

**INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
POLITECHNIKA ŁÓDZKA**

**INSTRUKCJA  
DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH**

**LABORATORIUM KOROZJI  
MATERIAŁÓW PROTETYCZNYCH**

**ĆWICZENIE NR 1**

**ANALIZA PRZEBIEGU KOROZJI WYSOKOTEMPERATUROWEJ**

## Cel ćwiczenia

Zapoznanie się z mechanizmem korozji gazowej, kinetyką utleniania metali i stopów oraz metodami ochrony przed korozją gazową.

## WIADOMOŚCI TEORETYCZNE

### Korozja gazowa

Korozja pod wpływem oddziaływania suchych gazów na metal jest nazywana gazową. Proces korozji gazowej (utlenienie metalu) można zapisać następującym równaniem:



gdzie **Me** oznacza metal, a **X** utleniacz.

Proces utleniania metalu składa się z wielu procesów cząstkowych. Największe znaczenie mają dwa spośród nich, a mianowicie reakcje chemiczne przebiegające na granicy rozdziału poszczególnych faz oraz procesy dyfuzji reagentów poprzez tworzącą się warstwę produktów reakcji, decydują o kinetyce reakcji.

### Wpływ różnych czynników na korozję gazową

Szybkość korozji gazowej metalu może ulegać zmianie w zależności od wielu warunków.

- **Wpływ czynników wewnętrznych na przebieg korozji gazowej**

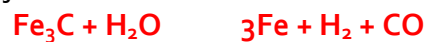
Na przebieg utleniania metali i stopów ma wpływ szereg czynników zewnętrznych i wewnętrznych. Wewnętrzne, które są związane bezpośrednio z samym tworzeniem: skład i struktura stopu, stan powierzchni, naprężenia wewnętrzne itp. Czynniki zewnętrzne są związane ze środowiskiem utleniającym- jego składem, temperaturą, ciśnieniem, szybkością ruchu gazu i innymi parametrami.

Z czynników wewnętrznych najważniejszy jest skład jakościowy i ilościowy tworzywa. Zawartość węgla w stali obniża szybkość jej reakcji z tlenem w wysokich temperaturach (powyżej 1073°K). Utlenianie węgla na granicy zgorzelin- metal, szybsze od utleniania żelaza, równoznaczne jest z jego ubytkiem w strefie reakcji; powoduje to ciągłą dyfuzję pierwiastka z głębi fazy metalicznej. Tworzy się w ten sposób przypowierzchniowa warstwa metalu o zmniejszonej zawartości węgla, powodująca pogorszenie własności mechanicznych tworzywa. Ze wzrostem zawartości węgla szybkość odwęglania nieco się zmniejsza. Szybsze utlenianie węgla w porównaniu z utlenianiem żelaza jest przykładem selektywnego utleniania stali. Krzem, fosfor, nikiel i mangan nie wpływają na utlenianie stali. Tytan, miedź, kobalt i beryl w niewielkim stopniu zmniejszają utleniane zgorzeline. Najważniejszym pierwiastkiem uodparniającym stal na utlenianie jest chrom w ilości 5% wagowych. Im większa jest jego zawartość, tym lepsze są własności. Korzystny wpływ na wzrost żaroodporności wywiera także dodatek glinu i krzemu w ilości do 5%. Zawartość w wysokostopowych stalach wanadu, molibdenu wolframu w pewnych zakresach stężeń powoduje bardzo szybkie utlenianie tworzywa, nazywane korozją katastrofalną. Proces taki rozpoczyna się po przekroczeniu pewnej granicznej temperatury, a jego przebieg zależy od składu stopu. Przyczyny korozji katastrofalnej upatruje się w powstawaniu lotnych lub płynnych produktów korozji, które nie zabezpieczają przed bezpośrednim kontaktem metalu z utleniaczem. Struktura stal wpływa na jej podatność na utlenianie. Stal austenityczna jest w wysokich temperaturach bardziej odporna od stali austenityczno-ferrytycznych, w których ze wzrostem zawartości ferrytu obniża się żaroodporność.

