

Laboratorium Ochrony przed Korozją

Ćw. 3: MECHANIZMY KOROZJI GAZOWEJ

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z praktycznymi metodami nanoszenia markerów oraz nabycie umiejętności określania mechanizmu powstawania zgorzelin na metalach z wykorzystaniem metody markerów.

WPROWADZENIE

O mechanizmie i kinetyce utleniania materiałów metalicznych decydują przede wszystkim właściwości fizykochemiczne tworzących się na ich powierzchni zgorzelin. Poznanie mechanizmu korozji metali i stopów wymaga więc, oprócz znajomości ruchliwości defektów punktowych w tlenkach tworzących zgorzelinę, pełnej informacji o strukturze defektów oraz ich stężeniu.

W przypadku związków wykazujących odstępstwo od stechiometrii, pierwszym krokiem zmierzającym do wyjaśnienia występującej w nich struktury defektów jest stwierdzenie, w której z podsieci (anionowej lub kationowej) występuje dominujące zdefektowanie. Informacje tę można uzyskać przy użyciu czterech podstawowych metod, a mianowicie wyznaczając w bezpośrednich pomiarach współczynniki dyfuzji własnej zarówno metalu (D_M) jak i utleniacza (D_X) w badanym związku przy użyciu trwałych, czy też promieniotwórczych izotopów, metodą dwustopniowego utleniania, metodą rysy lub dzięki zastosowaniu tzw. metody markerów. Jeśli współczynnik dyfuzji własnej metalu, wyznaczony przy użyciu metody bezpośredniej jest znacznie większy od współczynnika dyfuzji własnej utleniacza ($D_M \gg D_X$), oznacza to, że dominujące zdefektowanie występuje w podsieci kationowej. Znacznie mniejsza natomiast wartość współczynnika dyfuzji własnej metalu od współczynnika dyfuzji własnej utleniacza ($D_M \ll D_X$) wskazuje, iż defekty występują głównie w podsieci anionowej.

Kolejną metodą pozwalającą na określenie mechanizmu powstawania zgorzelin na metalach jest metoda dwustopniowego utleniania. Polega ona na wstępnym utlenieniu badanego metalu w atmosferze nie zawierającej radioaktywnego izotopu, a następnie nie przerywając reakcji, do przestrzeni reakcyjnej wprowadza się radioaktywny izotop utleniacza. Proces utleniania prowadzony jest nadal w tej samej temperaturze i ciśnieniu utleniacza, aż do uzyskania zgorzeliney o żądanej grubości. Następnie proces utleniania jest przerywany, a próbka po wyjęciu z aparatury jest przecinana

w kierunku prostopadłym do powierzchni zgorzeliny. Z tak przygotowanej próbki wykonuje się zgład metalograficzny, na którym badane jest położenie promieniotwórczego izotopu w obrębie zgorzeliny.

Jeśli proces utleniania odbywał się wyłącznie w wyniku odrdzeniowej dyfuzji metalu, to promieniotwórczy izotop utleniacza znajdujący będzie przede wszystkim w zewnętrznej części zgorzeliny utworzonej w drugim etapie reakcji. W wewnętrznej części zgorzeliny natomiast, nie rejestruje się jego obecności. W przypadku dordzeniowego transportu masy w zgorzelinie, obecność promieniotwórczego izotopu utleniacza rejestrowana będzie w wewnętrznej części zgorzeliny. Jeżeli zgorzelina powstaje w wyniku równoczesnej i przeciwnie skierowanej dyfuzji sieciowej obu reagentów, radioizotop rejestrowany jest w obrębie całej zgorzeliny, przy czym jego stężenie jest najmniejsze w środkowej części próbki. Badanie mechanizmu utleniania metodą rysy polega na celowym zarysowaniu powierzchni badanego materiału przed rozpoczęciem procesu utleniania. Po przeprowadzeniu utleniania należy określić, czy rysa jest widoczna na powierzchni powstałej zgorzeliny. Obecność rysy na powierzchni próbki sugeruje dominującą rolę dyfuzji dordzeniowej utleniacza w procesie powstawania zgorzeliny. Brak takiej rysy, z kolei, przemawia za dominującym udziałem odrdzeniowej dyfuzji metalu w procesie utleniania. Metoda rysy jest rzadko używana, przede wszystkim z powodu problemów z właściwą interpretacją przeprowadzonych eksperymentów, w przypadku mieszanego udziału dyfuzji poszczególnych reagentów w ogólnym procesie transportu materii przez zgorzelinę.

