

## **Moduł 4**

### **Rodzaje korozji**

- 1. Wiadomości podstawowe o korozji**
- 2. Korozja ogólna**
- 3. Korozja międzykrystaliczna**
- 4. Korozja wżerowa**
- 5. Korozja naprężeniowa i zmęczenie korozyjne**
- 6. Korozja selektywna**
- 7. Korozja szczelinowa**
- 8. Korozja wodorowa**
- 9. Korozja erozyjna**
- 10. Korozja kawitacyjna**
- 11. Korozja gazowa**
- 12. Korozja w różnych środowiskach**
- 13. Korozja w gazach suchych**
- 14. Korozja w wodzie morskiej**
- 15. Bibliografia**

## 1. Wiadomości podstawowe o korozji

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

Zjawisku korozji ulegają różnorodne materiały, nie tylko metaliczne. Obserwuje się niszczące działanie środowiska na ceramikę, tworzywa sztuczne, kompozyty. Mechanizm korozji różnych materiałów zależy od typu przewodności elektrycznej na granicy faz materiał-środowisko i od rodzaju środowiska. Dla materiałów o wysokiej przewodności korozja ma charakter głównie elektrochemiczny. Przy niskiej przewodności lub jej braku korozja zachodzi jako proces chemiczny lub fizykochemiczny.

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

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

## 2. Korozja ogólna

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

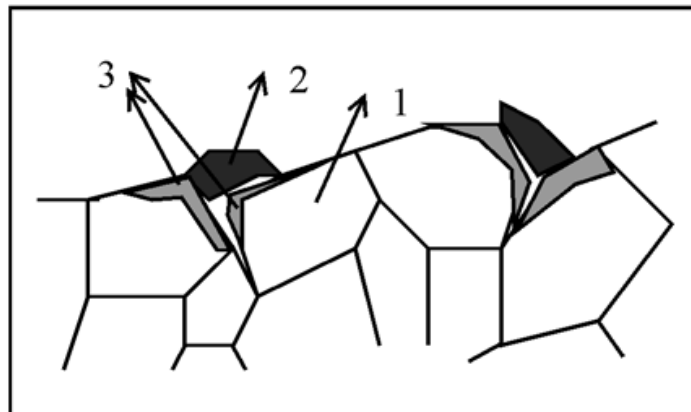
Tworzące się produkty korozji są słabo związane z podłożem i nie stanowią bariery ochronnej zapobiegającej dalszemu utlenianiu.

## 3. Korozja międzykrystaliczna

Korozja międzykrystaliczna przebiega wzdłuż granic ziaren. Jest rodzajem korozji szczególnie niebezpiecznym, ponieważ jej działanie jest niewidoczne (na powierzchni wyrobu brak produktów korozji), ale prowadzi do znacznego zmniejszenia wytrzymałości i plastyczności metalu.

Korozja międzykrystaliczna występuje wówczas, gdy potencjał elektrochemiczny mikroobszarów przyległych do granic ziaren jest bardziej anodowy od potencjału mikroobszarów we wnętrzu ziaren i w związku z tym tworzą się ogniwa galwaniczne. Najczęściej spowodowane jest to wydzieleniem się na granicy ziaren **faz międzymetalicznych**, (to faza stała, której sieć krystaliczna i właściwości są pośrednie między roztworem stałym i związkiem chemicznym), co pociąga za sobą zubożenie roztworu stałego przylegającego do granicy w jeden ze składników (rys. nr 1).

**Rys. nr 4.1. Schemat korozji międzykrystalicznej: 1 - wewnątrz ziarna, 2 - wydzielona faza, 3 - obszar zubożony**



Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

W stopach Al-Cu wydzielenia fazy  $Al_2Cu$  na granicach ziaren powodują zubożenie w miedź roztworu stałego w strefach przylegających do granic ziaren. W rezultacie obszary te stają się bardziej anodowe niż wewnątrz ziaren bogatszych w miedź i wydzielenia  $Al_2Cu$ , co powoduje szybką korozję (rozpuszczanie selektywne) tych obszarów. Istotnym problemem jest korozja międzykrystaliczna stali austenitycznych odpornych na korozję. Jest ona wywołana powstawaniem na granicach ziaren węglików chromu  $Cr_{23}C_6$ , które tworząc się zubożają w chrom strefę przygraniczną. Dla stali Cr-Ni i Cr-Ni-Mn odporność na korozję międzykrystaliczną maleje wraz ze wzrostem w nich zawartości węgla, gdyż rozpuszczalność węgla w austenicie jest ograniczona. W czasie nagrzewania tych stali (po przesycaeniu) do temperatur powyżej  $450^{\circ}C$ , z przesyconego roztworu austenitu wydzielił się węgiel tworząc na granicach ziaren węgliki  $(FeCr)_{23}C_6$ , co powoduje zubożenie granic w chrom. Jeśli zawartość chromu w austenicie ulegnie obniżeniu poniżej 12%, stal austenityczna ulega korozji jak zwykła stal. W przemyśle chemicznym instalacje są często wykonywane z elementów spawanych. W tym przypadku nie można przeprowadzić obróbki cieplnej gotowych elementów i często obserwuje się korozję międzykrystaliczną na skutek tworzenia się węglików w strefie wpływu ciepła.