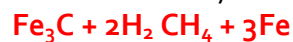
wewnętrznych naprężeń, powodujących pękanie. Utlenianie stali uprzednio zdeformowanych przebiega szybciej w początkowym stadium. Istnieją także

- **Wpływ czynników zewnętrznych na przebieg korozji gazowej stali**

Jednym z najważniejszych czynników zewnętrznych, od których zależy przebieg utleniania jest temperatura. Wpływ składu środowiska zależy na szybkość korozji gazowej stali jest znaczny, a szczególnie silne działanie wywiera tlen, związki siarki i para wodna. Zwiększenie szybkości korozji gazowej, wynika z większego zdefektowania sieci krystalicznej siarczków niż odpowiednich tlenków, dzięki czemu dyfuzja w zgorzelinie siarczkowej jest łatwiejsza. Często korozja w atmosferze tych związków ma charakter międzykrystaliczny. Zawartość pary wodnej w powietrzu może zwiększyć szybkość korozji dwu i trzy krotnie.. Poza utlenianiem, w atmosferze pary wodnej następuje także odwęglanie stali w myśl reakcji:



Wodór wydzielający się zarówno w tym procesie jaki i w wyniku utleniania parą wodną może przenikać w głąb materiału i wywołać tak zwaną kruchość wodorową. Wodór w mieszaninie z innymi gazami jest częstym składnikiem wielu środowisk przemysłowych. Jego obecność jest szkodliwa nie tylko ze względu na wymienione wyżej zjawisko, ale także i dlatego, że powoduje odwęglanie stali i żeliw w myśl reakcji:

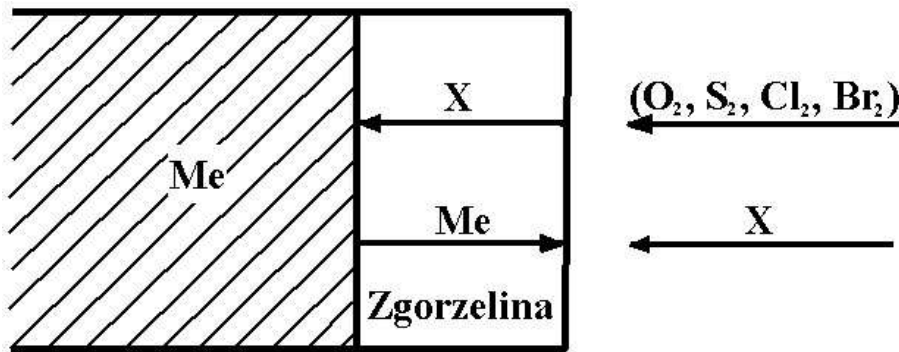


Często spotykanym procesem jest korozja gazowa stali niskostopowych i węglowych w atmosferze gazów spalinowych, zawierających nie tylko aktywnie działające substancje gazowe- parę wodną. Tlen, związki siarki, dwutlenek węgla, węglowodory, ale także zawiesiny stałe lub ciekłe różnych substancji mineralnych i organicznych. W tak złożonej atmosferze może przebiegać równocześnie kilka zjawisk- utlenianie, nawęglanie, siarkowanie. Bardzo niekorzystna jest obecność cząsteczek chlorku sodowego oraz krzemionki i krzemianów w gazach utleniających, powstaje bowiem wówczas płynny produkt utleniania , nie zabezpieczający metalu przed niszczeniem. Szczególnie niebezpieczne jest zetknięcie stali z gazami spalinowymi zawierającymi pięciotlenek wanadu. Obserwuje się wówczas kilkakrotnie, a nawet dziesięciokrotne zwiększenie korozji- wspomnianą już wyżej korozję katastrofalną, której mechanizm jest identyczny z tym, jaki występuje przy korozji stopów, zawierających wanad. Wpływ szybkości ruchu atmosfery gazowej na szybkość korozji jest mało znany. Wiadomo, jednak, że ruch gazów zwiększa szybkość korozji; osiągnięta jest pewna wartość graniczna tej szybkości przy stosunkowo niewielkim przepływie gazów.

