach operacyjnych. Celem jest praktyczna ocena stanu technicznego instalacji w trakcie jej pracy, zapobieganie awariom, przedłużanie żywotności instalacji i zapewnienie bezpieczeństwa eksploatacji. Metody te podlegają normalizacji przez wyznaczone do tego instytucje. Badania są prowadzone w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych, co oznacza, że wyniki mogą być bardziej złożone i trudniejsze do interpretacji ze względu na wpływ wielu zmiennych. Warunki operacyjne mogą być trudne do kontrolowania i powtarzalne. Metody przemysłowe stosowane są na pełnowymiarowych instalacjach i komponentach, gdzie skala badania jest znacznie większa i bardziej złożona.

Metody laboratoryjne zazwyczaj są mniej kosztowne niż metody przemysłowe, ale wymagają zaawansowanego sprzętu laboratoryjnego i specjalistycznej wiedzy, podczas gdy metody przemysłowe mogą być kosztowne ze względu na konieczność instalacji sprzętu monitorującego na dużą skalę, przerwy w pracy instalacji, a także wymagania dotyczące bezpieczeństwa. Obie metody są komplementarne, a ich

zastosowanie zależy od specyficznych celów badawczych i operacyjnych.

Laboratoryjne metody badania korozji:

- zanurzeniowa - testy materiału zanurzonego w roztworze korozyjnym na ustalony czas, a następnie ocena stopnia korozji, np. metodą grawimetryczną,
- badania w komorach solnych (testy w mgiełce solnej) - materiał jest wystawiany na działanie mgły solnej, aby przyspieszyć korozję i symulować warunki morskie lub inne agresywne środowiska, szybkość korozji określana jest np. metodą wagową lub metodami mikroskopowymi jak SEM, TEM,
- potencjokinetyczne i potencjostatyczne metody elektrochemiczne: pomiar potencjału korozyjnego, pomiar oporu polaryzacyjnego, polaryzacja anodowa i katodowa w roztworze elektrolitycznym pod wpływem przyłożonego napięcia i analizowanie charakterystyk polaryzacji, np. woltamperometria cykliczna, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, czyli pomiar impedancji elektrody w szerokim zakresie częstotliwości.
- metoda wodorowa – określanie szybkości korozji na podstawie ilości wodoru wydzielanego podczas korozji w reakcji metalu z wodą lub kwasami,
- testy cykliczne (zmęczeniowe) - symulacja cyklicznych warunków środowiskowych (np. zmiana temperatury, wilgotności), aby sprawdzić wpływ tych czynników na korozję.
- badania mikroskopowe (SEM, TEM): Obserwacja mikrostruktury materiału po korozji przy użyciu mikroskopu elektronowego.
- mikroanaliza rentgenowska (EDS, XPS): analiza chemiczna produktów korozji i składu powierzchni materiału po ekspozycji na czynniki korozyjne.

Przemysłowe metody badania korozji:

- metody wizualne - oględziny powierzchni w poszukiwaniu oznak korozji (np. rdzy, wżerów) z użyciem kamery lub endoskopu.
- analiza grubości ścianek - regularne pomiary grubości ścianek rur, zbiorników itp. przy użyciu metod ultradźwiękowych, radiograficznych lub magnetycznych w celu wykrycia ubytków związanych z korozją.
- badania w czasie rzeczywistym podczas eksploatacji (real-time monitoring) - stosowanie kuponów korozyjnych i określanie szybkości korozji metodą grawimetryczną, czujników korozji, np. rezystancyjnych, stosowanie metod elektrochemicznych, jak pomiar potencjału korozyjnego czy pomiar oporu polaryzacyjnego, ultradźwiękowych lub magnetycznych do ciągłego monitorowania stanu materiałów w trakcie eksploatacji.

W kolejnych modułach opisano metody laboratoryjne i przemysłowe najczęściej wykorzystywane w badaniach korozyjnych.

8.2. Metoda grawimetryczna - ubytku masy

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 47: Metoda grawimetryczna

(ang. *gravimetric, weight loss*) inaczej metoda ubytku masy, opiera się na określeniu zmiany masy

badanej próbki podczas procesu korozji.

Badaną próbkę mierzy się i waży, a następnie poddaje się działaniu środowiska korozyjnego przez ściśle określony czas. Oddziaływanie środowiska korozyjnego może polegać na zanurzeniu badanego materiału w roztworze o właściwościach korozyjnych lub na wprowadzeniu próbki do komory solnej/klimatycznej, do której doprowadza się roztwór w postaci mgły i utrzymuje określone warunki (temperaturę, ciśnienie, wilgotność), bądź na umieszczeniu kuponu korozyjnego wykonanego z badanego materiału w instalacji. W wielu przypadkach, po usunięciu ze środowiska korozyjnego, produkty korozji utrzymują się na powierzchni badanego materiału, co powoduje zwiększenie masy próbki. Należy w takim przypadku usunąć produkty korozji z powierzchni np. za pomocą szczotki lub z wykorzystaniem kwasów z dodatkiem inhibitorów kwaśnego trawienia oraz zważyć próbkę przy pomocy wagi analitycznej [154].
Różnica w masie próbki przed korozją i po korozji (ubytek masy) służy do wyznaczenia masowej szybkości korozji (11).
Rys. 89 przedstawia kupony korozyjne ze stali węglowej po wyjęciu z osłony, eksponowane w glebie w pobliżu rur wodociągowych [124].

Rysunek 89: Kupony korozyjne do pomiaru szybkości korozji w glebie.

Rys. 90 przedstawia próbki wykonane ze stali, cynkowane ogniowo i eksponowane w roztworze korozyjnym. Dolne części próbek, które zostały przecięte, zostały zabezpieczone przed ekspozycją tak, aby kontakt z roztworem miała tylko część ocynkowana.

Rysunek 90: Próbki ocynkowanej stali eksponowane w roztworze w celu określenia szybkości korozji metodą grawimetryczną.

8.3. Korozymetria rezystancyjna

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 48: Korozymetria rezystancyjna ER

(ang. *Electrical Resistance*) jest techniką pomiaru szybkości korozji, która polega na monitorowaniu zmian rezystancji elektrycznej specjalnej sondy zanurzonej w agresywnym środowisku.

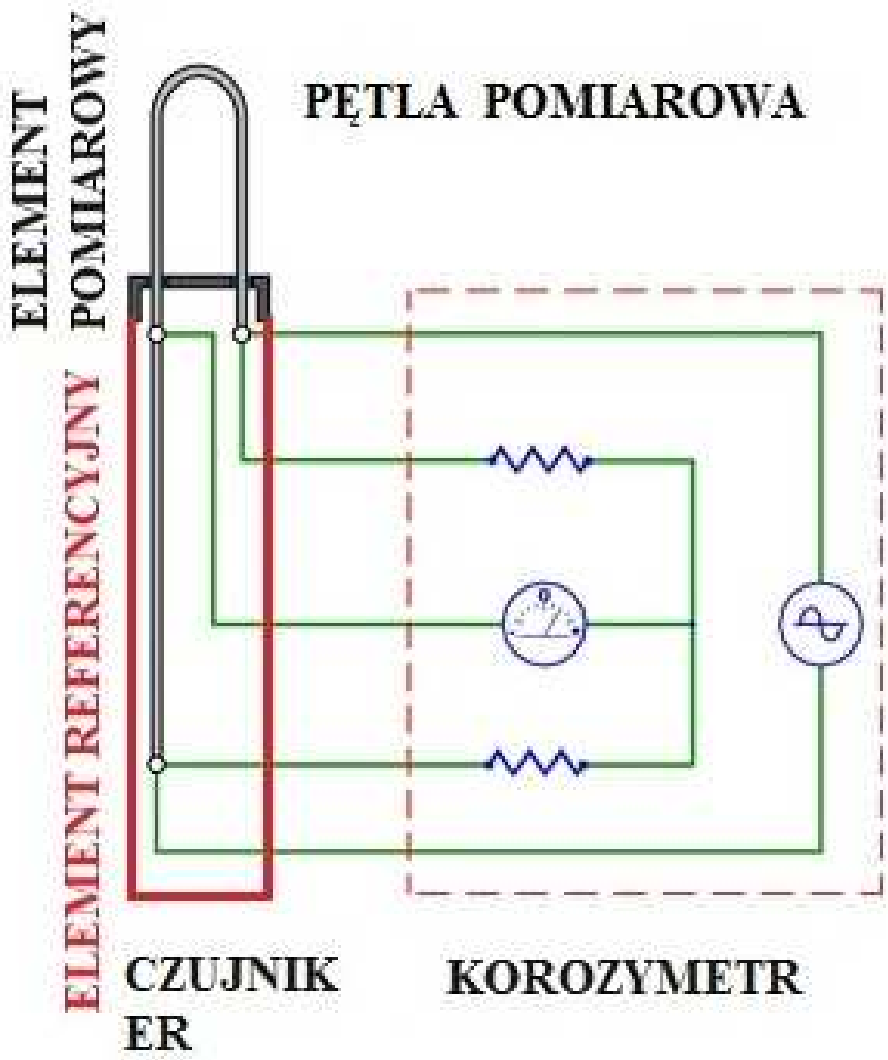
$$R = \frac{rL}{A} \tag{8.1}$$

Technika ER jest podobna do metody grawimetrycznej, z tym, że zamiast ważenia próbek w celu określenia ubytków korozyjnych, oblicza się je na podstawie wyznaczonych przyrostów rezystancji elektrycznej dla sondy ER wykonana z materiału, który jest podatny na korozję w badanym środowisku, na przykład ze stali węglowej. Rezystancja korodującej próbki (elementu pomiarowego czujnika) jest wyrażona wzorem: gdzie:

- R – rezystancja elektryczna sondy (czujnika),
- r – rezystywność metalu – wartość stała dla określonego czujnika,
- L – długość sondy,
- A – pole przekroju poprzecznego.

W wyniku korozji, materiał sondy ulega ubytkowi, co prowadzi do zmniejszenia jej przekroju poprzecznego. Ponieważ rezystancja elektryczna materiału zależy od jego przekroju poprzecznego oraz długości, ubytek materiału spowodowany korozją powoduje wzrost rezystancji sondy. Pojedynczy pomiar rezystancji czujnika nie pozwala jednoznacznie określić szybkości korozji, dopiero z różnicy dwóch kolejnych odczytów można określić ubytek metalu i przeliczyć go na średnią szybkość korozji w danym okresie. Technika ta nadaje się zarówno do monitorowania korozji konstrukcji swobodnie korodujących, jak również w warunkach ochrony elektrochemicznej. W celu eliminacji wpływu temperatury na rezystancję korodującej próbki metalowej, mierzy się stosunek rezystancji próbki korodującej do wartości rezystancji próbki odniesienia odizolowanej od środowiska korozyjnego (umieszczonej w obudowie czujnika). Rys. 91 przedstawia sondy ER, natomiast Rys. 92 pokazuje schemat czujnika korozymetrycznego [155].

Rysunek 91: Elektrody - sondy do pomiarów rezystymetrycznych.



Rysunek 92: Schemat czujnika do pomiarów rezystancji.

8.4. Pomiar potencjału korozyjnego

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

DEFINICJA

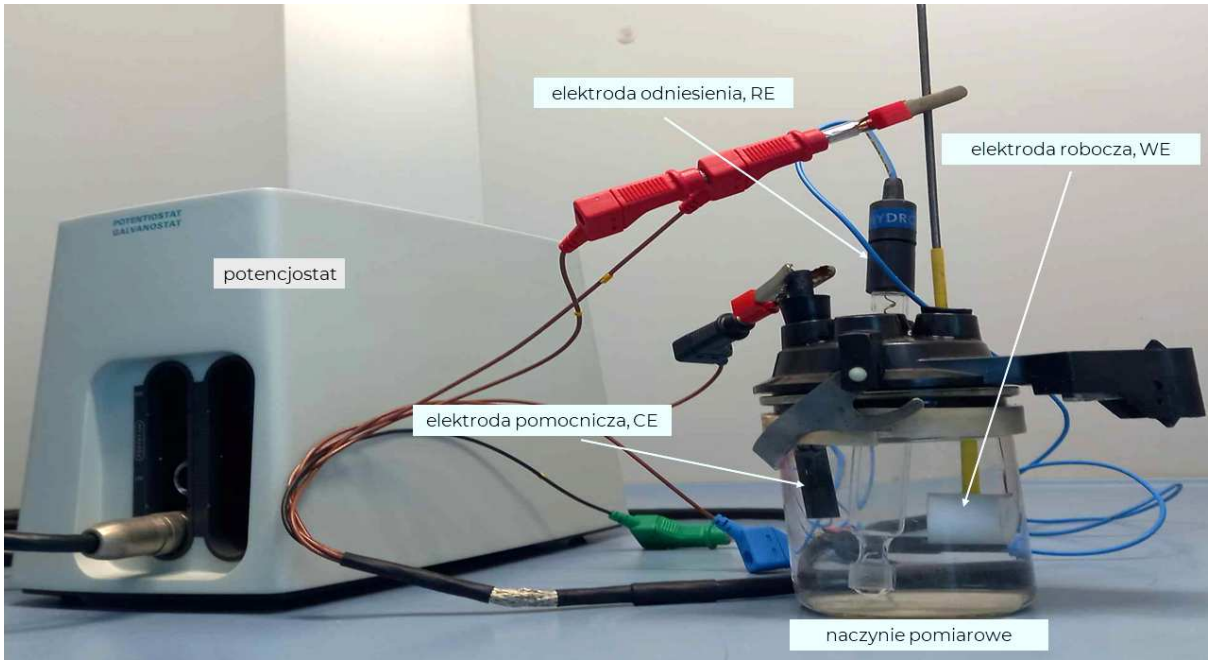
Definicja 49: Pomiar potencjału w układzie otwartym

W pomiarach procesów korozyjnych materiałów metalicznych wykorzystuje się metodę pomiaru potencjału w układzie otwartym (inaczej pomiar potencjału obwodu otwartego, pomiar OCP, ang. *OCP – open circuit potential*). W warunkach bezprądowych mierzy się potencjał elektrody roboczej (ang. *working electrode*) względem elektrody odniesienia (ang. *reference electrode*), które są zanurzone w roztworze badanego elektrolitu.

Potencjał stacjonarny (potencjał OCP) jest związany z reakcjami redoks (utlenienia-redukcji), które zachodzą na elektrodzie roboczej (badanej próbce, np. metalu) będącej w kontakcie z elektrolitem

(roztworem). Ustalona wartość potencjału to potencjał korozyjny (1), E_{kor}, który jest jednym z najważniejszych parametrów korozyjnych, przy którym wartość prądu korozyjnego wynosi zero. Potencjał korozyjny, jest potencjałem mieszanym, który wynika z równowagi dwóch lub więcej reakcji redoks zachodzących w elektrochemicznym procesie. Przy tym potencjale, szybkość anodowego rozpuszczania elektrody jest równa szybkości reakcji katodowej, w warunkach bezprądowych (czyli bez przyłożonego zewnętrznego prądu do elektrody). Mierząc potencjał korozyjny, nie niszczymy próbki [156], [157], [158], [159], [160], [161].

Pomiar potencjału korozyjnego wyznaczany jest z pomiarów elektrochemicznych prowadzonych w układzie trójelektrodowym.



Rysunek 93: Schemat trójelektrodowego układu pomiarowego.