W metalu w wyniku wydzielania się węglików, niezależnie od ich rodzaju, mogą wystarczyć, aby stal w sprzyjających warunkach uległa działaniu korozji międzykrystalicznej.

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

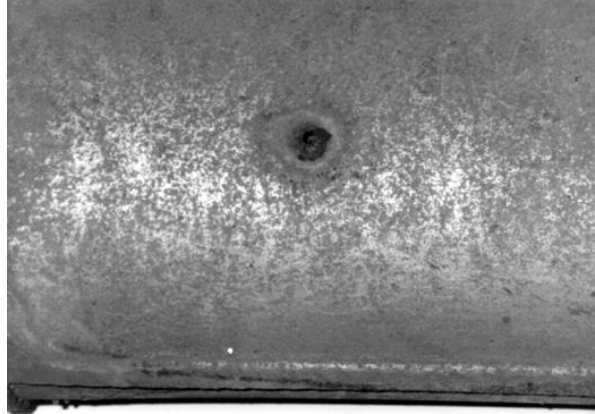
Stale martenzytyczne są również podatne na korozję międzykrystaliczną, najbardziej niebezpiecznym zakresem temperatur pracy jest ok.  $500^{\circ}C$ . Odpuszczanie w wysokich temperaturach np.  $700^{\circ}C$  ogranicza ich podatność na korozję. W stalach ferrytycznych wysokochromowych występowanie korozji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

#### 4. Korozja wżerowa

Korozja wżerowa jest rodzajem korozji lokalnej.

Powstające wżery często są niewidoczne na etapie powstawania, ubytek masy w porównaniu z korozją ogólną jest niewielki, ale postępujące lokalne uszkodzenia mogą doprowadzić do zniszczenia w wyniku perforacji elementu (rys. nr 2).

**Rys. nr 4.2. Korozja wżerowa obudowy zewnętrznej układu wydechowego samochodu**

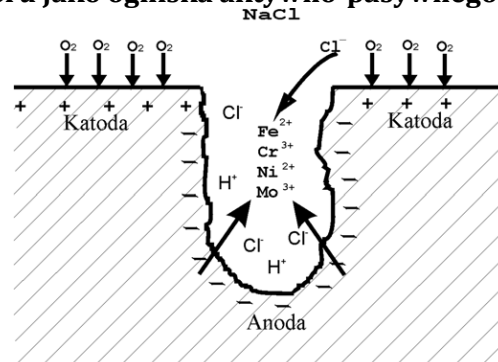


Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

Zarodkowanie wżerów zachodzi w najsłabszych miejscach warstwy pasywnej: w miejscach uszkodzeń mechanicznych, w pobliżu niektórych wtrąceń niemetalicznych, na przykład siarczków.

Rozwój korozji wżerowej zachodzi przez rozrost wżerów powstałych w etapie zarodkowania i tworzenie nowych zarodków. Kształt i wielkość wżerów oraz ich udział objętościowy zmienia się w zależności od warunków korozji. Na stopach łatwo pasywujących się tworzą się wżery przykryte warstwą pasywną, na trudniej pasywujących się - wżery otwarte. Mogą one przybierać różne kształty - od półkulistych do walcowych, zależnie od rodzaju materiału, środowiska, warunków polaryzacji. Powierzchnia wżeru jest anodą więc we wnętrzu wżeru zachodzi rozpuszczanie się metalu (rys. nr 3).

**Rys. nr 4.3. Rozwój wżeru jako ogniska aktywno-pasywnego w środowisku chlorków**



Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

Otoczenie wżeru jest katodą i zachodzi tam redukcja tlenu. Wewnątrz wżeru następuje wzrost stężenia jonów agresywnych i znaczne obniżenie pH. Na dnie wżeru tworzy się warstwa produktów korozji. Wymiana elektrolitu między wżerem i otoczeniem zachodzi przez otworki i pory warstwy pasywnej. Skład tej warstwy, jej grubość i porowa-

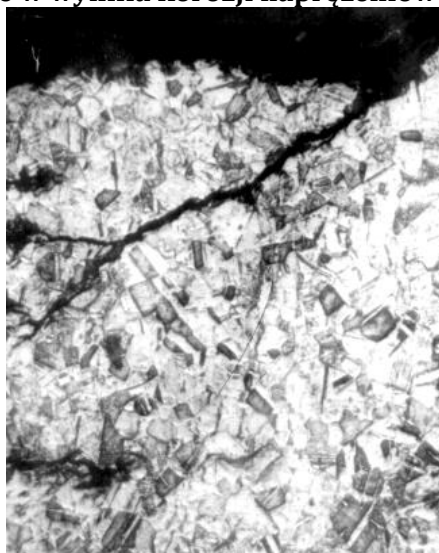
tość wpływają na ilość i wielkość wżerów oraz na szybkość ich rozrostu. Odporność na korozję wżerową zależy od rodzaju i właściwości materiału korodującego oraz właściwości elektrochemicznych i chemicznych środowiska.