O ile metody radioizotopowe określania dominującego zdefektowania w związkach typu MX są niezwykle pracochłonne, a co za tym idzie - rzadko używane, to metoda markerów, ze względu na swą prostotę jest powszechnie stosowana. Istota metody markerów polega na nałożeniu na powierzchnię czystego metalu lub stopu substancji zwanej markerem, która nie reaguje ani z utleniaczem ani z materiałem podłoża, jak również z produktem reakcji i określeniu jej położenia po zakończeniu procesu utleniania w powstałej zgorzelinie. Położenie markera na granicy faz metal/zgorzelina (w przypadku zgorzeliny jednofazowej, zwartej i ściśle przylegającej do rdzenia metalicznego) świadczy, iż dominujące zdefektowanie występuje w podsieci kationowej. Lokalizacja markera na granicy faz zgorzelina/utleniacz pozwala z kolei na stwierdzenie, że defekty występują praktycznie tylko w podsieci anionowej. Występowanie markera wewnątrz zgorzeliny sugeruje natomiast, że obie podsieci zdefektowane są w porównywalnym stopniu.

W celu wiarygodnego określenia względnego udziału reagentów w procesie powstawania zgorzeliny, badania mechanizmu utleniania przeprowadzane są niejednokrotnie przy użyciu nie jednej, lecz kilku z wymienionych wyżej metod.

Ważnym zagadnieniem, również z punktu widzenia badania mechanizmu reakcji jest proces tzw. korozji katastrofalnej. Pod pojęciem korozji katastrofalnej należy rozumieć szybkie niszczenie materiału metalicznego w podwyższonych temperaturach, związane ze szczególnie złymi własnościami ochronnymi zgorzelin lub tworzeniem się płynnych, czy też gazowych produktów utleniania. Korozja katastrofalna występuje najczęściej w środowisku gazów spalinowych

zawierających popioły. W takich warunkach oprócz tworzenia się zgorzelin tlenkowych na metalach może dochodzić również do korozji materiałów metalicznych w wyniku ich reakcji z agresywnymi składnikami popiołów. Proces korozji katastrofalnej charakteryzuje się pewnym okresem inkubacyjnym, po którym następuje bardzo szybkie niszczenie materiału konstrukcyjnego. Do najbardziej agresywnych składników popiołów, posiadających zróżnicowaną agresywność, należą związki wanadu oraz siarczany i chlorki metali alkalicznych. Na ogół korozja katastrofalna zachodzi w obecności takich związków jak np. V_2O_5 , Na_2O , K_2O , SO_2 , SO_3 , Cl . Inne składniki popiołów nie przyspieszają korozji, a nawet mogą ją w istotny sposób ograniczać (np. CaO i MgO). Reakcje chemiczne zachodzące w gazach spalinowych zawierających popioły są współzależne, co oznacza bardzo złożony mechanizm i kinetykę korozji. Do tej pory nie opracowano ogólnej teorii opisującej procesy niszczenia materiałów w tak złożonych środowiskach. W konsekwencji czego ochrona materiałów w tych warunkach jest niezwykle utrudniona.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Eksperyment markerowy

W celu przećwiczenia nakładania różnych rodzajów markerów przygotować trzy płytki stalowe, wyczyścić ich powierzchnie papierem ściernym o gradacji do #1000. Oczyszczone mechanicznie powierzchnie odtłuścić w rozpuszczalniku organicznym wskazanym przez prowadzącego ćwiczenia (alkohol etylowy, aceton, lub inny). Dokładnie wysuszyć oczyszczane powierzchnie.

1. Na pierwszą z próbek nałożyć marker w postaci proszku Al_2O_3 . Proszek powinien być naniesiony na powierzchnię w taki sposób aby utworzył warstwę pojedynczych ziarn równomiernie rozłożonych na całej powierzchni próbki (pokrycie powierzchni: ok. 1 ziarno/ mm^2). Gotową próbkę odłożyć do łódki alundowej.
2. Przygotować cienki drut platynowy lub złoty o średnicy ok. 1 – 10 μm . Część tego drutu pociąć na odcinki o długości ok. 2mm, które następnie rozsypać równomiernie po powierzchni przygotowanej wcześniej płytki metalowej (przygotowanie powierzchni analogiczne jak w punkcie 1). Należy zwrócić uwagę na to aby przygotowane odcinki drutu były proste i pewnie leżały na powierzchni bez odstawiania. Gotową próbkę odłożyć do łódki alundowej.
3. Pozostałą część drutu nawinąć na trzecią płytkę w taki sposób aby zwoje drutu ciasno i równomiernie oplatały płytkę stalową na całej długości (kierunek nawijania prostopadły do dłuższego boku próbki). Między kolejnymi zwojami zachować równe odstępy ok. 0,5 – 1 mm.