Rys. 93 przedstawia najczęstszy układ pomiarowy zbudowany z:

1. elektrody roboczej (pracującej - WE, ang. *working electrode*): badana próbka metalu lub stopu, potencjał elektrody pracującej ustalany jest względem elektrody odniesienia,
2. elektrody odniesienia (RE - ang. *reference electrode*) (zob. Elektrody odniesienia): elektroda, która charakteryzuje się stałym, niezmiennym potencjałem, np. nasycona elektroda kalomelowa (NEK),
3. elektrody pomocniczej, tzw. przeciwelektroda (CE - ang. *counter electrode, auxiliary electrode*): np. elektroda platynowa, grafitowa, stosowane ze względu na wysokie przewodnictwo elektryczne,
4. urządzenie mierzące potencjał korozyjny, E_{kor}, np. potencjostat/galwanostat.

Potencjał korozyjny jest parametrem termodynamicznym, a nie kinetycznym. W związku z tym, pomiar potencjału korozyjnego nie pozwala na bezpośrednie wyznaczenie szybkości korozji. Potencjał korozyjny informuje jedynie o stabilności termodynamicznej materiału w danym środowisku.

8.5. Pomiar oporu polaryzacyjnego

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

Pomiar oporu polaryzacyjnego, znanego również jako opór polaryzacji jest wykorzystywany do określenia odporności badanego materiału na korozję. Elektroda jest spolaryzowana, gdy jej potencjał zostaje

zmieniony względem wartości potencjału obwodu otwartego (OCP) lub potencjału korozyjnego, E_{kor} (zob. Pomiar potencjału korozyjnego).

Polaryzacja elektrody to zjawisko, które ma miejsce, gdy na elektrodzie dochodzi do przepływu prądu, prowadząc do odchylenia potencjału elektrody od jej stanu równowagi (stanu spoczynkowego). Ta zmiana potencjału jest wynikiem reakcji elektrochemicznych zachodzących na powierzchniach elektrod. Elektroda może być spolaryzowana katodowo lub anodowo. **Polaryzacja katodowa** wiąże się z obniżeniem potencjału w odniesieniu do potencjału równowagi, natomiast podwyższenie potencjału powyżej potencjału równowagi występuje przy **polaryzacji anodowej** [162].

DEFINICJA

Definicja 50: Nadnapięcie

inna nazwa - nadpotencjał, to różnica potencjałów pomiędzy potencjałem rzeczywistym elektrody, a potencjałem równowagowym reakcji elektrodowej

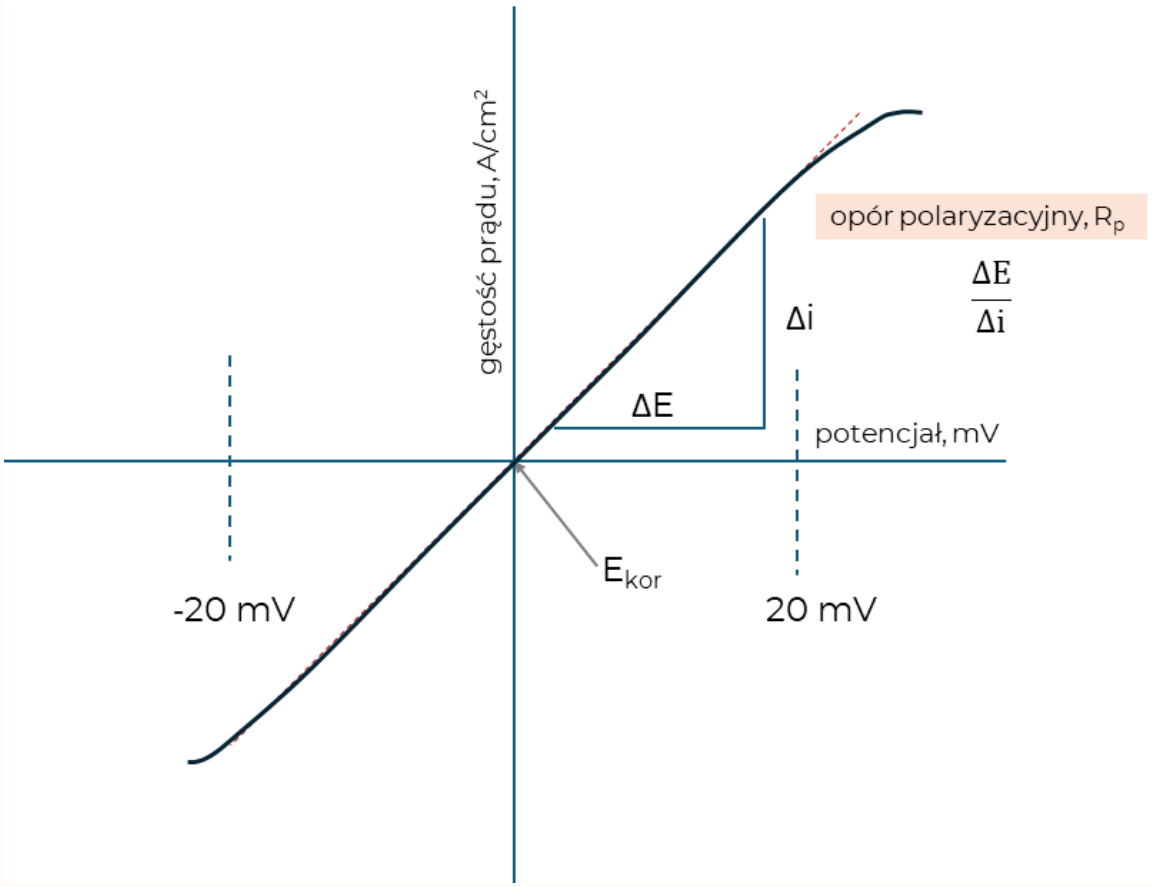
$$\eta = E - E_r \tag{8.2}$$

gdzie: η - nadnapięcie [V], E - potencjał elektrod [V], E_r - potencjał równowagowy [V].

DEFINICJA

Definicja 51: Opór polaryzacyjny

(ang. *corrosion polarization*) R_p, który można zobrazować na krzywej polaryzacyjnej przestawiającej zależność gęstości prądu od przyłożonego potencjału do badanego materiału, definiuje się jako opór przeciwstawiający się zmianie potencjału materiału korodującego względem jego potencjału korozyjnego E_{kor} (Rys. 94).



Rysunek 94: Wyznaczanie oporu polaryzacyjnego.

Opór polaryzacyjny przy potencjale korozyjnym można opisać za pomocą równania:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \tag{8.3}$$

gdzie:

- R_p - opór polaryzacyjny, wyrażany w jednostkach [Ω], [Ωcm^2],
- ΔE - zmiana przyłożonego potencjału w pobliżu potencjału korozyjnego (polaryzacja), $\Delta E = E - E_{kor}$ jednostka [V], [mV],
- Δi - zmiana gęstości prądu (prąd polaryzacji) [$\frac{A}{cm^2}$].

Metoda polaryzacji liniowej (LPR, ang. *Linear Polarization Resistance*) jest jedną z najbardziej popularnych metod elektrochemicznych stosowanych do monitorowania procesu korozji. Za jej pomocą można wyznaczyć opór polaryzacyjny, R_p. Metoda jest szeroko stosowana w przemyśle, została opracowana przez Stern-a i Geary'ego w połowie XX w. Za pomocą metody LPR wyznacza się szybkość korozji na podstawie przebiegu krzywej polaryzacji w zakresie liniowym, przy niewielkich wartościach przyłożonego napięcia (+/- 20 mV). Z nachylenia krzywej przy potencjale korozyjnym można określić opór polaryzacyjny R_p [163] (definicja (51), Rys. 94).

Równanie Butlera-Volmera to ogólne równanie elektrochemiczne, które opisuje związek między potencjałem a prądem (kinetyką) w systemie o mieszanym potencjale.

$$i = i_{\text{kor}} \left(e^{\frac{\Delta E}{\beta_a}} - e^{\frac{\Delta E}{\beta_{\text{kor}}}} \right) \tag{8.4}$$

gdzie:

- i - gęstość prądu [$\frac{A}{cm^2}$],

- i_{kor} - gęstość prądu korozyjnego [$\frac{A}{cm^2}$],
- β_a - współczynnik Tafela reakcji anodowej,
- β_k - współczynnik Tafela reakcji katodowej.

Równanie Butlera-Volmera jest używane do zrozumienia, jak gęstość prądu korozyjnego (i_{kor}) zależy od przyłożonego potencjału (ΔE). Dla małych przyrostów potencjału, wykres zależności gęstości prądu od potencjału jest liniowy, co pozwala na wyznaczenie oporu polaryzacyjnego, R_p, z nachylenia tej krzywej (Rys. 94).

DEFINICJA

Definicja 52: Gęstość prądu korozyjnego (prąd korozyjny)

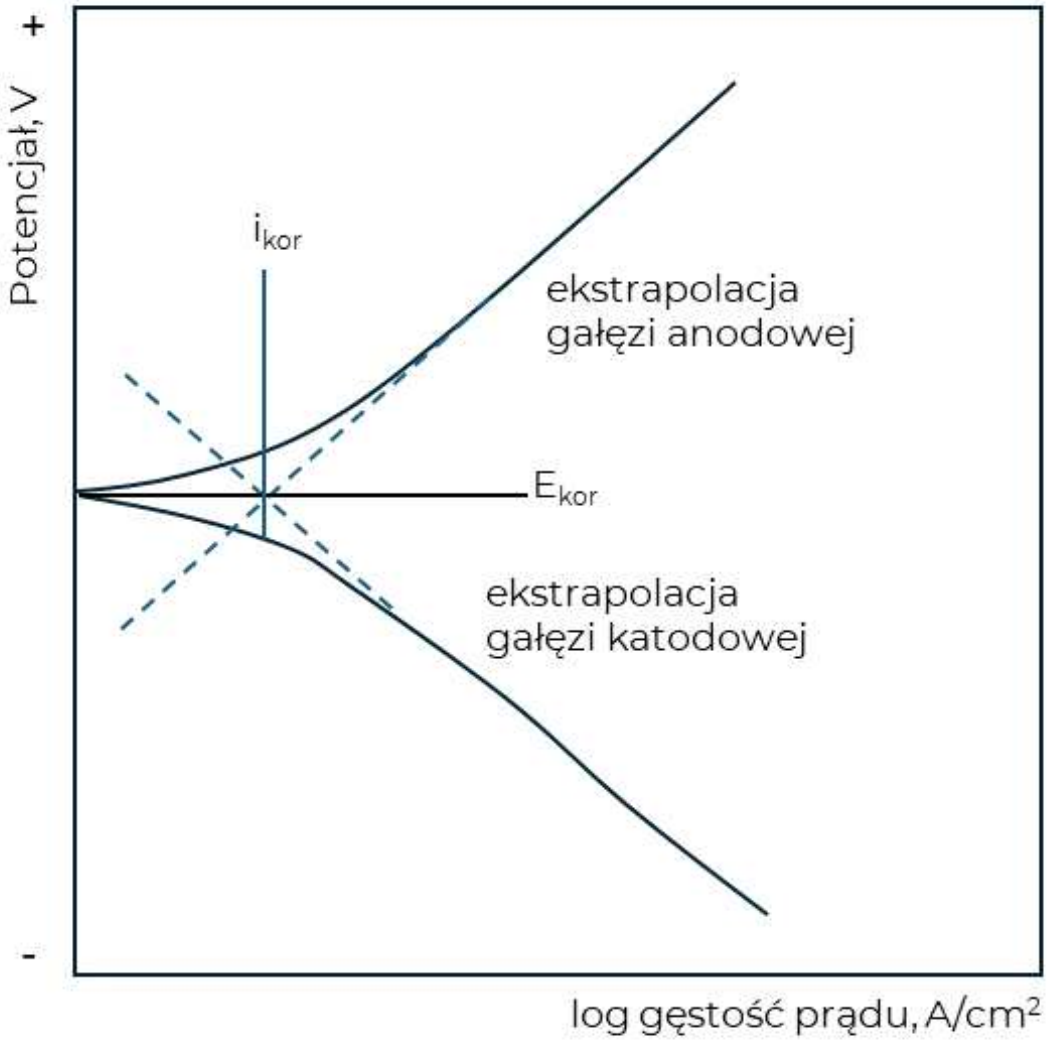
(ang. *corrosion current*) prąd korozyjny opisuje następujące równanie Sterna-Gearye'ego:

$$i_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p} \tag{8.5}$$

gdzie:

- i_{kor} - gęstość prądu korozyjnego [$\frac{A}{cm^2}$],
- B - stała Sterna-Geary'ego, zależna od współczynników Tafela β_a, β_k.

Za pomocą **metody ekstrapolacji krzywych Tafela** można wyznaczyć szybkość korozji przy potencjale korozyjnym. Rys. 95 przedstawia przykładową krzywą Tafela dla metalu, który koroduje w środowisku kwaśnym.



Rysunek 95: Przykładowy krzywa Tafela z ekstrapolacją odcinków prostoliniowych.

Opór polaryzacyjny można wyznaczyć z równania:

$$R_p = \frac{1}{i_{\text{kor}}} \cdot \frac{\beta_a \cdot \beta_k}{\beta_a + \beta_k} \tag{8.6}$$

gdzie:

- R_p - opór polaryzacyjny, wyrażany w jednostkach [Ω], [Ωcm^2],
- i_{kor} - gęstość prądu korozyjnego [$\frac{A}{cm^2}$],
- β_a - współczynnik Tafela reakcji anodowej,
- β_k - współczynnik Tafela reakcji katodowej.

8.6. Woltamperometria cykliczna

Autorzy/Autorki: Dominika Święch

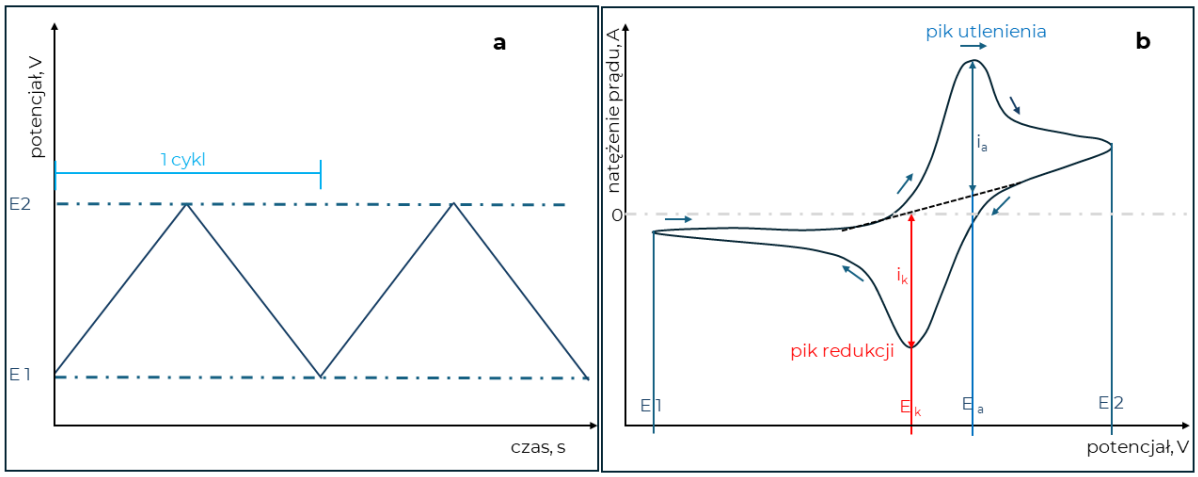
Woltamperometria cykliczna należy do metod potencjodynamicznej polaryzacji. Jest szeroko stosowaną techniką elektrochemiczną w badaniach procesów oksydacyjno-redukcyjnych (utleniania i redukcji), reakcji

chemicznych inicjowanych transferem elektronów, w tym katalizy [16], [164].