## 5. Korozja naprężeniowa i zmęczenie korozyjne

Wiele metali i konstrukcji ulega uszkodzeniom korozyjnym na skutek agresywności środowiska i jednoczesnego działania czynników mechanicznych. Do tego typu uszkodzeń należą korozja naprężeniowa, zmęczeniowa, kawitacyjna i erozyjna. Pękanie naprężeniowe i zmęczeniowe wywołane są głównie naprężeniami pierwszego rodzaju, to znaczy naprężeniami w makroskali, występującymi w całej objętości i współmiernymi z wielkością elementu. Jeśli naprężenia zginające, rozciągające lub ściskające, będące efektem oddziaływań zewnętrznych lub przemian strukturalnych leżą z zakresie odkształceń sprężystych, to wpływają na obniżenie odporności materiału na korozję w wyniku dwóch procesów: obniżania stabilności termodynamicznej metalu na skutek dostarczenia energii (wpływ tego procesu jest bardzo mały) oraz naruszenia ciągłości warstwy pasywnej, powodującego obniżenie właściwości ochronnych tej warstwy. Takie naprężenia najczęściej sprzyjają korozji ogólnej, ale nie prowadzą do powstawania zlokalizowanych pęknięć materiału.

Pękanie korozyjne pod wpływem naprężenia może zachodzić tylko przy równoczesnym oddziaływaniu środowiska korozyjnego i naprężeń rozciągających. Mikronaprężenia i niejednorodność strukturalna materiału zakłócają w różnym stopniu przebieg pękania. Pęknięcia korozyjne rozwijają się zarówno po granicach ziaren (w przypadku niższych naprężeń) jak i śródkrystalicznie (rys. nr 4). Przełomy, nawet w materiałach plastycznych, mają charakter kruchego pękania.

**Rys. nr 4.4. Pęknięcie w wyniku korozji naprężeniowej stali austenitycznej**

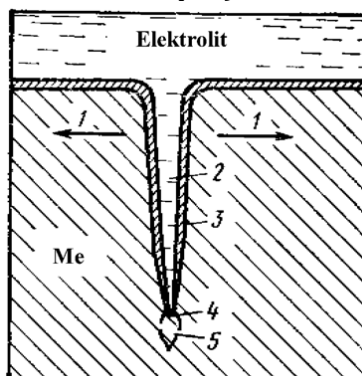


Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

Mechanizm pękania korozyjnego, mimo wielu prac doświadczalnych i rozważań teoretycznych nie jest ostatecznie wyjaśniony. Najogólniejszą i popartą największą liczbą badań jest teoria elektrochemiczna. Zgodnie z tą teorią podstawowym czynnikiem rozwoju pęknięcia jest przyspieszone anodowe rozpuszczanie materiału na czole w szczeliny pęknięcia. Zarodkowanie pęknięcia następuje w środowisku sprzyjającym korozji

lokalnej. Przyłożone naprężenie może uszkodzić lokalnie warstwę pasywną, dając początek pęknięciu. Pęknięcie może być również zainicjowane na wżerze. Na rysunku nr 5 pokazano schemat pęknięcia korozyjnego.

**Rys. nr 4.5. Schemat pęknięcia korozyjnego: 1 – kierunek naprężeń, 2 – szczelina zawierająca elektrolit i produkty korozji, 3 – warstwa pasywna (katoda), 4 – przemieszczający się wierzchołek pęknięcia (anoda), 5 – strefa maksymalnych naprężeń (przed czołem pęknięcia)**



Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

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

Skłonność do korozji naprężeniowej wykazują stale niskowęglowe, stale austenityczne, niektóre stale i stopy wysokowytrzymałe, stopy metali nieżelaznych (tabela 4.1).

**Tabela 4.1 Przykłady korozji naprężeniowej materiałów konstrukcyjnych**

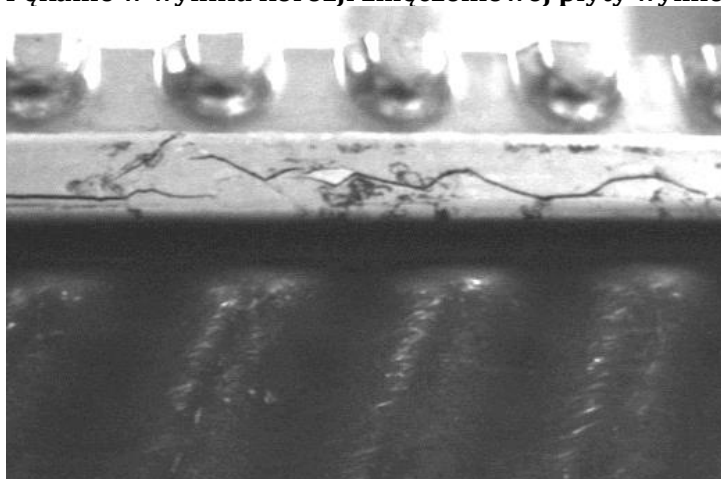
Materiał	Środowisko	Sposób pęknięcia
Stale niskowęglowe	roztwory $\text{NO}_3^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{CO}_3^-$ , bezwodny ciekły $\text{NH}_3+\text{O}_2$	międzykrystalicznie
	$\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2$ , bezwodny ciekły $\text{NH}_3+\text{O}_2$	śródkrystalicznie
Stale wysokowytrzymałe średniowęglowe i stopowe	kwasy, ługi, sole, wilgotne powietrze	między- i śródkrystalicznie
Stale austenityczne	roztwory $\text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Cl}^-$	międzykrystalicznie
	roztwory $\text{Cl}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{Cl}^-$	śródkrystalicznie
Stopy tytanu	wodne i bezwodne roztwory $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , dymiący $\text{HNO}_3$ , ciekły	między- i śródkrystalicznie