Przygotowane próbki umieścić w elektrycznym piecu oporowym rozgrzanym do temperatury wskazanej przez prowadzącego. Także czas przetrzymania próbek w piecu ustala prowadzący ćwiczenia.

Na przygotowanych wcześniej zglądach metalograficznych przeprowadzić obserwacje mikroskopowe. Zwrócić uwagę na grubość zgorzeliny, średnicę markera w stosunku do grubości warstwy, położenie markera względem granic międzyfazowych rdzeń metaliczny-zgorzelina i zgorzelina-utleniacz oraz wszelkie cechy charakterystyczne zgorzeliny (pęknięcia, porowatość, odwarstwienia). Wykonać i opisać rysunki z przeprowadzonych obserwacji oraz przeprowadzić interpretację mechanizmu transportu masy w reagującym układzie.

Korozja katastrofalna

Utlenianie (opcja)

Do tygielka wsypać niewielką ilość proszku tlenku wanadu V_2O_5 zachowując szczególną ostrożność z uwagi na szkodliwość dla zdrowia tego związku. Wyszlifować i odtłuścić niewielki kawałek miedzi. Po wysuszeniu, umieścić płytkę miedzianą w tygielku, w taki sposób aby tylko część (mniej więcej połowa) płytki kontaktowała się z wcześniej wsypanym proszkiem. Tygielek z próbką miedzianą i proszkiem V_2O_5 umieścić ostrożnie w elektrycznym piecu oporowym a następnie rozgrzać piec do temperatury 620°C , z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Próbkę przetrzymać w zadanej temperaturze przez czas wskazany przez prowadzącego ćwiczenia (od 15 min. do 1 godz.). Po tym czasie wyłączyć piec, poczekać do całkowitego ostygnięcia, wyjąć próbkę miedzi i dokonać obserwacji zniszczeń korozyjnych. Zwrócić szczególną uwagę na różnice między powierzchnią kontaktującą się z powietrzem i z V_2O_5 .

Obserwacje

Sporządzić zgląd metalograficzny z wcześniej utlenionej próbki. Na podstawie obserwacji mikroskopowych przygotowanego zglądu opisać morfologię próbki i zinterpretować wynik przeprowadzonego eksperymentu. Zwrócić szczególną uwagę na tę część próbki, która pozostawała w bezpośrednim kontakcie z V_2O_5 . Porównać morfologie zgorzelin tworzących się na miedzi utlenianej w powietrzu oraz w obecności V_2O_5 .

W sprawozdaniu należy umieścić:

1. Cel ćwiczenia
2. Krótki opis metod nakładania markerów poznanych na ćwiczeniach
3. Zdjęcie (lub rysunek) układu podłoże-marker-zgorzelina obserwowanego na ćwiczeniach
4. Interpretacja mechanizmu reakcji na podstawie rysunku z punktu 3
5. Obserwacje (zdjęcia i/lub opis) przebiegu korozji katastrofalnej miedzi
6. Krótkie wyjaśnienie mechanizmu przebiegu korozji katastrofalnej
7. Wnioski

ZAGADNIENIA DO OPRACOWANIA

1. Metody badania mechanizmu powstawania zgorzelin,
2. Defekty w związkach typu MX,
3. Dysocjacyjny mechanizm powstawania zgorzelin,
4. Zastosowanie metody markerów do badań mechanizmu powstawania zgorzelin wielowarstwowych,
5. Metody nakładania markerów na badany materiał.
6. Korozja w obecności związków wanadu,
7. Mechanizmy procesu korozji w popiołach,
8. Korozja w popiołach zawierających siarczany,
9. Korozja w spalinach zawierających chlorki,
10. Metody ochrony materiałów metalicznych przed korozją wywołaną popiołami.

LITERATURA

1. S. Mrowec, Kinetyka i mechanizm utleniania metali, Katowice 1982.
2. S. Mrowec, Teoria dyfuzji w stanie stałym, PWN, Warszawa, 1989.