DEFINICJA

Definicja 53: Woltamperometria cykliczna

CV (ang. *cyclic voltammetry*) to technika elektrochemiczna, w której mierzy się natężenie prądu płynącego przez elektrodę pracującą w odpowiedzi na liniowo zmieniany potencjał w obie strony, od wartości początkowej (E1) do końcowej (E2) i z powrotem. Rys. 96 przedstawia wykres zmian potencjału, który jest przykładany do elektrody pracującej od czasu (ma kształt trójkątny).



Rysunek 96: Zmiany potencjału przykładanego do elektrody pracującej w woltamperometrii cyklicznej (po lewej), przykładowy woltamperogram cykliczny dla odwracalnego układu redoks (E_k - potencjał piku katodowego, E_a - potencjał piku anodowego; i_k – prąd piku katodowego, i_a - prąd piku anodowego) (po prawej).

Potencjał elektrody pracującej zmienia się z określoną, ustaloną prędkością między dwoma wartościami, E1 i E2 (Rys. 96). Wzrost napięcia od E1 do E2, w przypadku polaryzacji anodowej, pozwala na badanie procesów utleniania. Gdy potencjał osiągnie E2, jest zawracany i ponownie osiąga E1, co umożliwia badanie procesów redukcji. Cykl polaryzacji może być powtarzany wielokrotnie. Badania można przeprowadzać również przy odwrotnych kierunkach polaryzacji elektrody pracującej. Woltamperogram to wykres przedstawiający zależność między natężeniem płynącego prądu przez elektrodę pracującą, a liniowo zmieniający się potencjał (Rys. 96). Na woltampergramie dla typowego procesu odwracalnego rejestruje się 2 piki (Rys. 96):

1. pik prądu anodowego, który związany jest z reakcją utleniania,
2. pik prądu katodowego związany z reakcją redukcji.

Procesy utlenienia i redukcji zachodzą na powierzchni elektrody pracującej, w jednym cyklu.

Wyznaczanie szybkości korozji za pomocą CV

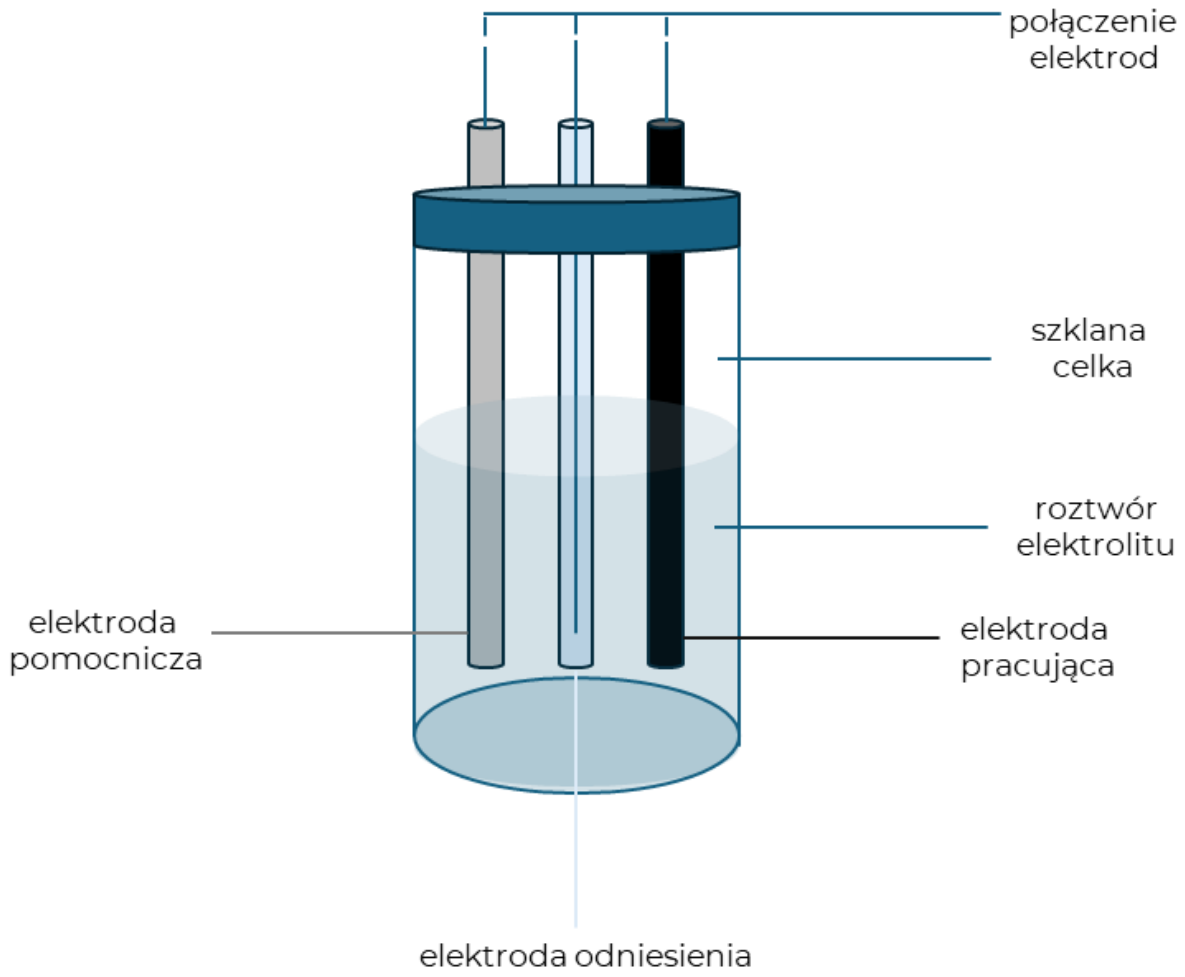
Z krzywych Tafela (zob. Rys. 95 w Pomiar oporu polaryzacyjnego) za pomocą ekstrapolacji odcinków Tafela można wyznaczyć potencjał korozyjny (E_{kor}) i gęstość prądu korozyjnego (i_{kor}). Z poniższego równania można obliczyć szybkość korozji (v_{kor}):

$$v_{kor} = \frac{i_{kor} M}{nF\rho} \tag{8.7}$$

gdzie:

- v_{kor} – szybkość korozji [$\frac{cm}{s}$],
- i_{kor} – gęstość prądu korozyjnego [$\frac{A}{cm^2}$],
- M - masa molowa korodującego materiału [$\frac{g}{mol}$],
- n – liczba wymienionych elektronów w reakcji korozyjnej,
- F – stała Faraday'a; F = 96500 [C/mol],
- ρ - gęstość korodującego materiału [$\frac{g}{cm^3}$].

Schematyczny trójelektrodowy układ pomiarowy, wykorzystywany w badaniach za pomocą woltamperometrii cyklicznej przedstawiono na Rys. 97.



Rysunek 97: Schematyczny trójelektrodowy układ pomiarowy.

Na kształt rejestrowanej krzywej woltamperometrycznej znaczący wpływ ma odwracalność procesów redoks. W procesie odwracalnym (Rys. 96), gdy spełnione jest równanie Nernsta, układ jest w równowadze. Na podstawie różnicy potencjałów (ΔE_p) między pikiem anodowym (E_a), a katodowym (E_k) można ocenić czy występuje odwracalność procesów elektrodowych. Dla odwracalnych procesów, monitorowanych w temperaturze 25°C, wartość ta wynosi 0,059/n, zgodnie z równaniem Nernsta:

$$\Delta E_p = E_a - E_k = \frac{0,059}{n} \tag{8.8}$$

gdzie:

- ΔE_p – różnica potencjałów piku anodowego i katodowego,

- E_a – potencjał piku anodowego,
- E_k – potencjał piku katodowego,
- n – ilość elektronów biorących udział w procesie elektrodowym.

W procesie odwracalnym, natężenia prądu piku w maksimum opisuje równanie Randlesa-Ševčika:

$$i_p = 0,4463FAcn^{3/2}\frac{FDv}{RT}^{1/2} \tag{8.9}$$

gdzie:

- i_p – natężenie prądu w maksimum [A],
- 0,4463 – współczynnik liczbowy bezwymiarowy,
- F – stała Faraday'a; F = 96500 [C/mol],
- A – pole powierzchni elektrody pracującej [cm^2],
- c – stężenia substancji elektroaktywnej w głębi roztworu [mol/dm^{-3}],
- n – ilość elektronów biorących udział w procesie elektrodowym,
- D – współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej [cm^2/s],
- v – szybkość przemiatania potencjałem [V/s],
- R – stała gazowa; R = 8,31 [J/(mol K)],
- T – temperatura w skali Kelwina.

UWAGA

Uwaga 3: Warunki procesu odwracalnego

Mogą współistnieć dwie stabilne formy depolaryzatora: zredukowana i utleniona. W wyniku reakcji forma utleniona przechodzi w formę zredukowaną i odwrotnie. To zapewnia, że reakcje redoks są dynamiczne i równowagowe, charakterystyczne dla procesów odwracalnych.

UWAGA

Uwaga 4: Szybkość przemiatania potencjałem

(ang. *scan rate*) to szybkość, z jaką zmienia się potencjał elektrody w czasie, podczas eksperymentu elektrochemicznego. Jednostka to [V/s].

UWAGA

Uwaga 5: Nieodwracalny proces elektrodowy

Układ redoks może być również quasi-odwracalny lub nieodwracalny. Nieodwracalność procesu elektrodowego może być spowodowana wolnym przenoszeniem elektronów lub reakcją chemiczną wywołaną transferem elektronów. W wyniku tego różnica potencjałów pików (ΔE_p) jest znacznie większa niż w procesie odwracalnym.

Przykładowe zastosowania techniki CV:

- badanie mechanizmów redukcji i utleniania związków organicznych,
- badanie mechanizmów reakcji związków nieorganicznych,
- badanie kinetyki reakcji elektrochemicznych i chemicznych,
- wyznaczanie pojemności warstwy podwójnej,
- prowadzenie badań ilościowych i jakościowych,
- badanie powłok ochronnych,
- identyfikacja i analiza produktów pośrednich reakcji elektrochemicznych,
- ocena stabilności elektrod,
- badanie procesów adsorpcji i desorpcji na powierzchni elektrod,
- monitorowanie procesów katalitycznych.

8.7. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

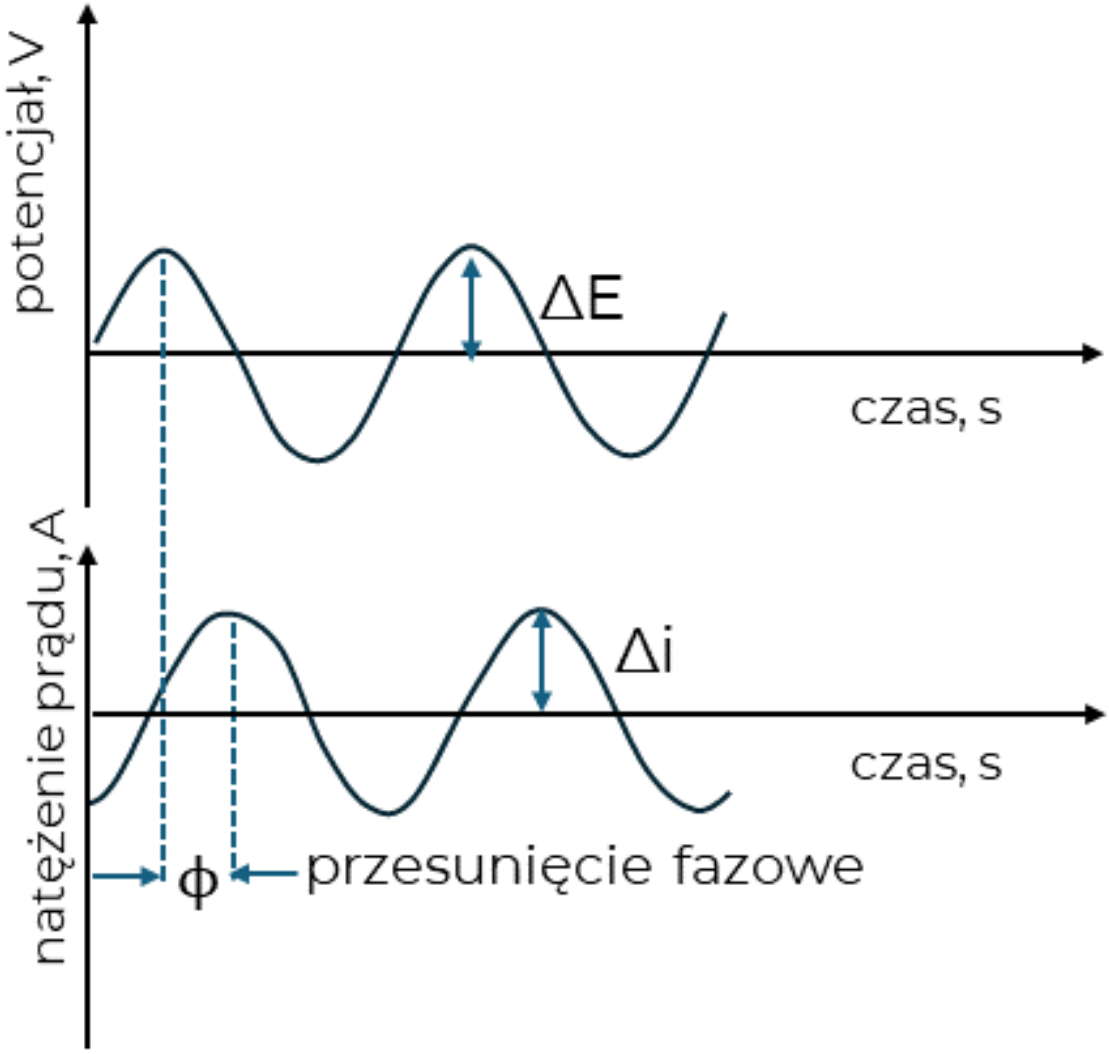
Autorzy/Autorki: Dominika Święch

DEFINICJA

Definicja 54: Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS, ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) to technika elektrochemiczna, w której za pomocą małego sinusoidalnego sygnału pobudza się badany materiał lub układ w szerokim zakresie częstotliwości (zazwyczaj od 1 mHz do 1 MHz) i mierzy się liniową odpowiedź elektryczną na to pobudzenie [165], [166], [161].

Technika EIS należy do grupy zmiennoprądowych technik pomiarowych. Badany układ pobudzany jest sinusoidalnym sygnałem napięciowym (pomiar potencjostatyczny) lub prądowym (pomiar galwanostatyczny). W wyniku realizacji pomiaru uzyskuje się rejestry potencjałowe lub prądowe, przy czym częstotliwość obu sygnałów jest taka sama. Zwykle oba sygnały są przesunięte w fazie, co przedstawia Rys. 98.



Rysunek 98: Prądowa odpowiedź układu na liniowe pobudzenie sinusoidalne (ϕ – przesunięcie fazowe, ΔE – amplituda sygnału napięciowego,Δi – amplituda odpowiedzi prądowej).