	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Miedź i stopy miedzi	roztwory i pary NH <sub>3</sub> , aminy, woda, powietrze	między- i śródkrystalicznie
Stopy aluminium	roztwory Cl <sup>-</sup> +O <sub>2</sub> (lub inny utleniacz), woda, powietrze	międzykrystalicznie
Nikiel i stopy niklu	stężone roztwory z OH <sup>-</sup> , stopiony NaOH, H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> , HF	między- i śródkrystalicznie
Stopy złota	roztwory Cl <sup>-</sup> , FeCl <sub>3</sub> , woda królewska, NH <sub>4</sub> OH, HNO <sub>3</sub>	między- i śródkrystalicznie

Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

Zmęczenie korozyjne materiału to proces uszkodzenia w wyniku powstawania pęknięć pod wpływem środowiska korozyjnego i cyklicznych obciążeń, najczęściej nie przekraczających granicy plastyczności materiału (rys.nr 6).

**Rys. nr 4.6. Pękanie w wyniku korozji zmęczeniowej płyty wymiennika ciepła**



Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

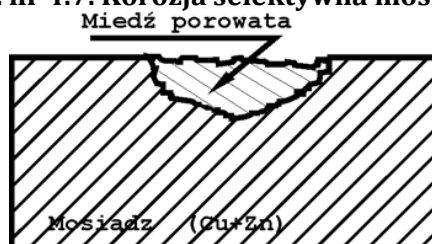
Środowisko korozyjne przyspiesza zmęczenie materiału przy takiej samej intensywności naprężeń cyklicznych, w porównaniu z badaniami w powietrzu oraz suchej atmosferze gazowej. Na przykład dla stopów aluminium wytrzymałość zmęczeniowa obniża się w stosunku do badań na powietrzu o 30 ÷ 50%, gdy są w środowisku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

## 6. Korozja selektywna

Korozja selektywna polega na roztwarzaniu się składnika mniej szlachetnego w stopie dwuskładnikowym lub wieloskładnikowym na skutek tworzenia się lokalnych **mikroogniw galwanicznych** w obszarach o mikrosegregacji składu. W stopach dwufazowych rozpuszczaniu ulega faza o niższym potencjale galwanicznym (anoda). Korozję selektywną obserwuje się tylko w tych stopach, w których strukturze występuje roztwór

stały. Typowym przykładem stopów jednofazowych podatnych na korozję selektywną są mosiądze o zawartości do 39% Zn, w których rozpuszczaniu selektywnemu ulega cynk (tzw. odcynkowanie mosiądzów) (rys. nr 7).

Rys. nr 4.7. Korozja selektywna mosiądzu



Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

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

Na powierzchni żeliwa powstaje w wyniku korozji selektywnej porowata masa zawierająca grafit i tlenki żelaza. W odniesieniu do żeliw ten typ korozji nazywa się **grafityzacją**.