Skład fazy gazowej	Względna szybkość korozji (%)
Czyste powietrze	100
Czyste powietrze + 2% SO <sub>2</sub>	118
Czyste powietrze + 5% H <sub>2</sub> O	134
Tlen	200
Powietrze + 5% SO <sub>2</sub> + 5% H <sub>2</sub> O	276

Wpływ składu fazy gazowej na szybkość utleniania stali (0, 17% C) w temperaturze 1173°K

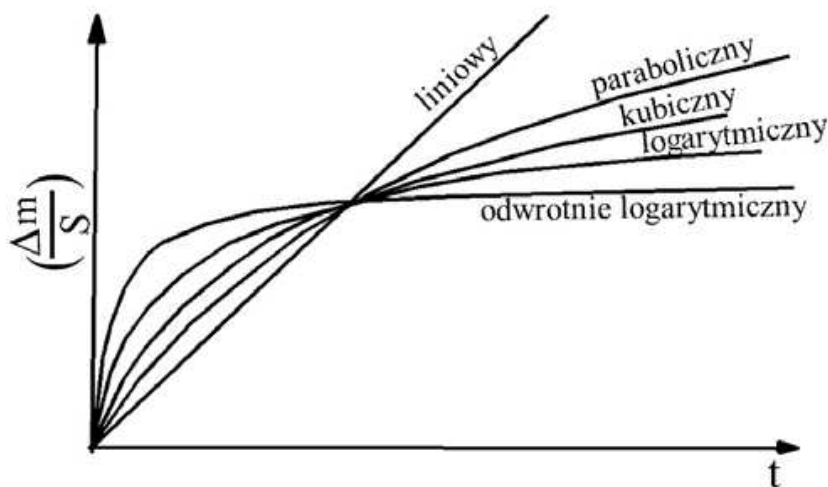
W podwyższonych i wysokich temperaturach proces utleniania zachodzi dzięki dyfuzji



jednego lub obu reagujących substratów przez warstwę produktu. W najprostszym przypadku – utleniania czystego metalu i tworzenia się jednofazowej zwartej zgorzeliny –

proces ten przedstawić można schematem jak na rys. powyżej

W zależności od czasu reakcji, temperatury i ciśnienia środowiska utleniającego oraz natury produktu reakcji jeden z procesów cząstkowych decydować może o szybkości i charakterze przebiegu tworzenia się zgorzeliny. Dlatego też istnieje wiele zależności, opisujących w pewnych granicach temperatur i przedziałach czasowych przebiegi utleniania określonych metali i stopów. Zależność grubości warstwy tlenkowej tworzącej się na metalu w czasie  $t$  opisują równania przedstawione w formie wykresu na rysunku 2.



Zależności przedstawiające przebieg utleniania metali ( $\Delta m$  – przyrost masy związanego utleniacza,  $S$  – powierzchnia próbki metalu,  $t$  - czas)

### Przebieg ćwiczenia

Na dostarczonych przez prowadzącego próbkach należy wykonać badania metalograficzne makroskopowe oraz mikrostrukturalne przy pomocy lupy i mikroskopu metalograficznego.

Sprawozdanie z ćwiczenia winno zawierać:

1. cel ćwiczenia i podstawowe wiadomości teoretyczne,
2. dokumentację wyników badań w postaci szkiców makroskopowych dostarczonych skorodowanych elementów oraz schematy budowy mikrostrukturalnej produktów korozji i materiału podstawowego,
3. wnioski podające przyczyny korozji i sposoby jej przeciwdziałania.