Sygnał pobudzenia wyrażany w funkcji czasu opisuje równanie:

$$E(t) = \Delta E sin(\omega t) \tag{8.10}$$

- E_t - napięcie w funkcji czasu [V],
- ΔE_t - amplituda napięciowego sygnału pobudzenia [V],
- ω - częstotliwość kołowa [rad/s]; $\omega = 2\pi f$, gdzie f - częstotliwość [Hz] (1mHz $\leq$f $\leq$1MHz),
- t - czas [s].

W układzie liniowym, sygnał odpowiedzi prądowej $i(t)$ jest przesunięty w fazie ϕ i ma inną amplitudę Δi, (Rys. 98), co opisuje równanie:

$$i(t) = \Delta i \cdot sin(\omega t + \phi) \tag{8.11}$$

- $i(t)$ - natężenie prądu w funkcji czasu [A],
- Δi - amplituda prądowego sygnału odpowiedzi [A],
- ϕ - przesunięcie fazowe [°].

Stosunek amplitudy sygnału napięciowego do amplitudy sygnału prądowego to moduł impedancji $|Z|$, zależność opisuje równanie:

$$|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{E(t)sin(\omega t)}{i(t) \cdot sin(\omega t + \phi)} \tag{8.12}$$

gdzie:

- $|Z|$ - moduł impedancji [$\Omega \cdot cm^2$]

Impedancję można wyznaczyć na podstawie znajomości impedancji $|Z|$ i przesunięcia fazowego ϕ:

$$Z = |Z| \cdot e^{j\phi} \tag{8.13}$$

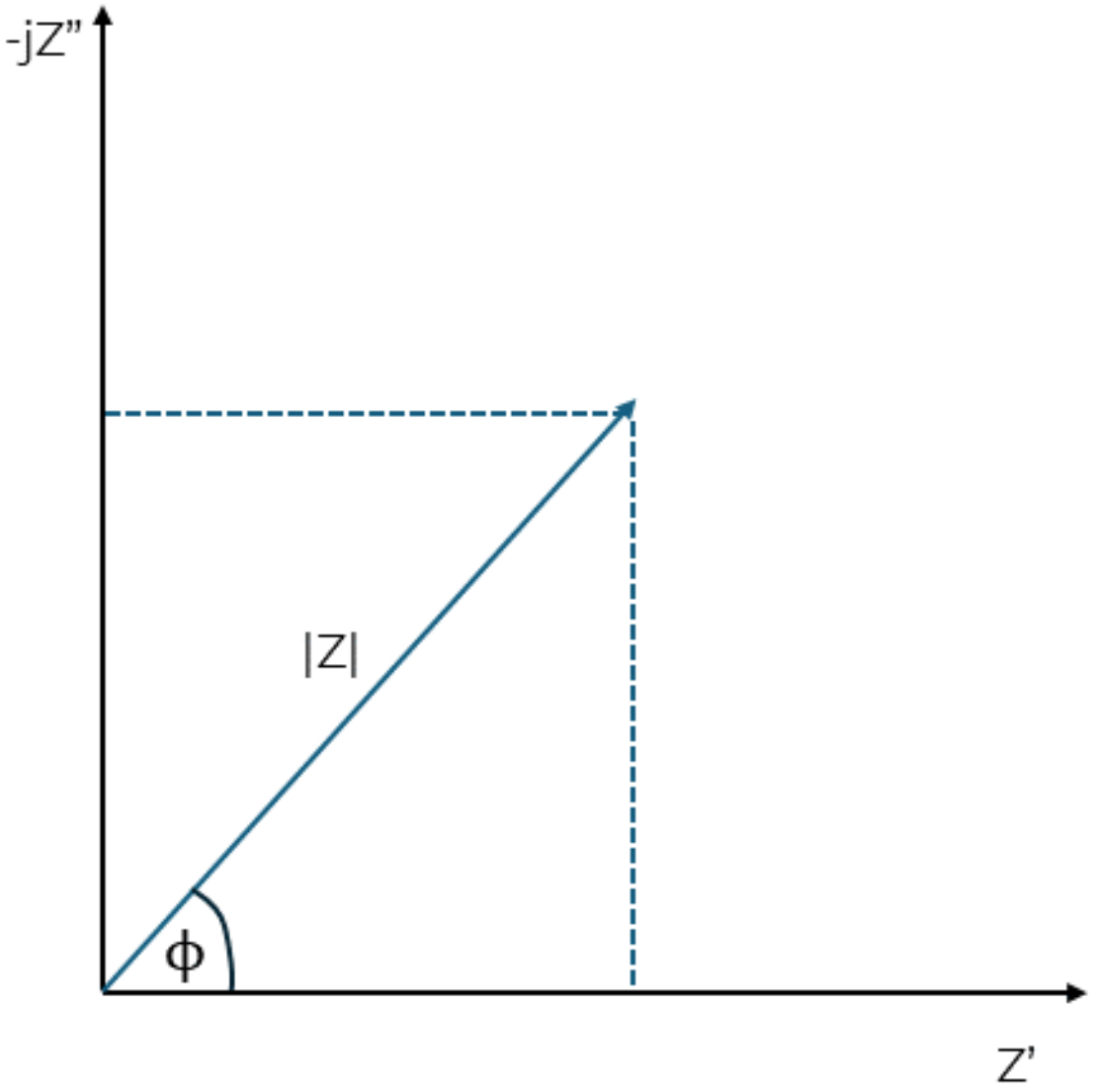
Impedancja (Z) jest wielkością zespoloną, która opisuje opór układu elektrochemicznego wobec przepływu prądu zmiennego. Składa się z części rzeczywistej (rezystancja) i urojonej (reaktancji) :

$$Z = Z' + jZ'' \tag{8.14}$$

gdzie:

- Z – impedancja [$\Omega \cdot$ cm^2],
- Z' – część rzeczywista impedancji [$\Omega \cdot$ cm^2],
- jZ'' – część urojona impedancji [$\Omega \cdot$ cm^2].

Impedancję można przedstawić w postaci wektorowej, co przedstawia Rys. 99, wektor impedancji złożony jest z części rzeczywistej (odpowiada prądowi płynącemu w fazie z napięciem) oraz części urojonej (związanej z prądem płynącym, który jest przesunięty w fazie o +/- 90°).



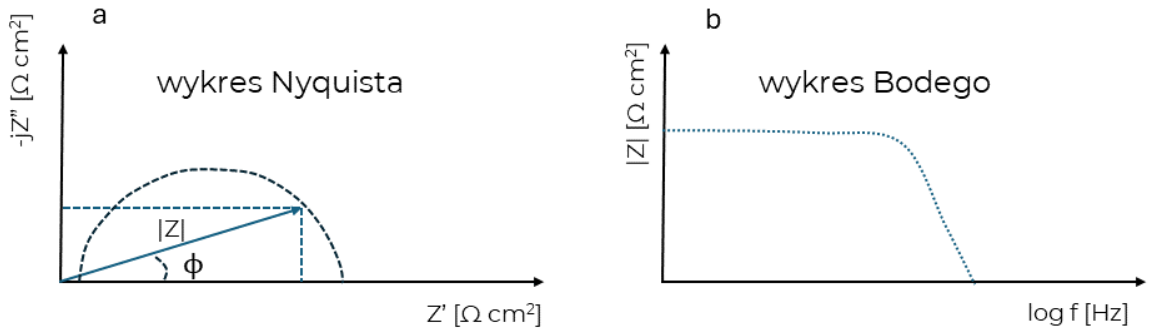
Rysunek 99: Interpretacja geometryczna impedancji.

Analiza impedancji

Wynikiem pomiaru impedancji badanego układu jest zbiór wartości impedancji dla różnych częstotliwości. Impedancja jest charakteryzowana przez wielkości takie jak $|Z|, Z', jZ", \omega, f, \phi$, które można przedstawić graficznie na różne sposoby. Najczęściej stosuje się:

- **wykresy Nyquista**, które przedstawiają zależność $jZ" = f(Z')$,
- **wykresy Bodego**, które przedstawiają zależność $log|Z| = f(log(f))$ i $\phi = f(log(f))$.

Wybór odpowiedniego wykresu zależy od typu badanego procesu. Rys. 100 przedstawia przykładowe wykresy Nyquista i Bodego dla przykładowego układu.



Rysunek 100: Wykres Nyquista (po lewej) i Bodego (po prawej) dla danego układu.

Układ zastępczy (ang. *equivalent electrical circuit*) jest modelem obwodu elektrycznego, który opisuje zachowanie elektrochemiczne badanego układu za pomocą elementów elektrycznych. Impedancja zależy m.in. od częstotliwości przyłożonego napięcia, oporności, indukcyjności. Zastępcze obwody elektryczne są na ogół kombinacjami takich elementów elektrycznych, jak opór, kondensator, cewka indukcyjna.

Za pomocą techniki EIS można uzyskać informacje dotyczące:

- przeniesienia ładunku elektrycznego przez granicę faz,
- parametrów reakcji elektrochemicznych,
- procesów dyfuzji,
- powstających produktów korozji,
- efektywności działania inhibitorów,
- względnej przenikalności i trwałości struktur wykonanych z betonu.

Za pomocą techniki EIS przeprowadza się badania:

- procesów elektrochemicznych na granicy faz metal-elektrolit,
- mechanizmu i kinetyki procesów elektrochemicznych,
- korozyjne, np. w badaniach dotyczących inhibitorów korozji [167].

8.8. Metoda radiograficzna

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 55: Metoda radiograficzna

(ang. *RT - radiographic testing)*) jest metodą badań nieniszczących stosowaną do wykrywania zniszczeń korozyjnych. Metoda polega na wykrywaniu niezgodności wewnętrznych i podpowierzchniowych materiałów za pomocą promieniowania X oraz gamma.

Do pomiarów stosuje się źródło promieniowania (np. lampa rentgenowska), które emituje wiązkę promieniowania, promieniowanie przechodzi przez materiał, a jego intensywność jest tłumiona w zależności od grubości i gęstości materiału. Wszelkie zaburzenia (zmiany korozyjne, przewężenia, dziury) powodują zaburzenia w wiązce, która trafia do detektora rejestrującego ilość promieniowania, umieszczonego z drugiej

strony badanego elementu. Powszechnie stosowane techniki radiografii to radiografia konwencjonalna cyfrowa i tomografia komputerowa.

- **radiografia konwencjonalna RT** - w radiografii konwencjonalnej jako detektor wykorzystuje się czułą błonę, która reaguje na emitowane promieniowanie. Obraz testowanej części ten można następnie zbadać pod kątem uszkodzeń lub wad.
- **radiografia cyfrowa** - wykorzystuje cyfrowy detektor do natychmiastowego wyświetlania obrazów radiograficznych na ekranie komputera. Dzięki możliwości przechwytywania obrazów o wysokiej rozdzielczości technologię tę można wykorzystać do identyfikowania wad materiału, sprawdzania spoin i skutków korozji.
- **tomografia komputerowa (ang. *CT* - *computer tomography*)**- wymaga wielu skanów radiografii 2D i nakładania ich w celu utworzenia obrazu radiograficznego 3D. W przypadku dużych komponentów kontrolowany element pozostaje nieruchomy, podczas gdy źródło promieniowania i detektor promieni rentgenowskich obracają się wokół elementu. Dla małych elementów lub elementów o złożonej geometrii stosuje się technikę polegającą na tym, że źródło promieniowania i detektor promieni rentgenowskich pozostają nieruchome, podczas gdy element jest obracany o 360 stopni. Tomografia komputerowa zapewnia bardzo dokładne obrazy, jest powtarzalna i odtwarzalna.

8.9. Metoda ultradźwiękowa

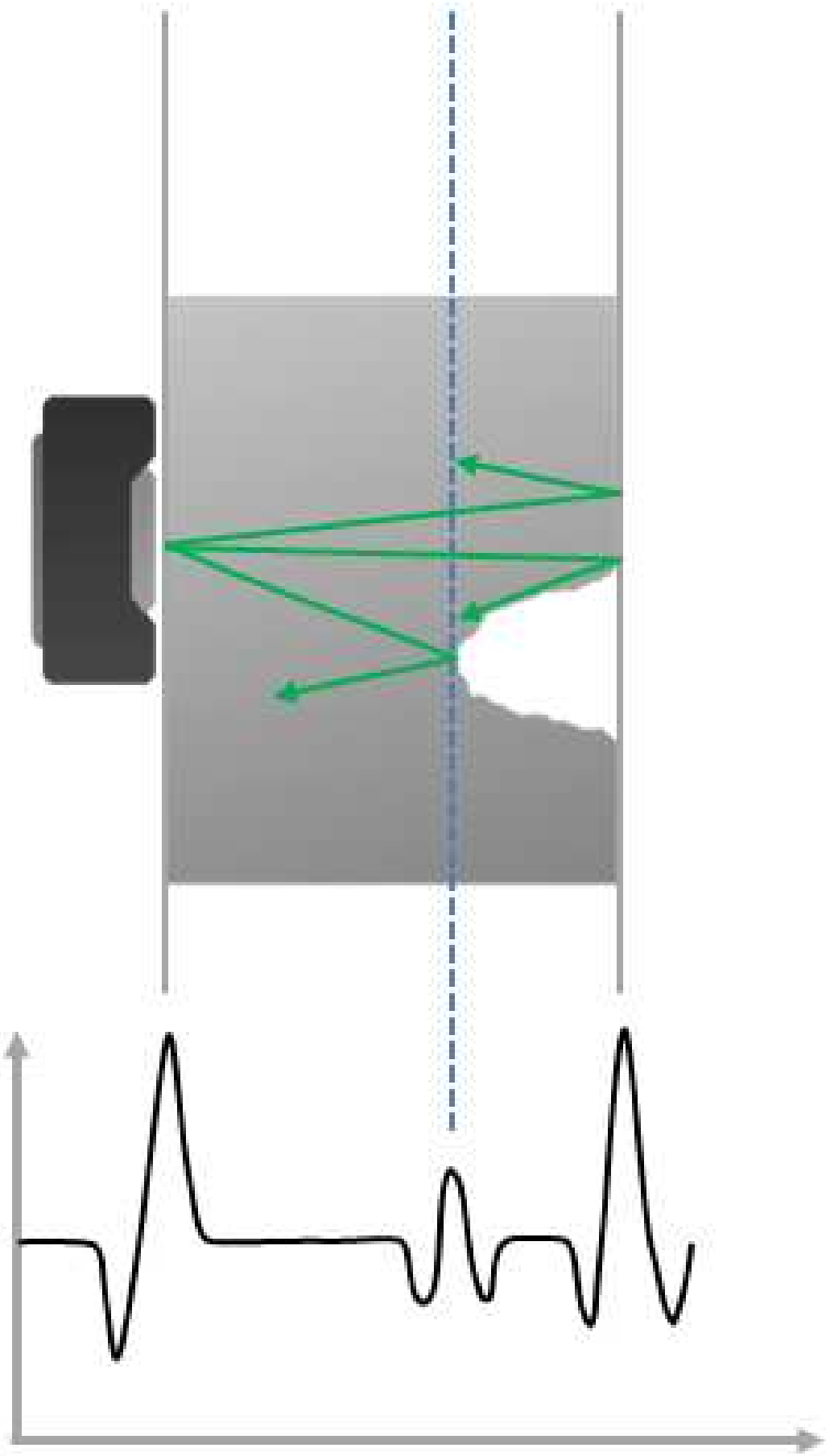
Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 56: Metoda ultradźwiękowa

(ang. *UT* - *ultrasonic technique*) jest metodą badań nieniszczących stosowaną do wykrywania zniszczeń korozyjnych. Metoda ta wykorzystuje fale akustyczne o wysokiej częstotliwości do pomiaru lub mapowania wewnętrznej struktury, grubości i innych właściwości monitorowanego materiału.