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

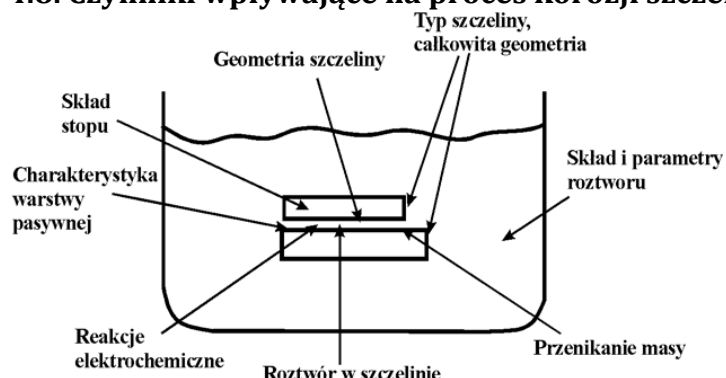
## 7. Korozja szczelinowa

Korozja szczelinowa zachodzi na skutek tworzenia się lokalnych ogniw galwanicznych w wyniku niejednakowego napowietrzenia pomiędzy roztworem w szczelinie a pozostałą objętością roztworu. Korozja szczelinowa zachodzi szczególnie dla stopów ulegających **pasywacji** (proces, w którym substancja aktywna chemicznie w danym środowisku wytwarza na swojej powierzchni powłokę pasywną, utworzoną z produktów reakcji chemicznej tej substancji z otoczeniem. O pasywacji mowa jest wtedy, gdy powłoka ta jest całkowicie odporna na dalsze reakcje z tym środowiskiem i jednocześnie na tyle szczelna, że stanowi barierę ochronną dla reszty substancji, którą otacza). Jeśli element (skojarzenie dwóch elementów) posiadający szczelinę zanurzony zostanie w roztworze elektrolitu, w szczególności zawierającym chlorki, to w początkowym okresie zachodzą reakcje utleniania i redukcji na całej powierzchni, wewnątrz i na zewnątrz szczeliny. Gdy szczelina jest dostatecznie duża, dyfuzja tlenu do szczeliny jest wolniejsza niż usuwanie go z obszaru szczeliny w wyniku reakcji. Obszar szczeliny staje się uboższy w tlen, co zapoczątkowuje korozję. Reakcje zachodzące na zewnątrz i wewnątrz szczeliny prowadząc do rozpuszczania metalu. Jony metalu przechodzą do roztworu. Stężenie jonów metalu w szczelinie rośnie, tworzą się wodorotlenki. Ich wydzielanie się powoduje usuwanie jonów  $\text{OH}^-$  z roztworu i wydzielanie jonów  $\text{H}^+$ , co prowadzi do obniżania pH roztworu w szczelinie. Równocześnie rośnie stężenie jonów chlorkowych. Szybkość tych procesów zależy od gęstości prądu pasywacji oraz od wielkości szczeliny (rys. nr 8). Jeśli nastąpi trwałe przerwanie warstwy pasywnej (w wyniku wzrostu do wartości krytycz-



nej agresywności roztworu w szczelinie), zachodzi intensywne rozpuszczanie się metalu, równoważone przez redukcję tlenu na zewnątrz szczeliny.

**Rys. nr 4.8. Czynniki wpływające na proces korozji szczelinowej**



Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

Czynniki wpływające na inicjację i rozwój korozji szczelinowej pochodzą od rodzaju materiałów tworzących szczelinę, geometrii szczeliny oraz parametrów roztworu i procesów w nim zachodzących (tabela 4.2).

**Tabela 4.2 Czynniki wpływające na proces korozji szczelinowej**

Czynnik	Parametry
Typ szczeliny	metal/metal metal/niemetal
Skład materiału	główne składniki stopowe domieszki zanieczyszczenia
Stan powierzchni (warstwy pasywnej)	trwałość warstwy gęstość prądu pasywacji
Geometria układu	ilość szczelin stosunek powierzchni zewnętrznej do wewnętrznej szczeliny
Geometria szczeliny	szerokość głębokość
Roztwór (na zewnątrz i wewnątrz szczeliny)	zawartość O <sub>2</sub> zawartość Cl pH temperatura objętość mieszanie
Przenikanie masy od i do szczeliny	migracja dyfuzja konwekcja

Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

Aby zaszła korozja szczelinowa materiału metalowego, niezbędne są:

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

## 8. Korozja wodorowa

Ten typ korozji zachodzi przede wszystkim w kwasach, a w przypadku niektórych metali – również w roztworach silnie alkalicznych. Szybkość wydzielania wodoru, a w efekcie i korozji metalu może zależeć od procesu katodowego (redukcja jonów wodorowych) lub anodowego (utleniania metalu). Korozję metali w środowiskach kwaśnych charakteryzuje, zarówno w procesie katodowym jak i anodowym, występowanie **polaryzacji aktywacyjnej** (metal zyskuje ładunek ujemny, a roztwór – dodatni).

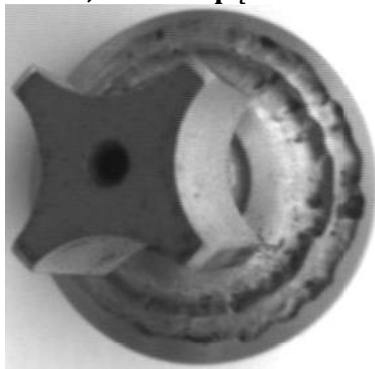
Cynk jest przykładem metalu, który charakteryzuje się małą polaryzacją aktywacyjną rozpuszczenia a wysokim nad napięciem wydzielanego na nim wodoru. Zanieczyszczenia cynku miedzią czy żelazem zmniejszają polaryzację katodową cynku i powodują zwiększenie szybkości korozji. O przebiegu korozji metali łatwo pasywujących się w rozcieńczonych kwasach decydują najczęściej procesy anodowe. Wzrost stężenia utleniacza w roztworze zwiększa polaryzację anodową, a z kolei obecność silnych depasywatorów zmniejsza polaryzację anodową. Obok dominującej funkcji procesów katodowych może mieć miejsce jednakowe ich działanie. Oznacza to, że w procesie korozyjnym występuje **jednakowa polaryzacja katodowa i anodowa**. Stal węglowa koroduje z większą szybkością niż czyste żelazo. Obecność w nim siarki zwiększa jeszcze szybkość korozji.

## 9. Korozja erozyjna

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

Powierzchnie, które uległy korozji erozyjnej mają metaliczny połysk na skutek braku produktów korozji i charakterystyczne zagłębienia (rys. nr 9), podcięte w kierunku strumienia, z nawisem skierowanym przeciw prądowi.

**Rys. nr 4.9. Efekty wystąpienia korozji erozyjnej grzybka zaworu homogenizatora (proces polegający na wytwarzaniu jednorodnej mieszaniny ze składników, które w warunkach normalnych nie mieszają się ze sobą, urządzenie takie zbudowane jest z pompy tłokowej wytwarzającej wysokie ciśnienie, która napędza zawór (zawory) homogenizujące**



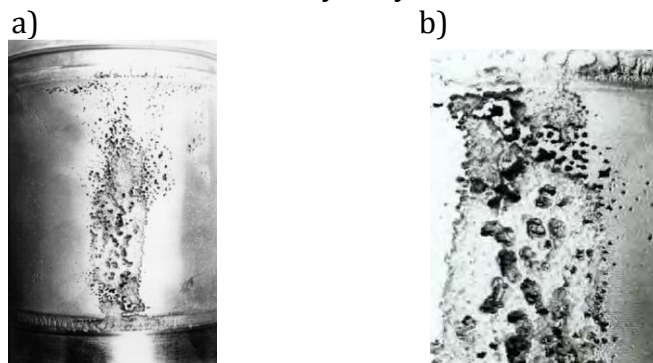
Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

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

### **10. Korozja kawitacyjna**

Korozja kawitacyjna jest wynikiem działania środowiska agresywnego i nieustalonego przepływu cieczy. Zachodzi wtedy, gdy prędkość lokalna cieczy staje się na tyle duża, że rozpuszczone w niej pęcherzyki gazów i par mają wyższe ciśnienie niż ciśnienie statyczne cieczy. Lokalne gwałtowne zahamowanie cieczy powoduje wzrost ciśnienia, który prowadzi do implozji (zapadania się) pęcherzyków na powierzchni metalu. Implozja niszczy ochronną warstwę tlenkową i uszkadza powierzchnię metalu. W wyniku kawitacji powierzchnia materiału staje się gąbczasta z charakterystycznymi głębokimi wżerami (rys. nr 10).

**Rys. nr 4.10. Korozja kawitacyjna tulei cylindrowej silnika 359M: a) wżery w płaszczyźnie ruchu korbowodu, b) wybrany fragment w powiększeniu ~2x w stosunku do wymiarów rzeczywistych**



Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

## 11. Korozja gazowa

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

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

## 12. Korozja w różnych środowiskach

### I. Korozja atmosferyczna

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

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

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

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

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

Czysta atmosfera praktycznie nie wywołuje korozji w strefach o bardzo małej ilości opadów – w obszarach podbiegunowych oraz pustynnych. Wraz ze wzrostem wilgotno-

ści agresywność atmosfery rośnie. Wartość krytyczna wilgotności względnej, od której obserwuje się gwałtowny wzrost szybkości korozji, wynosi około 75% dla atmosfery czystej i (60 ÷ 75%) dla atmosfery zanieczyszczonej.

Większość zanieczyszczeń występujących w atmosferze przyspiesza korozję. Zanieczyszczeniami są:

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

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

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

Za najbardziej szkodliwe zanieczyszczenia, w aspekcie zagrożenia korozją, uważane są dwutlenek siarki pochodzący ze spalin.

## II. Korozja ziemna

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

Właściwości fizykochemiczne różnych rodzajów gleby zależą głównie od wielkości ziaren. Typ gleby (klasa granulometryczna) może być scharakteryzowany przez wielkość, liczbę i powierzchnię ziaren w jednostce objętości oraz wysokość podsiąkania kapilarnego wody (tabela 4.3).

**Tabela 4.3. Charakterystyka niektórych składników mineralnych gleb**

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

Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

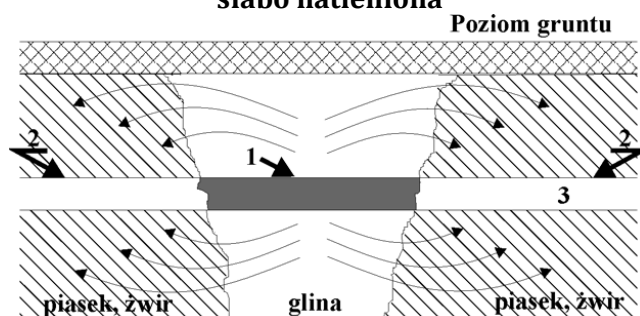
Jako środowisko korozyjne, gleba stanowi ciało porowate zbudowane ze składników o różnej twardości, rozpuszczalności i właściwościach higroskopijnych oraz organizmów żywych, zawierające wodę i powietrze.

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

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

W przypadku stałego napowietrzenia gleby piaszczyste, spulchnione, słabo zawilgoczone (tzw. gleby lekkie) są silniej agresywne niż gleby ciężkie (gliniaste i ilaste). Jeśli jednak ułożony zostanie np. rurociąg stalowy na obszarze o zmiennym stanie gleb, to strefa słabiej napowietrzona (w glebie gliniastej) będzie obszarem anodowym ogniwa korozyjnego o nierównomiernym napowietrzeniu i ona będzie strefą korozji (rys.11).