Metoda UT wykorzystuje fakt, że w ciałach stałych i cieczach impulsy ultradźwiękowe rozchodzą się i odbijają we wszystkich kierunkach, w sposób niemal analogiczny do światła, oraz charakteryzują się dużą penetracją materiału. W badaniach ultradźwiękowych wykorzystuje się fale akustyczne o częstotliwości od 0,5 do 15 MHz generowane i wykrywane przez kryształy piezoelektryczne. Nad badanym obiektem przesuwa się przetwornik ultradźwiękowy podłączony do miernika i rejestruje falę powrotną. Fale ultradźwiękowe przemieszczają się w badanym materiale, a gdy napotkają na niejednorodność jak szczelina, pęknięcie lub inne uszkodzenie korozyjne, część fali zostaje odbita lub rozproszona. Odbite fale są odbierane przez detektor. Sygnały te są analizowane przez przetwornik. Analizie poddaje się czas powrotu fali - na podstawie jej opóźnienia można określić odległość sondy od defektu i określić głębokość uszkodzenia, oraz amplitudę sygnału, której zmiana wskazuje na wielkość i rodzaj uszkodzenia [168], [169]. Technikę ultradźwiękową stosuje się do badania właściwości fizycznych metali i stopów, a także betonu, drewna i kompozytów. Rys. 101 pokazuje zasadę pomiaru zniszczeń korozyjnych przy pomocy ultradźwięków.



Rysunek 101: Schemat pomiaru technika ultradźwiękowa.

Najczęściej stosowane techniki ultradźwiękowe to:

1. **metoda impulsowa (ang. *Echo*)** – polega na wysyłaniu krótkich impulsów ultradźwiękowych do materiału i analizie echa odbitego od wewnętrznych struktur i defektów, służy do pomiaru grubości ścianek, wykrywanie pęknięć i pustek wewnątrz materiału, oceny integralności spoin.
2. **metoda wieloprzejściowa (ang. *Multiple Echo*)** – analizuje się wiele ech odbitych od różnych powierzchni i defektów, służy do pomiaru grubości warstw i oceny stopnia korozji w strukturach wielowarstwowych.
3. **A-scan** – polega na określeniu grubości materiału w danym punkcie na podstawie analizy czasu, jaki upłynął od wysłania fali do jej powrotu, wynik jest wyświetlany na ekranie jako wykres sygnału (tzw. A-scan),
4. **B-scan** – polega na tworzeniu dwuwymiarowych przekrojów obrazu przedstawiających strukturę materiału na określonej głębokości, służy do wizualizacji profilu korozyjnego - analizy głębokości i rozmieszczenia defektów.
5. **C-Scan** – technika polegająca na tworzeniu dwuwymiarowych map defektów w materiale, służy do oceny powierzchniowych i wewnętrznych defektów.
6. **metoda PAUT (ang. *Phased Array Ultrasonic*)** – wykorzystuje wiele przetworników, dzięki czemu możliwe jest kształtowanie wiązki ultradźwiękowej np. skupianie na dowolnej głębokości lub odchylanie o dowolny kąt. Służy do badania elementów o skomplikowanych kształtach , badania spoin, pęknięć, rozwarstwień oraz mapowanie korozji.
7. **metoda TOFD (ang. *Phased Array Ultrasonic*)**- wykorzystuje dwie ustawione naprzeciw siebie w stałej odległości szerokopasmowe głowice,z których jedna służy jako nadajnik, a druga jako odbiornik, służy do nasłuchu echa dyfrakcyjnego powstającego na krawędziach wad materiałowych, czułość badania jest o rząd wielkości większa niż przy konwencjonalnych badaniach UT.

Bardziej zaawansowaną techniką jest holografia ultradźwiękowa, która umożliwia uzyskanie trójwymiarowych map skorodowanego elementu konstrukcji lub urządzenia. Zasady pomiarów metodą ultradźwiękową są regulowane normą PN–EN ISO 16810:2014-06 [110].

8.10. Metoda pomiaru pola magnetycznego

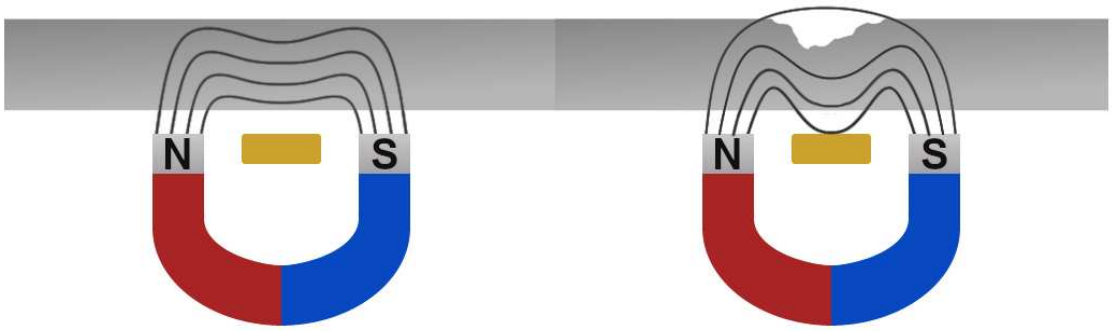
Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 57: Metoda magnetyczna

(ang. *Magnetic Flux Leakage technique*) jest metodą badań nieniszczących stosowaną do wykrywania zniszczeń korozyjnych. Metoda ta wykorzystuje właściwości magnetyczne materiałów ferromagnetycznych do identyfikacji defektów korozyjnych.

Gdy element ferromagnetyczny jest namagnesowany, linie magnetyczne siły (strumienia magnetycznego) znajdują się głównie wewnątrz materiału. Jeżeli występuje pęknięcie, pole jest zniekształcone, powodując lokalne wycieki strumienia magnetycznego. Wada lub pęknięcie powoduje nagłą lokalną zmianę przepuszczalności magnetycznej elementu metalowego [170].
Rys. 102 przedstawia zmianę linii pola magnetycznego w czujniku magnetycznym spowodowaną defektem korozyjnym materiału [171].



Rysunek 102: Linie pola magnetycznego bez obecności i w obecności ubytku korozyjnego. Autorka rys. A. Borkowska.

Najczęściej stosowane techniki magnetyczne to:

1. **metoda magnetycznych cząstek proszkowych (MT)** - badany materiał namagnesowuje się przy pomocy elektromagnesu lub magnesu stałego, a następnie na jego powierzchnię nakłada się drobne cząstki magnetyczne (w postaci suchego proszku lub zawiesiny w cieczy), które gromadzą się obszarach, gdzie występują pęknięcia czy ubytki, pole magnetyczne ulega lokalnym zakłóceniom, co prowadzi do koncentracji linii sił magnetycznych, tworząc widoczne wzory wskazujące na obecność defektów.
2. **magnetycznej pamięci metalu (MMM)** - jest stosowana do materiałów ferromagnetycznych wykazujących naturalne pole magnetyczne, którego zaburzenia są mierzone przez specjalne czujniki, wykryte anomalie magnetyczne wskazują defektów strukturalnych.

Metoda magnetyczna stosowana jest do wykrywania:

- pęknięć i nieciągłości w spawach,
- identyfikacji powierzchniowych uszkodzeń korozyjnych,
- monitorowanie stanu technicznego elementów konstrukcyjnych, takich jak rurociągi, zbiorniki czy mosty.

Ograniczeniem tej metody jest zastosowanie wyłącznie dla materiałów, które ulegają namagnesowaniu (np. stal, żelazo). Zasady pomiarów metodą magnetyczną są regulowane normą PN-EN ISO 9934-1:2017-02 [172].

Rozdział 9

Zarządzanie korozją

9.1. Metody monitorowania korozji

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

DEFINICJA

Definicja 58: Monitorowanie korozji

(ang. *corrosion monitoring*) polega na regularnych pomiarach zmian właściwości materiałów i parametrów środowiska wywołujących te zmiany w celu wykrycia zagrożeń korozyjnych oraz weryfikacji użyteczności zastosowanych rozwiązań antykorozyjnych.

Podstawowe cele monitorowania korozji to [173]:

1. **ochrona integralności strukturalnej** - monitorowanie korozji pomaga w wykrywaniu i ocenie uszkodzeń,
2. **minimalizacja kosztów** - wczesne wykrywanie korozji pozwala na zaplanowanie napraw i konserwacji, wpływając na zmniejszenie kosztów związane z awariami i przerwami w eksploatacji,
3. **optymalizacja procesów** - dane z monitorowania korozji mogą być używane do optymalizacji procesów technologicznych oraz wyboru materiałów i metod ochrony przed korozją.

Metody monitorowania korozji [170], [155], [174]:

1. metody wizualne widocznych oznak korozji: inspekcje wizualne przy użyciu kamer, endoskopów, dronów, robotów autonomicznych,
2. metoda grawimetryczna - użycie próbek (kuponów korozyjnych), które są umieszczane w środowisku korodującym i regularnie ważone w celu określenia ubytku masy,
3. metody elektrochemiczne:
   - pomiar potencjału elektrochemicznego,
   - pomiar oporu polaryzacyjnego,
   - polaryzacja liniowa,
   - pomiar szumu elektrochemicznego,
   - elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.

4. metody nieniszczące:
   - metoda magnetyczna,
   - metoda ultradźwiękowa ,
   - metody radiograficzne, np. tomografia komputerowa,
   - termografia.
5. sensory korozji: instalowanie czujników korozji w krytycznych punktach konstrukcji, które mierzą zmiany parametrów fizykochemicznych środowiska lub bezpośrednie uszkodzenia materiałów, jak czujniki korozymetryczne (Rys. 103).

Rysunek 103: Czujniki wykorzystywane do monitorowania korozji: trójelektrodowy czujnik do badań elektrochemicznych (CV, EIS) (po lewej), czujniki do pomiaru oporu polaryzacyjnego (LPR) (po prawej).

PRZYKŁAD

Przykład 42: Ocena agresywności korozyjnej wody

Do oceny agresywności korozyjnej wody wykorzystuje się wartości parametrów fizykochemicznych takich, jak: pH, rezystywność,temperatura, zawartość tlenu, jonów chlorkowych, jonów siarczanowych. Parametry są mierzone za pomocą czujników umieszczonych np. w sieci wodociągowej. Do oceny agresywności wody wodociągowej, stosuje się różne indeksy, jak np. indeks Langerier'a, zdefiniowany jako odczyn kwasowości wody będącej w równowadze z wydzielonym osadem węglanu wapnia [175].

$$LSI = pH - pH_s \tag{9.1}$$

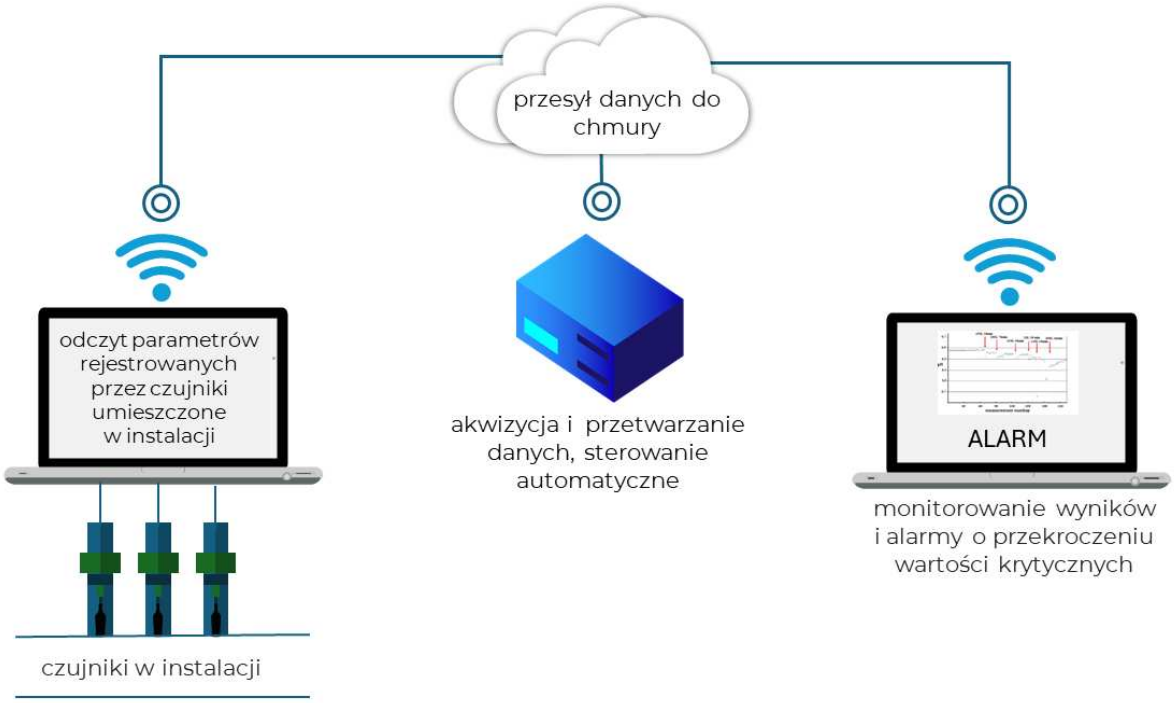
gdzie: pH - odczyn kwasowości wody,pH_s - odczyn kwasowy wody nasyconej CO_2.
Określając wartość indeksu Langerier'a można określić na podstawie Rys. 104 agresywność korozyjną wody w monitorowanej instalacji.

Wartość LSI	Agresywność korozyjna wody
< -2	wysoka korozyjność
-2 < LSI < 0	obecność CO_2 – agresywność korozyjna
0	brak agresywności, brak skłoności do wytrącania osadów
0 < LSI < 2	skłonność do wytrącania węglanów, brak agresywnosci
> 2	brak agresywności korozyjnej

Rysunek 104: Wartości indeksu LSI wskazujące na agresywność korozyjną wody.

Systemy monitorowania korozji online

Czujniki korozyjne instaluje się w newralgicznych punktach instalacji wytypowanych na podstawie analiz inżynierskich oraz historii awarii i remontów. Pomiar szybkości korozji powinien odbywać się kilkoma metodami jednocześnie, aby były one wiarygodne. Dane z czujników są przesyłane do centralnego systemu sterowania, w którym zostają przetworzone i zarchiwizowane. Zautomatyzowany centralny system sterowania porównuje dane z wartościami krytycznymi i dokonuje ich korekty np. korekty wartości potencjału w stacji ochrony katodowej. Wykresy zmian wartości mierzonych parametrów lub szybkości korozji oraz zastosowane korekty przesyłane są do nadzoru. W przypadku przekroczenia wartości krytycznych ogłoszony zostaje alarm, który powinien skutkować podjęciem działań przez nadzór. Rys. 105 przedstawia schemat systemu monitorowania korozji online.



Rysunek 105: Schemat systemu ciągłego monitoringu korozji w instalacji.

9.2. Sposoby zarządzania ryzykiem korozyjnym

Autorzy/Autorki: Urszula Lelek-Borkowska

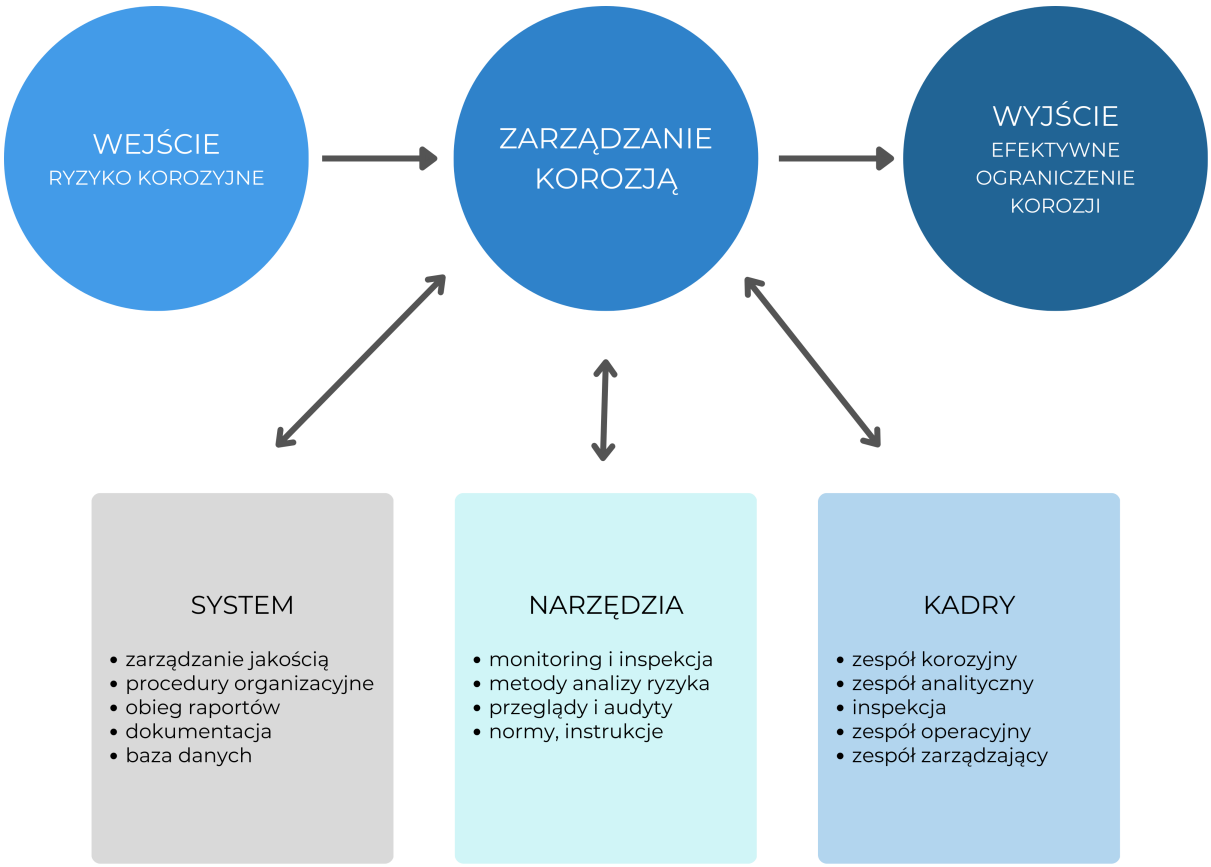
DEFINICJA

Definicja 59: Zarządzanie korozją

to wieloetapowy proces, który uwzględniając zagrożenia korozyjne ma prowadzić do zminimalizowania kosztów ekonomicznych skutków korozji.

Proces zarządzania korozją zaczyna się już na etapie projektowania i doboru materiałów konstrukcyjnych, obejmuje budowę instalacji/urządzeń oraz fazę użytkowania. Aby te działania były efektywne – potrzebne są jasne wytyczne: przejrzysty sposób zarządzania i określone procedury raportowania, by zapewnić właściwe decyzje i ich wprowadzenie w życie. Strategia kontroli korozji definiowana jest, jako zarządzanie dostępnymi zasobami, w tym finansowymi, materiałowymi, sprzętem i zasobami ludzkimi w celu zapewnienia realizacji polityki, procedur i systemów organizacyjnych, które są niezbędne do minimalizacji skutków korozji. Każdy proces zarządzania jest łańcuchem powiązanych etapów, które mają przekształcić dane wejściowe w dane wyjściowe. Celem efektywnego zarządzania jest ustalenie, udokumentowanie, wprowadzenie i utrzymanie systemu zarządzania oraz jego ciągłe rozwijanie i poprawianie efektywności. Proces zarządzania można podzielić na etapy [176]:

1. identyfikacja procesów do zarządzania,
2. określenie sekwencji i zależności pomiędzy tymi procesami,
3. zapewnienie dostępności środków i informacji potrzebnych do wspierania i monitorowania działań,
4. monitorowanie, pomiar i analiza procesów,
5. implementacja działań niezbędnych do osiągnięcia planowanych rezultatów.

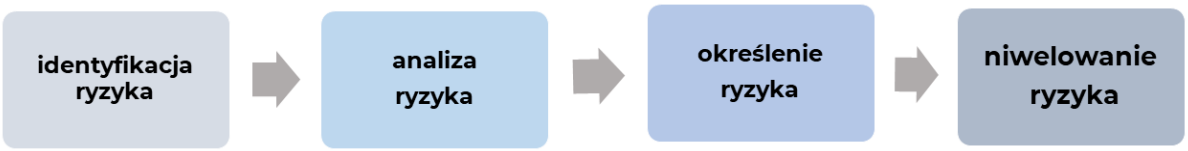


Rysunek 106: Schemat ideowy procesu zarządzania korozją.

Istnieją trzy poziomy decyzji, które muszą być podejmowane w każdym projekcie:

- **strategiczne** – ustalenie celów, środków i ograniczeń oraz identyfikacja kluczowego ryzyka dla projektu,
- **taktyczne** – wybór rozmieszczenia najbardziej adekwatnych środków do uzyskania celów strategicznych,
- **operacyjne** – wdrożenie wyborów taktycznych i zarządzanie ryzykiem operacyjnym, którego najważniejszym elementem jest opracowanie i wprowadzanie w życie odpowiednich procedur.

Zarządzanie ryzykiem jest procesem iteracyjnym z dobrze zdefiniowanymi etapami:



Rysunek 107: Etapy procesu zarządzania korozją.

Analiza krytyczności potencjalnych uszkodzeń korozyjnych określa wagę każdej awarii w aspekcie możliwości jej wystąpienia, utraty funkcjonalności, bezpieczeństwa i ryzyka zanieczyszczenia środowiska. Typowy proces szacowania ryzyka składa się z następujących etapów:

1. identyfikacja komponentów lub procesów,
2. ustalenie możliwych awarii każdego z komponentów systemu,
3. identyfikacja możliwych efektów awarii,
4. ustalenie wszystkich możliwych powodów każdego z awarii,

5. ocena każdego z rodzajów awarii (np. w skali 1-10),
6. określeniu indeksu krytyczności dla każdej awarii w celu określenia priorytetów minimalizacji jej skutków, bądź jej zapobiegania,
7. wskazanie właściwych działań, terminu ich podjęcia oraz personelu odpowiedzialnego.

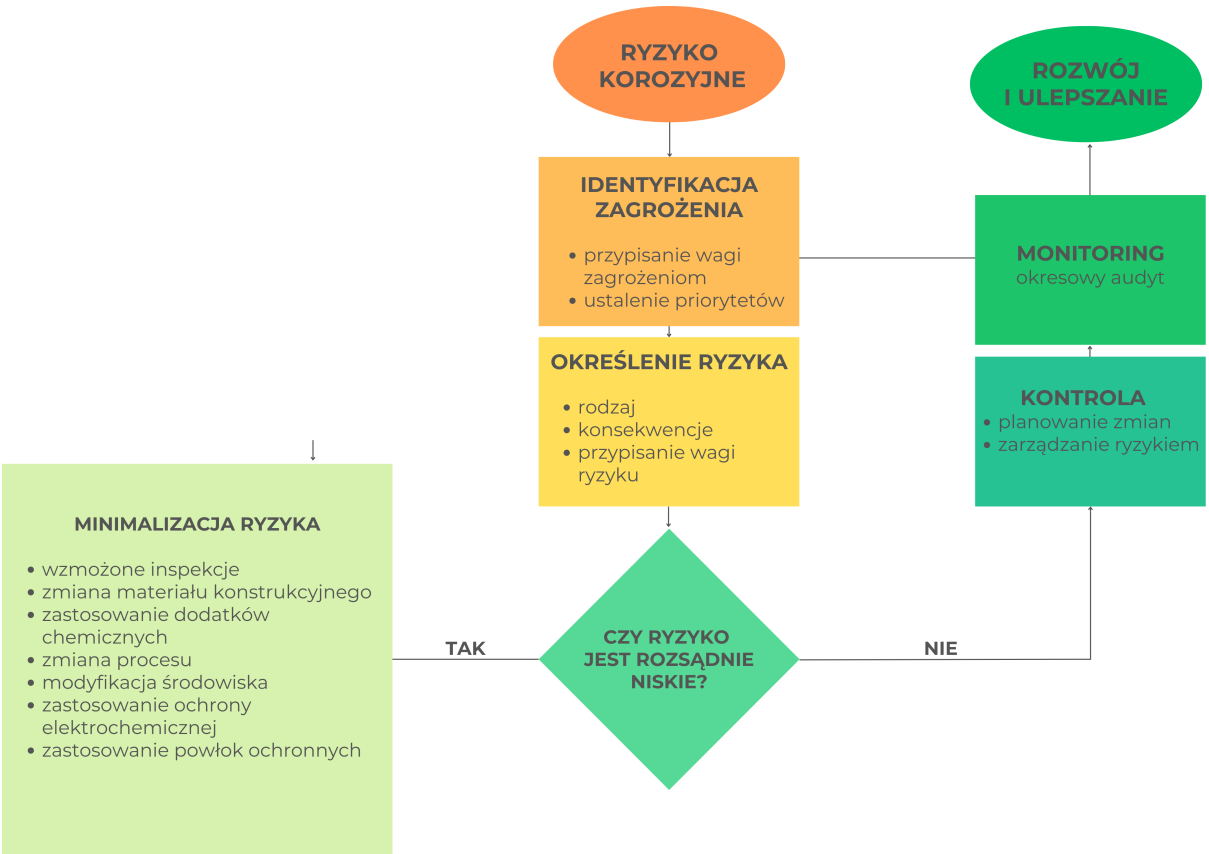
Identyfikacja, analiza i oszacowanie ryzyka korozji jest pierwszym krokiem w zarządzaniu korozją. Ocenę krytyczności awarii można określić jako iloczyn prawdopodobieństwa wystąpienia awarii i stopnia uszkodzenia systemu. Następnym krokiem jest określenie efektywnych rozwiązań w celu minimalizacji skutków korozji. Główne taktyki minimalizacji efektów korozji to:

1. dobór materiałów,
2. dodatki chemiczne - inhibitory, środki biologiczne, zapobiegające namnażaniu się bakterii powodujących korozję, środki zapobiegające wytrącaniu osadów, surfaktanty, środki przeciwspieniające,
3. powłoki ochronne: metaliczne, nieorganiczne i organiczne,
4. elektrochemiczne metody kontroli korozji: ochrona anodowa i katodowa,
5. kontrola procesu: modyfikacja środowiska, redukcja prędkości przepływu lub wymiany ciepła,
6. projektowanie, inspekcje i monitoring [177].

Tworzenie kompletnego systemu zarządzania korozją musi składać się z następujących etapów:

1. zdefiniowanie celów, które będą bazą polityki korozyjnej,
2. określenie osób, zespołów i organizacji odpowiedzialnych za procesy zarządzania,
3. określenie ryzyka korozji i oszacowanie opcji jego minimalizacji,
4. planowanie i wprowadzanie metod obniżania ryzyka korozji,
5. budowanie i rozwijanie bazy danych projektowych, monitorowania oraz inspekcji,
6. określenie przejrzystego systemu decyzyjnego.

Rys. 108 prezentuje algorytm procesu zarządzania korozją [176].



Rysunek 108: *Algorytm procesu zarządzania korozją.*

Publikacja udostępniona jest na licencji Creative Commons Uznanie Autorstwa - Na tych samych warunkach 4.0.
Pewne prawa zastrzeżone na rzecz autorów i Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.
Zezwala się na dowolne wykorzystanie publikacji pod warunkiem wskazania autorów i Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, podania linku do publikacji oraz informacji o licencji wraz z linkiem https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.pl.
Data generacji dokumentu: 2025/02/18 14:05:00

Bibliografia

[1] Koch G. „1 - Cost of corrosion". W: *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*. Red. A. M. El-Sherik. Boston: Woodhead Publishing, 2017, s. 3–30. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081011058000012.

[2] Królikowska A. „Bezpośrednie straty korozyjne wynoszą 3% PKB, czyli 69,7 mld zł. Warto je odzyskać". W: *Ochrona przed Korozją* 4 (2023), s. 113–117.

[3] Koch G., et al. *NACE International IMPACT: International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. URL: http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf.

[4] GL DNV. „Assessment of Global Cost of Corrosion". W: *Report No. OAPUS310GKOCH (PP110272)-1, Rev* 3 (2015), A1–A8. URL: http://impact.nace.org/documents/appendix-a.pdf.

[5] Ashby M. F., Shercliff H., Cebon D. *Materials: engineering, science, processing and design*. Kidlington, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2018.

[6] Krawiec H. *Korozja materiałów konstrukcyjnych - rola mikrosktruktury i odkształcenia plastycznego*. Katowice-Gliwice: Wydawnictwo Komisja Odlewnictwa PAN, 2020.

[7] Revie R. W., Uhlig H. H. „Chapter 1: Definition and Importance of Corrosion". W: *Corrosion and Corrosion Control*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2008, s. 1–8.

[8] Shreir L. L. *Corrosion in aqueous solutions (Corrosion vol. 1)*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2010.

[9] Zelinka S. L. „Corrosion of Metals in Wood Products". W: *Developments in Corrosion Protection*. Red. M. Aliofkhazraei. InTech, 2014. URL: http://dx.doi.org/10.5772/57296.

[10] Zanini R., Franceschin G., Cattaruzza E., Traviglia A. „A review of glass corrosion: the unique contribution of studying ancient glass to validate glass alteration models". W: *npj Materials Degradation* 7.1 (2023), art. no 38. URL: https://www.nature.com/articles/s41529-023-00355-4.

[11] Atkins P. W., Paula J. De, Keeler J. *Chemia fizyczna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.

[12] Glinicka A. „O możliwości błędnego oszacowania parametrów korozyjnych elementów konstrukcji". W: *Autobusy : technika, eksploatacja, systemy transportowe* 17.6 (2016), s. 172–175.

[13] *ASTM International : Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, Designation: G102–89*. URL: https://www.scribd.com/document/354524281/G102-89-astm.

[14] Bala H. *Korozja materiałów - teoria a praktyka*. Częstochowa: Wydawnictwo WIPMiFS Politechnika Częstochowska, 2002.

[15] Cottis R. A. *Shreir's corrosion. Vol. 1, Basic concepts, high temperature corrosion*. Amsterdam [etc.]: Elsevier / Academic Press, 2010.

[16] Hussain C. M., Verma C., Aslam J., Aslam R., Zehra S. *Handbook of Corrosion Engineering: Modern Theory, Fundamentals and Practical Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2023.

[17] *Electrochemical potential*. URL: https://goldbook.iupac.org/terms/view/E01945.

[18] Metcalfe I. S. „A simple model to describe electrochemical promotion of catalysis". W: *Spillover and Mobility of Species on Solid Surfaces*. Red. A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. T. 138. Amsterdam: Elsevier, 2001, s. 181–188.

[19] Schmickler W. „Introduction". W: *Interfacial Electrochemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1996.

[20] *Galvani potential difference*. URL: https://doi.org/10.1351/goldbook.G02574.

[21] Pourbaix M., Żółtowski P. *Wykłady z korozji elektrochemicznej*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1978.

[22] Verink Jr. E. D. „Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams". W: *Uhlig's corrosion handbook (3rd ed.)* Red. R. W. Revie. T. 7. Hoboken: Wiley, 2011, s. 111–124.

[23] Marcus P., Oudar J. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. New York: Marcel Dekker, 2002.

[24] Ding R., Jia-Xiang S., Fu-He W., Yue C. „Electrochemical Pourbaix diagrams of NiTi alloys from first-principles calculations and experimental aqueous states". W: *Computational Materials Science* 143 (2018), s. 431–438.

[25] Jeanmairet G., Rotenberg B., Salanne M. „Microscopic simulations of electrochemical double-layer capacitors". W: *Chemical Reviews* 122.12 (2022), s. 10860–10898.

[26] Kornyshev A. A., Qiao R. „Three-dimensional double layers". W: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.32 (2014), s. 18285–18290.

[27] Sharma P., Bhatti T. S. „A review on electrochemical double-layer capacitors". W: *Energy Conversion and Management* 51.12 (2010), s. 2901–2912.

[28] Carnie S. L., Torrie G. M. „The statistical mechanics of the electrical double layer". W: *Advances in Chemical Physics*. Red. I. Prigogine, Stuart A. Rice. T. 56. New York: Wiley, 1984, s. 141–253.

[29] Wu J. „Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics". W: *Chemical Reviews* 122.12 (2022), s. 10821–10859.

[30] Damaskin B. B., Petrii O. A. „Historical development of theories of the electrochemical double layer". W: *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (2011), s. 1317–1334.

[31] Petsev D. N., Swol F. van, Frink L. J. D. *Molecular theory of electric double layers*. Bristol: IOP Publishing, 2021.

[32] Affonso L. O. A. „7 - Corrosion". W: *Machinery Failure Analysis Handbook*. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 2006, s. 83–99. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781933762081500124.

[33] Fernando B. M., Monteiro L. P. C., Merçon F., Guimarães P. I. C., Mainier R. J. „Teaching of corrosion based on critical evaluation of urban furniture of a public square". W: *IOSR Journal of Research & Method in Education* 3.3 (2013), s. 13–19. URL: https://www.iosrjournals.org/iosr-jrme/papers/Vol-3%20Issue-3/C0331319.pdf?id=7370.

[34] Surowska B. *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*. Lublin: Politechnika Lubelska, 2002.

[35] Franklin M. J., White D. C. „Biocorrosion". W: *Current Opinion in Biotechnology* 2.3 (1991), s. 450–456. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958166905801557.

[36] Tripathi A. K., Thakur P., Saxena P., Rauniyar S., Gopalakrishnan V., Singh R. N., Gadhamshetty V., Gnimpieba E. Z., Jasthi B. K., Sani R. K. „Gene sets and mechanisms of sulfate-reducing bacteria biofilm formation and quorum sensing with impact on corrosion". W: *Frontiers in Microbiology* 12 (2021), art. no. 754140. URL: https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.754140.

[37] Videla H. A., Herrera L. K. „Chapter 7 Biocorrosion". W: *Petroleum Biotechnology*. Red. Rafael Vazquez-Duhalt, Rodolfo Quintero-Ramirez. T. 151. Elsevier, 2004, s. 193–218. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299104801484.

[38] Olsson C.-O. A., Landolt D. „Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth". W: *Electrochimica Acta* 48.9 (2003), s. 1093–1104.

[39] Stansbury E. E., Buchanan R. A. „Corrosion of Active-Passive Type Metals and Alloys". W: *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. [United States]: ASM International Materials Park, 2000.

[40] Sato N. „An overview on the passivity of metals". W: *Corrosion Science* 31 (1990), s. 1–19.

[41] Parangusan H., Bhadra J., Al-Thani N. „A review of passivity breakdown on metal surfaces: Influence of chloride-and sulfide-ion concentrations, temperature, and pH". W: *Emergent Materials* 4.5 (2021), s. 1187–1203. URL: https://doi.org/10.1007/s42247-021-00194-6.

[42] Bocchetta P., Chen L.-Yu., Tardelli J. D. C., Reis A. C. D., Almeraya-Calderón F., Leo P. „Passive Layers and Corrosion Resistance of Biomedical Ti-6Al-4V and β-Ti Alloys". W: *Coatings* 11.5 (2021).

[43] NCGO. *Korozja galwaniczna*. URL: https://ncgovote.org/pl/korozja-galwaniczna/.

[44] Baszkiewicz J., Kamiński M. *Korozja materiałów*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2006.

[45] Wikipedia. *Selective leaching*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Selective_leaching.

[46] Zixun Huang, Kuangdi Xu. „Selective Corrosion, Types and Mechanism of". W: *The ECPH Encyclopedia of Mining and Metallurgy*. Red. Xu Kuangdi. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022, s. 1–2.

[47] *SEMImageDelloyedAg35Al65.gif*. URL: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2b/SEMImageDelloyedAg35Al65.gif.

[48] Wikipedia. *Stress corrosion cracking*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Stress_corrosion_cracking.

[49] Surowska B. *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*. URL: https://bc.pollub.pl/Content/254/korozja.pdf.

[50] Newman R. C. „Stress Corrosion Cracking". W: *Shreir's Corrosion vol. 2*. Amsterdam: Elsevier, 2010, s. 864–901.

[51] Atrens A., al. et. „Stress Corrosion Cracking (SCC) of Magnesium (Mg) Alloys". W: *Corrosion of Magnesium Alloys*. Red. G. L. Song. Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2011, pp.299–364.

[52] Corrosionpedia. *Concentration Cell Corrosion*. URL: https://www.corrosionpedia.com/definition/310/concentration-cell-corrosion.

[53] Wikipedia. *Prąd błądzący*. URL: https://pl.wikipedia.org/wiki/Pr%C4%85d_b%C5%82%C4%85dz%C4%85cy.

[54] Bartoszewski M., Filipowicz S. F. „Wybrane zagadnienia ochrony katodowej rurociągów przed korozją". W: *Prace Instytutu Elektrotechniki* (2007). URL: https://bibliotekanauki.pl/articles/158947.pdf.

[55] Januszewski M. „Prądy błądzące a korozja stalowych grodzic". W: *Geoinżynieria : drogi, mosty, tunele* 2 (2015), s. 32–33. URL: https://inzynieria.com/uploaded/magazines/pdf/gdmt_51_prady%20bladzace%20a%20korozja%20stalowych%20grodzic.pdf.

[56] Tomaszow N. D. *Teoria korozji i ochrony metali*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1962.

[57] Shreir L. L., Flis J. *Korozja. T. 1, Korozja metali i stopów*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1966.

[58] Wikipedia. *Seawater*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Seawater.

[59] Yari M. *An Intro to Pipeline Corrosion in Seawater*. URL: https://www.corrosionpedia.com/2/1432/corrosion-101/an-intro-to-pipeline-corrosion-in-seawater.

[60] Prabhu S. *How to Effectively Recognize, Prevent and Treat Pitting Corrosion*. URL: https://www.corrosionpedia.com/how-to-effectively-recognize-prevent-and-treat-pitting-corrosion/2/6738.

[61] Shokri A., Fard M. S. „Corrosion in seawater desalination industry: A critical analysis of impacts and mitigation strategies". W: *Chemosphere* 307.Part 1 (2022), art. no. 135640.

[62] Jurczak W. *Ochrona korozyjna morskich jednostek pływających*. URL: https://bibliotekanauki.pl/articles/253600.pdf.

[63] Wikipedia. *Soil*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Soil.

[64] Bala H. *Korozja materiałów - teoria i praktyka*. Częstochowa: Wydawnictwo WIPMiFS Politechnika Częstochowska, 2002.

[65] Locke C. E. „Mechanism of Corrosion of Steel in Concrete". W: *Solving Rebar Corrosion Problems in Concrete*. Red. National Association of Corrosion Engineers. Houston: NACE, 1983.

[66] Cao C., Cheung M. M. S., Chan B. Y. B. „Modelling of interaction between corrosion-induced concrete cover crack and steel corrosion rate". W: *Corrosion Science* 69.7 (2013), s. 97–109.

[67] Shamsad A. „Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction-a review". W: *Cement and Concrete Composites* 25 (2003), s. 459–471. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946502000860.

[68] Flis J., Sabol S., Pickering H. W., Sehgal A., Osseo-Asare K., Cady P. D. „Electrochemical Measurements on Concrete Bridges for Evaluation of Reinforcement Corrosion Rates". W: *Corrosion* 49.7 (1993), s. 601–613. URL: https://doi.org/10.5006/1.3316091.

[69] Królikowski A., Kuziak J. „Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete". W: *Electrochimica Acta* 56.23 (2011), s. 7845–7853. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611001307.

[70] Zyska B. *Mikrobiologiczna korozja materiałów*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1977.

[71] Pal M. K., Lavanya M. „Microbial Influenced Corrosion: Understanding Bioadhesion and Biofilm Formation". W: *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 8 (2022), s. 76.

[72] Hector A. V., Liz K. H. „Understanding microbial inhibition of corrosion. A comprehensive overview". W: *International Biodeterioration & Biodegradation* 63.7 (2009), s. 896–900.

[73] Kip N., van J. A. „The dual role of microbes in corrosion". W: *The ISME Journal* 9.3 (2014), s. 542–551. URL: https://doi.org/10.1038/ismej.2014.169.

[74] Shuler M. L. „Bioprocess engineering". W: *Bioprocess engineering : basic concepts*. Red. M. L. Shuler, F. Kargı. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1992, s. 412–420.

[75] *Korozja mikrobiologiczna i stale nierdzewne*. URL: https://www.stalenierdzewne.pl/673/korozja-mikrobiologiczna-i-stale-nierdzewne.

[76] Alleima. *High-temperature corrosion*. URL: https://www.alleima.com/en/technical-center/corrosion/high-temperature-corrosion/.

[77] Wikipedia. *High temperature hydrogen attack*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/High_temperature_hydrogen_attack.

[78] Wikipedia. *Beton*. URL: https://pl.wikipedia.org/wiki/Beton.

[79] Wikipedia. *Cement*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Cement.

[80] Gruener M. *Korozja i ochrona betonu*. Warszawa: Arkady, 1983.

[81] Wrochna P. *Poradnik inżyniera. Korozja betonu - rodzaje korozji*. URL: https://poradnikinzyniera.pl/korozja-betonu-rodzaje-korozji/.

[82] Banaszkiewicz J., Kamiński M. *Korozja materiałów*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2006.

[83] Kehr A. *The Corrosion of Polymeric Materials*. URL: https://www.corrosionpedia.com/the-corrosion-of-polymeric-materials/2/1548.

[84] Schnabel W. *Polymer Degradation. Principles and Practical Applications*. Berlin: Akademie-Verlag, 1981.

[85] Fernandes J. S., Montemor F. „Corrosion". W: *Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design*. Red. M. C. Gonçalves, F. Margarido. Cham: Springer International Publishing, 2015, s. 679–716.

[86] Kyrikou I., Briassoulis D. „Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review". W: *Journal of Polymers and the Environment* 15 (2007), s. 125–150.

[87] Edge M., Hayes M., Mohammadian M., Allen N. S., Jewitt T. S., Brems K., Jones K. „Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation". W: *Polymer Degradation and Stability* 32 (1991), s. 131–153.

[88] Aamer A. S., Fariha H., Abdul H., Safia A. „Biological degradation of plastics: A comprehensive review". W: *Biotechnology Advances* 26.3 (2008), s. 246–265.

[89] Greene N. D., Fontana M. G. „A Critical Analysis of Pitting Corrosion". W: *Corrosion* 1.15 (1959).

[90] Szklarska-Śmiałowska Z. *Pitting and crevice corrosion*. Houston, Texas: NACE International, 2005.

[91] Vargel C. „Chapter C.2 - Pitting corrosion". W: *Corrosion of Aluminium (2nd edition)*. Red. C. Vargel. Amsterdam: Elsevier Science, 2020, s. 163–183.

[92] Engelberg D. L., Richardson J. A. „Intergranular Corrosion". W: *Shreir's corrosion. Vol. 2 (4th edition)*. Red. L. L. Shreir. Boston: Elsevier, 2010, s. 810–827.

[93] Karlsdóttir S. N. „Corrosion, Scaling and Material Selection in Geothermal Power Production". W: *Comprehensive Renewable Energy*. Red. A. Sayigh. Boston: Elsevier, 2012, s. 241–259.

[94] Choi K. H., Kim B. H., Lee D. B., Yang S. Y., Kim N. S., Ha S. H., Yoon Y. O., Lim H. K., Kim S. K. „Intergranular Corrosion and Microstructural Evolution in a Newly Designed Al-6Mg Alloy". W: *Materials* 14.12 (2021), art. no. 3314. URL: https://www.mdpi.com/1996-1944/14/12/3314.

[95] Chaudhery M. H., al. et. *Handbook of Corrosion Engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2023.

[96] Silva S. C., Silva A. B., Gomes J. A. C. Ponciano. „Hydrogen embrittlement of API 5L X65 pipeline steel in CO2 containing low H2S concentration environment". W: *Engineering Failure Analysis* 120 (2021). URL: https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.105081.

[97] Djukic M. B., Zeravcic V. Sijacki, Bakic G. M., Sedmak A., Rajicic B. „Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model". W: *Engineering Failure Analysis* 58 (2015).

[98] Cottis R. A. „Hydrogen Enbrittlement". W: *Shreir's Corrosion. Vol. 3, Corrosion and degradation of engineering materials*. Amsterdam [etc.]: Elsevier, 2010, s. 903–922.

[99] Wenyao Li W., Cao R., Xu L., Qiao L. „The role of hydrogen in the corrosion and cracking of steels - a review". W: *Corrosion Communications* 4 (2021), s. 23–32.

[100] Li X., Ma X., Zhang J., Akiyama E., Wang Y., Song X. „Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention". W: *Acta Metallurgica Sinica* 33 (2020), s. 759–773. URL: https://link.springer.com/article/10.1007/s40195-020-01039-7.

[101] Cragnolino G. A. „Corrosion fundamentals and characterization techniques". W: *Metals and Surface Engineering, Techniques for Corrosion Monitoring*. Red. L. Yang. Boston: Woodhead Publishing, 2008, s. 6–45.

[102] Li Z., Gan F., Mao X. „A study on cathodic protection against crevice corrosion in dilute NaCl solutions". W: *Corrosion Science* 44.4 (2002), s. 689–701. URL: https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00042-7.

[103] Papavinasam S. „Chapter 5 - Mechanisms". W: *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*. Red. S. Papavinasam. Amsterdam [etc.]: Elsevier/Gulf Professional, 2014, s. 249–300.

[104] „Part I: General Aspects of Corrosion, Corrosion Control, and Corrosion Prevention". W: *Corrosion Atlas Case Studies*. Red. F. Khoshnaw, R. Gubner. Amsterdam: Elsevier, 2022, s. XXV–XLII.

[105] Cragnolino G. A. „2 - Corrosion fundamentals and characterization techniques". W: *Techniques for corrosion monitoring*. Red. L. Yang. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008, s. 6–45.

[106] „7 - In-service inspection by nondestructive examination (NDE)". W: *Surface production operations. Volume 5, Pressure vessels, heat exchangers, and aboveground storage tanks : design, construction, inspection, and testing*. Red. M. Stewart. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2021, s. 285–331.

[107] „Part III: Corrosion in Water-Bearing Systems". W: *Corrosion Atlas Case Studies*. Red. F. Khoshnaw, R. Gubner. Amsterdam: Elsevier, 2023, s. LXIX–LXXXIV.

[108] *Polska Norma PN-EN ISO 12944-3. Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 3: Zasady projektowania*. Polski Komitet Normalizacyjny, 2020.

[109] Bardal E. „Corrosion Prevention". W: *Corrosion and Protection*. [B. m.]: Springer, 2013, s. 237–307.

[110] *Polska Norma PN–EN ISO 16810:2014-06. Stale odporne na korozję. Część pierwsza - Gatunki stali odpornych na korozję*. Polski Komitet Normalizacyjny, 2014.

[111] Company Swagelok. *Simplify Materials Selection*. URL: https://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/en/CORP-0171.PDF.

[112] Lindsay R., Lyon S. B. „4.25 - Introduction to Control of Corrosion by Environmental Modification". W: *Shreir's Corrosion*. Red. B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, T. Richardson, D. Scantlebury, H. Stott. Oxford: Elsevier, 2010, s. 2891–2899. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444527875001591.

[113] Kim J.-G, Choi Y.-S., Lee H.-D, Chung W.-S. „Effects of Flow Velocity, pH, and Temperature on Galvanic Corrosion in Alkaline-Chloride Solutions". W: *Corrosion* 59.2 (2003), s. 121–129.

[114] Reza N. A., Akhmal N. H., Fadil N. A., Taib M. F. M. „A Review on Plants and Biomass Wastes as Organic Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Environment". W: *Metals* 11.7 (2021).

[115] Scendo M. *Działanie wybranych inhibitorów korozji miedzi w wodnych roztworach chlorków*. Kielce: Wydawnictwo Akademii Świętokrzyskiej, 2006.

[116] Akpan E. D., Singh A. K., Lgaz H., Quadri T. W., Shukla S. K., B. Mangla, Dwivedi A., Dagdag O., Inyang E. E., Ebenso E. E. „Coordination compounds as corrosion inhibitors of metals: A review". W: *Coordination Chemistry Reviews* 499 (2024), s. 215503.

[117] Wei H., Heidarshenas B., Zhou L., Hussain G., Li Q., Ostrikov K. „Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art". W: *Materials Today Sustainability* 10 (2020), s. 100044.

[118] Verma C., Quraishi M. „Green Corrosion Inhibitors Derived from Synthesis: Progress and Future Directions". W: *Sustainable Corrosion Inhibitors II: Synthesis, Design, and Practical Applications*. Washington: American Chemical Society, 2021, s. 121–147.

[119] Święch D., Palumbo G., Piergies N., Pięta E., Szkudlarek A., Paluszkiewicz C. „Spectroscopic Investigations of 316L Stainless Steel under Simulated Inflammatory Conditions for Implant Applications: The Effect of Tryptophan as Corrosion Inhibitor/Hydrophobicity Marker". W: *Coatings* 11.9 (2021), art. no. 1097. URL: https://www.mdpi.com/2079-6412/11/9/1097.

[120] Zaki A. „Chapter 7 - Coatings". W: *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Red. Zaki A. Amsterdam [etc.]: Butterworth-Heinemann, 2006, s. 382–437.

[121] Abushgair K., Al-Araidah O. „Anodizing of Aluminum for Solar Cell Application". W: *NanoWorld Journal* 2.1 (2016), s. 15–19. URL: https://jnanoworld.com/articles/v2n1/nwj-023-khaleel-abushgair.html.

[122] Żakowski K., Darowicki K. *Ochrona katodowa*. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2011.

[123] Walaszkowski J., Orlikowski J., Juchniewicz R. „Electrochemical investigations of conducting polymer composites for cathodic protection - I". W: *Corrosion Science* 37.3 (1995), s. 645–655.

[124] Lelek-Borkowska U., Gruszka M., Banaś J. „Effect of Cathodic Protection on Corrosion of Water-pipe Network in Kraków - Case study". W: *Archives of Foundry Engineering* 21.3 (2021), s. 59–64.

[125] Kopyciński D. *Krystalizacja faz międzymetalicznych i cynku na żelazie oraz na jego nisko- i wysokowęglowych stopach podczas procesu cynkowania*. Kraków: AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, 2006.

[126] Biestek T., Weber J. *Powłoki konwersyjne*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1968.

[127] Anodyzowanie. *Encyklopedia PWN*. URL: https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/anodyzowanie;3869745.html.

[128] Wikipedia. *Anodizing*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Anodizing.

[129] Radmot. *Anodowanie aluminium - czy to tylko kolor?* URL: https://radmot.com/pl/blog/anodowanie-aluminium.

[130] Best technology. *Titanium anodizing equipment*. URL: https://www.besttechnologyinc.com/surface-finishing/titanium-anodizing-equipment/.

[131] Bodycote. *Anodyzowanie*. URL: https://www.bodycote.com/pl/uslugi/technologie-powierzchniowe/anodyzowanie/l.

[132] Bubas S. *Anodowanie -czwarty wymiar aluminium*. URL: https://alufinish.pl/pliki/dokumenty/kompendium_anodowanie_ii.pdf.

[133] Mu M. *Najlepszy przewodnik po anodowaniu tytanu*. URL: https://an-prototype.com/pl/najlepszy-przewodnik-po-anodowaniu-tytanu/.

[134] Fosforanowanie. *Galvan*. URL: https://galvan.cz/pl/fosfatovani.

[135] PWN] Chromianowannie [Encyklopedia. URL: https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/chromianowanie;3886003.html.

[136] Rodzynkiewicz-Rudzińska J., Annusewicz A., red. *Poradnik galwanotechnika*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1985.

[137] Zarras P., Stenger-Smith J. D. „Chapter 3 - Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/Alloys". W: *Intelligent Coatings for Corrosion Control*. Red. T. Atul, J. Rawlins, H. H. Lloyd. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015, s. 59–91.

[138] Hesamedini S., Bund A. „Trivalent chromium conversion coatings". W: *Journal of Coatings Technology and Research* 16 (2019), s. 623–641.

[139] Panda R., Fatma K., Tripathy J. „9 - Anti-corrosion and anti-wear ceramic coatings". W: *Advanced Ceramic Coatings*. Red. R. K. Gupta, A. Motallebzadeh, S. Kakooei, T. A. Nguyen, A. Behera. Amsterdam ; Kidlington ; Cambridge, MA: Elsevier, 2023, s. 197–217.

[140] Das S., Mukherjee S., Jain A. „13 - Ceramic coated surface for corrosion and wear resistance". W: *Advanced Ceramic Coatings*. Red. R. K. Gupta, A. Motallebzadeh, S. Kakooei, t. A. Nguyen, A. Behera. Amsterdam ; Kidlington ; Cambridge, MA: Elsevier, 2023, s. 269–315.

[141] Asmatulu R. „14 - Nanocoatings for corrosion protection of aerospace alloys". W: *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*. Red. S. S. Viswanathan, R. Cook. Oxford: Woodhead Publishing, 2012, s. 357–374.

[142] Narodowej Zintegrowana Platforma Edukacyjne Ministerstwa Edukacji. *Rodzaje powłok ochronnych*. URL: https://zpe.gov.pl/a/rodzaje-powlok-ochronnych/DPcxavcLb.

[143] Przychodzień W., Darowicki K. *Charakterystyka chemiczna żywic i rozpuszczalników do farb oraz powłok ochronnych*. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2011.

[144] Brojer Z., Hertz Z., Penczek P. *Żywice epoksydowe*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1982.

[145] Wikipedia. *Żywice epoksydowe*. URL: https://pl.wikipedia.org/wiki/%C5%BBywice_epoksydowe.

[146] Trokentech. *Farba epoksydowa do metali*. URL: https://trokentech.pl/antykorozja/c4-c5/farby-epoksydowe/.

[147] Wikipedia. *Poliaddycja*. URL: https://pl.wikipedia.org/wiki/Poliaddycja.

[148] Ekspert Profil. *Wszystko o żywicy poliuretanowej*. URL: https://www.profilexpert.pl/aktualnosci/p14,wszystko-o-zywicy-poliuretanowej.

[149] Trokentech. *Zabezpieczenia antykorozyjne*. URL: https://trokentech.pl/antykorozja/.

[150] Wikipedia. *Orthosilicate*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Orthosilicate.

[151] Elkem. *Silicone resin*. URL: https://www.elkem.com/products/silicones/resin/.

[152] Modelarnia. *Zastosowanie i właściwości żywicy poliestrowej*. URL: https://www.modelarnia24.pl/blog/38_Zastosowanie-i-w%C5%82a%C5%9Bciwo%C5%9Bci-%C5%BCywicy-poliestrowe.

[153] Rafil. *Farby alkidowe (ftalowe) – charakterystyka i zastosowanie*. URL: https://www.rafil.pl/poradnik/farby-alkidowe-ftalowe-charakterystyka-i-zastosowanie/.

[154] Testing American Society for, Materials. *ASTM G1-03 : Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*. Philadelphia PA: ASTM, 2005.

[155] Banaś J., Mazurkiewicz B., Solarski W., Lelek-Borkowska U. „Budowa stacji monitorowania korozji wewnętrznych powierzchni rur wydobywczych". W: *Opracowanie optymalnych koncepcji zagospodarowania złóż niekonwencjonalnych : praca zbiorowa. Tom 2*. Red. J. Lubaś. Kraków: Instytut Nafty i Gazu - Państwowy Instytut Badawczy, 2018, s. 78–158.

[156] Plaskota B., Błaszczyk T., Leniart A., Scholl H. „Elektrochemiczne badania korozji biomateriałów". W: *Inżynieria Biomateriałów* 7.35-36 (2004), s. 40–45.

[157] Park J. H., Zhou H., Percival S. J., Zhang B., Fu-Ren F. F., Bard A. J. „Open circuit (mixed) potential changes upon contact between different inert electrodes-size and kinetic effects". W: *Analytical chemistry* 85.2 (2013), s. 964–970.

[158] Sato N. „Basics of corrosion chemistry". W: *Green Corrosion Chemistry and Engineering*. Red. S. K. Sharma. Weinheim: Wiley, 2012, s. 1–32.

[159] Jadhav N., Gelling V. J. „The use of localized electrochemical techniques for corrosion studies". W: *Journal of The Electrochemical Society* 166.11 (2019), s. C3461.

[160] Williams T., Shum R., Rappleye D. „Concentration measurements in molten chloride salts using electrochemical methods". W: *Journal of The Electrochemical Society* 168.12 (2021), s. 123510.

[161] Krzyczmonik P., Burnat B., Domagała S., Leniart A. *Elektrochemia: wybrane zagadnienia z ćwiczeniami*. Łódź: Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 2023.

[162] Wysocka J. *Charakterystyka elektrochemiczna odporności korozyjnej aluminium i jego stopów w wodnych środowiskach zasadowych*. URL: https://mostwiedzy.pl/pl/publication/charakterystyka-elektrochemiczna-odpornosci-korozyjnej-aluminium-i-jego-stopow-w-wodnych-srodowiskac,155931-1.

[163] Anita N., Joany R. M., Dorothy R., Aslam J., Rajendran S., Subramania A., Singh G., Verma C. „Linear polarization resistance (LPR) technique for corrosion measurements". W: *Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring*. Red. J. Aslam, C. Verma, C. M. Hussain. Amsterdam: Elsevier, 2023, s. 59–80. URL: https://doi.org/10.1016/C2021-0-03502-1.

[164] Elgrishi N., Rountree K. J., McCarthy B. D., Rountree E. S., Eisenhart T. T., Dempsey J. L. „A practical beginner's guide to cyclic voltammetry". W: *Journal of Chemical Education* 95.2 (2018), s. 197–206.

[165] Lazanas A. C., Prodromidis M. I. „Electrochemical Impedance Spectroscopy - A Tutorial". W: *ACS Measurement Science Au* 3.3 (2023), s. 162–193.

[166] Feliu S. „Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys: Brief Review and Challenges". W: *Metals* 10.6 (2020), art. no. 775. URL: https://www.mdpi.com/2075-4701/10/6/775.

[167] Jażdżewska A. *Impedancyjne monitorowanie szybkości korozji w układach wodnych z zastosowaniem inhibitorów korozji*. URL: https://mostwiedzy.pl/pl/publication/impedancyjne-monitorowanie-szybkosci-korozji-w-ukladach-wodnych-z-zastosowaniem-inhibitorow-korozji,155586-1.

[168] Fangxin Z. F., Cegla F. B. „High accuracy ultrasonic monitoring of electrochemical processes". W: *Electrochemistry Communications* 82 (2017), s. 134–138. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248117302035.

[169] Honarvar F., Salehi F., Safavi V., Mokhtari A., Sinclair A. N. „Ultrasonic monitoring of erosion/corrosion thinning rates in industrial piping systems". W: *Ultrasonics* 53.7 (2013), s. 1251–1258. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0041624X1300070X?via%253Dihub.

[170] Britton C. F. „Corrosion Monitoring and Inspection". W: *Shreir's corrosion. Volume 4, Management and control of corrosion*. Red. L. L. Shreir, R. A. Cottis. Amsterdam: Elsevier, 2010, s. 3117–3165.

[171] Chen P., Li R., Fu K., Zhao X. „Research and Method for In-line Inspection Technology of Girth Weld in Long-Distance Oil and Gas Pipeline". W: *Journal of Physics: Conference Series* 1986 (2021).

[172] *PN-EN ISO 9934-1:2017-02. Badania nieniszczące - Badania magnetyczne proszkowe - Część 1: Zasady ogólne*. Polski Komitet Normalizacyjny, 2017.

[173] Agarwala V. S., Reed P. L., Ahmad S. „Corrosion detection and monitoring - A review". W: *NACE CORROSION* (2000), NACE–00271.

[174] Kuang F., Zhang J., Zou C., Shi T., Wang Y., Zhang S., Xu H. „Electrochemical Methods for Corrosion Monitoring: A Survey of Recent Patents". W: *Recent Patents on Corrosion Science* 2 (2010), s. 34–39.

[175] Langelier W. F. „The Analytical Control of Anti-Corrosion Water Treatment". W: *Journal - American Water Works Association* 28 (1936), s. 1500–1521.

[176] Dawson J. L. „Corrosion Management Overview". W: *Shreir's Corrosion. 4th edition*. Red. R. A. Cottis, M. J. Graham, R Lindsay, S. B. Lyon, J. A. Richardson, J. D. Scantlebury, F. H. Stott. Amsterdam: Elsevier, 2010, s. 3001–3039.

[177] Cox W. M. „A Strategic Approach to Corrosion Monitoring and Corrosion Management". W: *Procedia Engineering* 86.7 (2014), s. 567–575.