**Rys. nr 4.11. Korozja rurociągu w wyniku działania makroogniwa korozyjnego o różnym napowietrzeniu; 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – przewód (rura); obszary zakreskowane – gleba piaszczysta, żwirowa itp., dobrze natleniona, obszar nie zakreskowany – gleba gliniasta, słabo natleniona**



Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

W skład gleb wchodzi związki nieorganiczne i organiczne. Najczęściej występujące sole mineralne to: chlorki, siarczany, węglany, wodorowęglany, azotany i azotyny sodu, potasu, wapnia i magnezu. Główne substancje gazowe to powietrze, siarkowodór i dwutlenek węgla. Związkami organicznymi są kwasy organiczne i związki humusowe powstające podczas rozkładu substancji organicznych. Chlorki, siarczany i azotany zazwyczaj przyspieszają korozję. Węglany wapnia i magnezu hamują proces korozji przez tworzenie warstw ochronnych na powierzchni metalu.

Przewodnictwo elektryczne (a więc i oporność właściwa) gleby może być w pewnym zakresie miarą jej agresywności korozyjnej. Wraz ze wzrastającą opornością właściwą maleje zagrożenie agresywnością gleby.. Dodatkowym zagrożeniem dla konstrukcji metalowych w glebie są prądy błądzące, pochodzące z instalacji elektrycznych, np. z trakcji tramwajowych, kolejowych. W miejscach odpływu prądu do ziemi fragmenty konstrukcji stalowych, aluminiowych i ołowiowych ulegają korozji o intensywności rosnącej z wartością chwilowego natężenia prądu. O szybkości korozji pod wpływem prądów błądzących, oprócz natężenia prądu, decydują też częstotliwość prądu zmiennego oraz wielkość obszarów pozbawionych izolacji, umożliwiających odpływ prądu. Najbardziej niebezpieczne są małe obszary niszczone w wyniku korozji wżerowej.

W głębokich warstwach gleby pozbawionych dopływu tlenu może zachodzić korozja mikrobiologiczna na skutek działania bakterii beztlenowych. Szczególnie groźne są bakterie redukujące siarczany, bakterie utleniające siarkę i bakterie redukujące azotany do amoniaku lub azotu.

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

### 13. Korozja w gazach suchych

W środowisku suchych gazów o szybkości korozji decydują następujące czynniki:

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

Najczęściej spotykane środowiska gazów suchych w praktyce przemysłowej to:

- powietrze ( $O_2 + N_2$ ),
- mieszanina  $CO + CO_2$ ,
- gazy zawierające siarkę i związki siarki, np.:  $SO_2 + O_2$ ,  $H_2S$ ,
- gazy spalinowe.

Rzadziej występujące ale również agresywne są gazy suche zawierające amoniak, węglowodory lub chlorowce. Korozja w suchych gazach jest procesem wysokotemperaturowym. Znajomość odporności materiału na utlenianie wysokotemperaturowe oraz rodzaju i jakości tworzącej się zgorzseliny, ułatwia przewidywanie zachowania się stopów w gazach zawierających składniki agresywne.

**Tlenek i dwutlenek węgla** są składnikami atmosfer ochronnych stosowanych w przemyśle metalurgicznym i metalowym, w chłodziwach reaktorów jądrowych, w przemyśle chemicznym. Szybkość utleniania metali w  $CO_2$  jest niższa niż w powietrzu, np. dla stali w temperaturze poniżej  $1000^\circ C$  jest niższa 5÷10 razy. Jeśli na powierzchni materiału wytworzy się zgorzselina, to węgiel pochodzący z rozpadu tlenków może osadzać się na zgorzselinie lub dyfundować w głąb materiału tworząc np. węgliki. W bardzo wysokiej temperaturze dominującym procesem może być nawęglanie (zamiast utleniania). W szczególnych przypadkach, np. wyżarzania stopów magnezu w atmosferze  $CO_2$ , jako produkty korozji mogą tworzyć się węglany.

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

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

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

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

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

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

- I. beziarkowe i bez popiołu (bardzo rzadki przypadek),

- II. z siarką ale bez popiołu,
- III. z siarką i popiołami.

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

Korozyjne oddziaływanie spalin I typu jest podobne do oddziaływania środowisk zawierających CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O.

W spalinach II typu zawsze jest obecny dwutlenek siarki (SO<sub>2</sub>). Agresywność tych spalin zależy od potencjału chemicznego tlenu. Przy spalaniu z niedoborem powietrza (a więc przy małym potencjale chemicznym tlenu) w zgorzelinie tworzą się siarczki, natomiast przy spalaniu z nadmiarem powietrza tworzą się tlenki. Szybkość korozji metalu w kontakcie ze spalinami powstającymi w procesie spalania z nadmiarem powietrza nie zależy od obecności SO<sub>2</sub>. Niedobór powietrza w procesie spalania powoduje, że powstające spaliny zawierające związki siarki działają silniej korozyjnie niż spaliny wolne od tych związków. Jeśli ilość powietrza jest wystarczająca do całkowitego spalania, ale składniki gazu nie są dokładnie wymieszane i spalanie nie zaszło do końca, to korozja będzie znacznie szybsza.

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

Składnikami agresywnymi popiołów są:

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

**Popioły** zawierające **siarczany** pochodzą głównie z paliw stałych. Spośród substancji tworzących popiół najbardziej agresywne oddziaływanie wykazują siarczany i piro-siarczany metali alkalicznych, np. potasu.

Popioły zawierające **chlorki** pochodzą ze spalania węgla kamiennego i brunatnego. Najczęściej jest to chlorek sodu, z równoczesną obecnością Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. NaCl jest agresywny tylko w obecności tlenu. Produkty reakcji nie wykazują właściwości ochronnych. Dominujący typ korozji to korozja międzykrystaliczna, szczególnie w przypadku elementów wykonanych ze stali austenitycznych lub stopów niklu. Dla podwyższenia odporności tych materiałów na korozję stosuje się dodatki stopowe Al, Ti i Nb lub pokrywanie aluminium.

Popioły zawierające związki **wanadu** (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) pochodzą z nafty surowej, tanich olejów pędnych, mazutu, oleju opałowego. Najczęściej w produktach spalania równocześnie obecny jest siarczan sodu. Spaliny takie powodują niszczenie korozyjne turbin gazowych, szczególnie jeśli spalanie zachodzi z nadmiarem powietrza. Powstająca zgorzelinea jest porowata, z pęknięciami na krawędziach. Pory wypełnione są ciekłymi produktami reakcji powodującymi dalsze niszczenie korozyjne.

Wyróżnia się następujące mechanizmy korozyjnego oddziaływania popiołów:

- pełnią rolę katalizatorów transportu tlenu w kierunku do tworzywa metalicznego- związki zawarte w popiołach mają znaczną prężność rozkładową i łatwo ulegają dysocjacji, a powstający tlen atomowy jest bardzo aktywny;
- atomy lub jony pierwiastków zawartych w popiołach wbudowują się w sieć krystaliczną produktów reakcji – prowadzi to do wzrostu gęstości defektów głównie wtedy, gdy wbudowujący się składnik ma budowę jonową oraz jego jony mają wartościowość różną od podstawowego składnika sieci krystalicznej zgorzeliney;



- następuje rozpuszczanie się metalu w niskotopliwych tlenkach, tworzących się wskutek obecności agresywnych składników popiołów – powstają wtedy ciekłe eutektyki zgorzelina-popiół.

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

#### 14. Korozja w wodzie morskiej

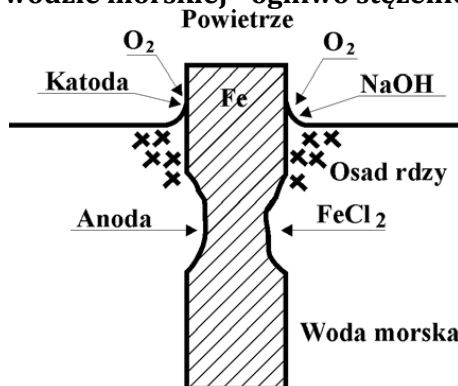
Wody naturalne, w zależności od ich pochodzenia i występowania, różnią się składem chemicznym i właściwościami korozyjnymi. Głównymi składnikami agresywnymi wód są: rozpuszczone gazy (tlen i dwutlenek węgla), rozpuszczone sole oraz mikroorganizmy.

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

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

**Jony chlorkowe** cechują się największą agresywnością, niszcząc warstwę ochronną na metalach i uniemożliwiając **samorzutne tworzenie powłoki ochronnej** - Korozja ta ma charakter wżerowy. Różnice w natlenieniu i temperaturze wody morskiej intensyfikują proces niszczenia korozyjnego na skutek tworzenia się ogniw stężeniowych (rys. nr 12).

Rys. nr 4.12. Korozja w wodzie morskiej - ogniwo stężeniowe poniżej linii wodnej



Źródło: Barbara Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002

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

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

Korozja jest zjawiskiem powszechnie występujących procesów stopniowego niszczenia materiałów dlatego zawsze projektując elementy z metali żelaznych czy nieżelaznych należy podjąć działania zmierzające do zmniejszenia bezpośrednich i pośrednich strat wskutek korozji.

### **Bibliografia:**

1. Górecki A. (2009). Technologia ogólna, podstawy technologii mechanicznej. Warszawa: Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne.
2. Grzelak K., Telega J., Torzewski J. (2013). Podstawy konstrukcji maszyn. Warszawa: Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne.
3. Praca zbiorowa (2011). Maszynoznawstwo. Warszawa: Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne.
4. Surowska B. (2002). Wybrane Zagadnienia z Korozji i Ochrony przed Korozją. Lublin: Politechnika Lubelska.
5. Zawora J. (2012). Podstawy technologii maszyn. Warszawa: Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne.
6. Kozak B. (2004). Mechanika techniczna. Warszawa: Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne.
7. Mały poradnik mechanika. Tom I i II. (1994). Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
8. Poradnik mechanika pod kier. Joachima Potrykusa. (2008). Warszawa: Wydawnictwo Rea.
9. Rutkowski A. (2009). Części maszyn. Warszawa: Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne.
10. Rutkowski A., Stępniewska A. (2009). Zbiór zadań z części maszyn. Warszawa: Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne.