

20. Korozja gazowa

Korozja gazowa w środowisku zawierającym jedynie suchy gaz, np. tlen lub powietrze, azot, siarkę i jej związki, spaliny i pary, jest najczęstszym przykładem korozji chemicznej. Procesy korozji chemicznej polegają na niszczeniu metali i stopów w wyniku reakcji chemicznych. W odróżnieniu od korozji elektrochemicznej korozja chemiczna przebiega na sucho, bez udziału elektrolitu.

Korozja gazowa przynosi szczególnie dotkliwe straty w przemysłach chemicznym, energetycznym, w transporcie samochodowym i lotniczym – wszędzie tam, gdzie wiele elementów konstrukcyjnych jest narażonych na działanie gorących par i gazów. Korozja gazowa powoduje również znaczne straty w procesie wytwarzania metali, głównie wskutek tworzenia się zgorzeliny podczas obróbki plastycznej i cieplnej metali i stopów, zwłaszcza stali, stając się tym samym przedmiotem szczególnego zainteresowania technologów obróbki plastycznej i cieplnej.

Podstawowym typem reakcji powodującej korozję gazową przede wszystkim podczas obróbki plastycznej i cieplnej jest **reakcja chemiczna utleniania**, którą dla najprostszego przypadku utleniania czystego metalu dwuwartościowego można przedstawić następująco:



gdzie:

M – metal,

X₂ – utleniacz, np. O₂, S₂, N₂.

Reakcja chemiczna utleniania metalu jest złożona ze sprzężonych ze sobą kilku lub wszystkich elementarnych procesów cząstkowych, do których należą:

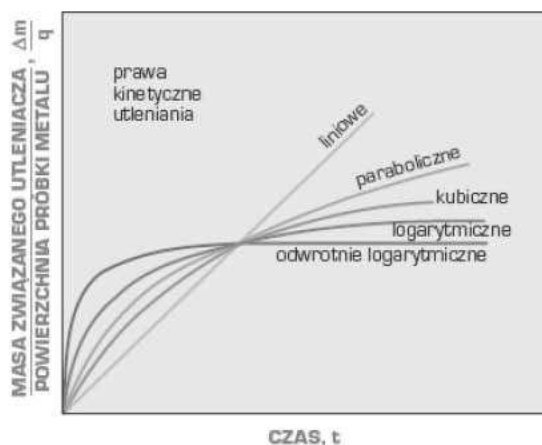
- adsorpcja (tj. gromadzenie się na powierzchni metalu substancji będącej składnikiem atmosfery) i chemisorpcja (tj. gromadzenie się na powierzchni metalu substancji będącej składnikiem atmosfery w wyniku tworzenia powierzchniowych połączeń chemicznych z metalem) gazu utleniającego na powierzchni ciągłej i cienkiej warstwy produktu utleniania, powstałej w początkowej fazie procesu,
- powstawanie jonów utleniacza na powierzchni adsorbującej warstwy zgorzeliny i wbudowywanie się ich w sieć krystaliczną zgorzeliny,

- dyfuzja (czyli przepływ) jonów metalu z równoważną liczbą elektronów z fazy metalicznej do zgorzeliny,
- dyfuzja odrzzeniowa jonów metalu i elektronów od granicy faz rdzeń metalowy-zgorzelina do powierzchni warstwy przez defekty sieci krystalicznej w niej występujące,
- dyfuzja dordzeniowa jonów utleniacza od granicy faz utleniacz-zgorzelina do granicy zgorzelina-rdzeń metalowy, połączona z dyfuzją elektronów w kierunku przeciwnym,
- jednoczesna dyfuzja jonów metalu oraz jonów utleniacza w przeciwnych kierunkach, połączona z odpowiednią dyfuzją elektronów,
- dyfuzja metalu, a szczególnie utleniacza – w postaci jonów, atomów lub cząsteczek – wzdłuż granic ziarn w zgorzelinie oraz metalu.

Szybkość elementarnych procesów cząstkowych reakcji utleniania metali i stopów w różnym stopniu zależy od temperatury i ciśnienia. Elementarny proces cząstkowy, który przebiega najwolniej, decyduje o szybkości całej reakcji.

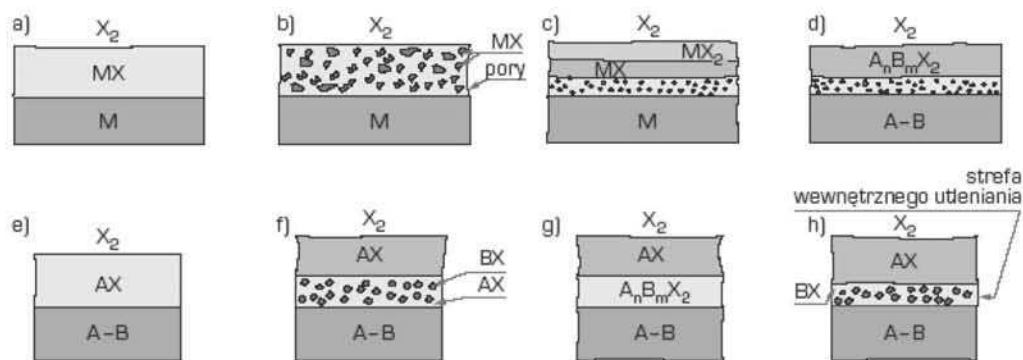
W wysokiej temperaturze reakcje chemiczne tworzenia się związków chemicznych przebiegają ze znacznie większą szybkością niż dyfuzja jonów metalu lub utleniacza przez warstwę zgorzeliny. Z tego powodu dyfuzja określa szybkość przebiegu reakcji sumarycznej.

Szybkość tworzenia się produktów reakcji utleniania opisuje zależność $\Delta m/q$ (stosunku masy utleniacza Δm związanego przez jednostkę powierzchni metalu q) od czasu t . Prawa kinetyczne przebiegu utleniania metali poglądowo przedstawiono na rysunku 48. Wraz z podwyższeniem temperatury zmienia się prawo opisujące szybkość reakcji utleniania – od wykładniczego przez potęgowe do liniowego.



Rysunek 48. Schemat praw kinetycznych utleniania metali

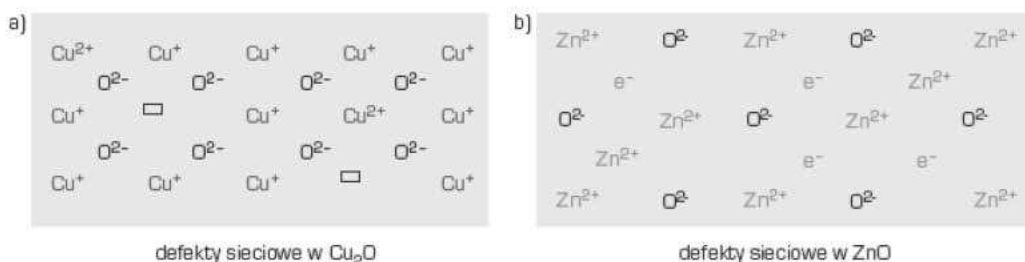
Produkty reakcji utleniania metalu zwykle występują w stanie stałym, rzadko w stanie ciekłym lub gazowym. Warstwy stałego produktu reakcji utleniania są nazywane **zgorzelinami**, gdy już po kilku sekundach ich grubość jest większa od 10 μm , lub **warstwami nalotowymi**, gdy ich grubość jest mniejsza nawet po bardzo długim czasie. Warstwy nalotowe są zwykle zwarte i jednofazowe w całej swej objętości. Zgorzelina utworzona na powierzchni czystych metali oraz stopów składa się przeważnie z dwóch lub trzech warstw, z których zewnętrzna, granicząca z utleniaczem, jest najczęściej zwarta, natomiast wewnętrzna, granicząca z metalem – porowata (rys. 49).



Rysunek 49. Schemat budowy zgorzelin utworzonych przez gaz X_2 na powierzchniach czystych metali M (a÷c) oraz na dwuskładnikowych stopach metali $A-B$ (d÷h) a) jednofazowej zwartej, b) porowatej, c) dwufazowej, d) jednofazowej, e) utworzonej w wyniku utleniania selektywnego, f) i g) dwufazowych przy całkowitym braku rozpuszczalności (f) i częściowej rozpuszczalności (g) związków stanowiących produkt korozji, h) ze strefą utleniania wewnętrznego (według S. Mrowca i T. Werbera); MX , MX_2 , $A_nB_mX_2$ – związki chemiczne i fazy tworzące zgorzeliny

Mechanizm powstawania zgorzelin jest bardzo złożony. W przypadku utleniania płaskich próbek z czystego metalu o dużych wymiarach tworzą się na nich **zgorzeliny zwarte**. Gdy zgorzelinę tworzy związek o niedomiarze atomów metalu typu $M_{1-y}X$, np. NiO , Cu_2O_3 , FeO , Cr_2O_3 , CoO , o szybkości reakcji utleniania decyduje odrdzeniowa dyfuzja jonów metalu przez wakanse kationowe, w których występują braki jonów metalu, oraz dyfuzja elektronów przez dziury dodatnie, w których występują braki elektronów (rys. 50a). Gdy zgorzeliną jest związek typu $M_{1+y}X$ o nadmiarze atomów metalu, np. ZnO , CdO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , w przestrzeni międzylązowej znajdują się dodatkowe jony metalu, które w czasie reakcji utleniania dyfundują

odrzedzeniowo przez przestrzenie międzywęzłowe wraz z elektronami do zewnętrznej powierzchni zgorzeliny (rys. 50b). Gdy produkt reakcji typu MX_{1-y} o niedomiarze atomów utleniacza wykazuje zdefektowanie w postaci anionowej, zgorzelina narasta w wyniku odrzedzeniowej dyfuzji jonów utleniacza. W szczególnych przypadkach, gdy jednocześnie występują zdefektowania w podsieci kationowej i anionowej zgorzeliny, równocześnie przebiega w przeciwnych kierunkach dyfuzja jonów metalu i utleniacza.



Rysunek 50. Schemat defektów sieciowych w tlenkach miedzi Cu_2O i cynku ZnO (według H.H. Uhliga) prostokąt – wakans kationowy, Zn^{2+} i Cu^{+} – dziury dodatnie, e^{-} – elektrony międzywęzłowe, O^{2-} – jony tlenu

Niekiedy zgorzelina, np. $AgBr$, utworzona w wyniku działania par bromu na srebro, wykazuje zdefektowanie elektronowe, czyli dziury dodatnie. Narastanie zgorzeliny na powierzchni metalu jest wówczas wywoływane dyfuzją odrzedzeniową jonów metalu i elektronów. W przypadku tym stężenie dziur dodatnich jest o kilka rzędów mniejsze od stężenia wakansów kationowych, a ruchliwość dziur dodatnich jest znacznie większa niż defektów kationowych. Szybkość tworzenia zgorzeliny jest więc uwarunkowana głównie dyfuzją elektronów przez dziury dodatnie. Zgorzelina taka wykazuje własności zbliżone do elektrolitów i nosi nazwę elektrolitu stałego.

Zgorzelina zwarta wielofazowa powstaje na metalu, gdy w podwyższonej temperaturze metal tworzy z utleniaczem kilka związków trwałych termodynamicznie o różnym stopniu utlenienia metalu.

Zgorzelina jednofazowa powstaje wtedy, gdy w danej temperaturze ciśnienie, w którym zachodzi reakcja utleniania, jest mniejsze od prężności rozkładowej związku o wyższym stopniu utlenienia. Prężnością rozkładową jest nazywane ciśnienie, przy którym następuje samorzutny rozpad tego związku na wolny metal i utleniacz.

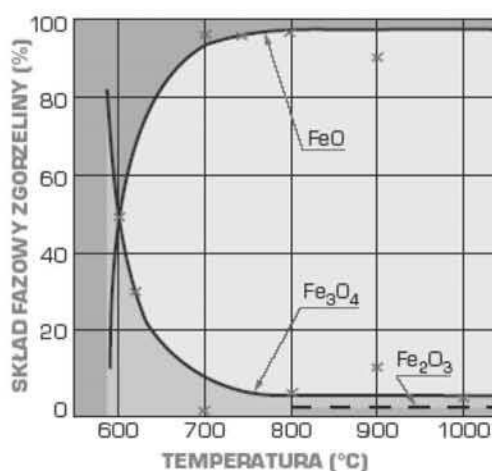
Jeżeli w tej samej temperaturze ciśnienie reakcji utleniania jest większe od prężności rozkładowej związków o wyższym stopniu utlenienia, powstaje zgorzelina dwu-, a nawet trójfazowa. Przykładowo – w temperaturze 1000°C, jak podano w tablicy 15, w zależności od ciśnienia cząstkowego tlenu, wynikającego z rodzaju atmosfery, może tworzyć się zgorzelina jedno-, dwu- lub trójfazowa. Z powierzchnią metalu graniczy zawsze faza, w której metal występuje w najniższym stopniu utlenienia (w przypadku żelaza – FeO). Z atmosferą utleniającą graniczy faza, w której metal cechuje się najwyższym stopniem utlenienia – Fe₂O₃.

Tablica 15

Typ zgorzeliny tworzącej się w temperaturze 1000°C na żelazie w zależności od rodzaju atmosfery utleniającej

Ośrodek	Cząstkowe ciśnienie tlenu	Zgorzelina zwarta
Mieszanina CO-CO ₂	mnijšie od prężności rozkładowej Fe ₃ O ₄	jednofazowa FeO
Para wodna	mnijšie od prężności rozkładowej Fe ₂ O ₃ , lecz większe od prężności rozkładowej Fe ₃ O ₄	dwufazowa FeO, Fe ₃ O ₄
Powietrze	większe od prężności rozkładowej Fe ₂ O ₃	trójfazowa FeO, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃

Stosunek grubości faz w zgorzelinie wielofazowej zwykle nie zależy od czasu reakcji, lecz zmienia się w sposób istotny wraz z podwyższeniem temperatury procesu. Względny udział grubości fazy wewnętrznej, w której metal charakteryzuje się najniższym stopniem utlenienia, rośnie wraz z podwyższeniem temperatury reakcji (rys. 51).

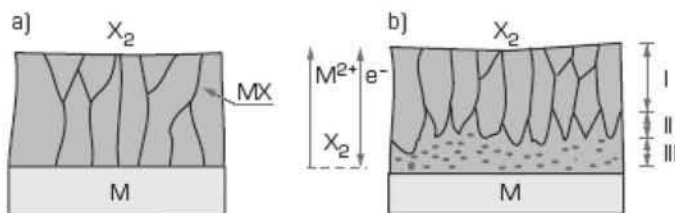


Rysunek 51. Wpływ temperatury na skład fazowy zgorzeliny tlenkowej na żelazie (według S. Mrowca i T. Werbera)

Na czystych metalach zawierających zanieczyszczenia i w niektórych warunkach na czystych metalach oraz na stopach metali tworzą się **zgorzeliny wielowarstwowe**. W pierwszym stadium zgorzelina narasta jako zwarta, zgodnie z mechanizmem jonowo-elektronowym, a elementarnym procesem cząstkowym decydującym o szybkości reakcji sumarycznej jest odrdzeniowa dyfuzja metalu. Rosnąca warstwa zgorzeliny ściśle przylega do rdzenia metalicznego, dzięki jej zdolności do odkształceń plastycznych. W pobliżu krawędzi próbek płaskich z czystych metali i na próbkach w kształcie kuli lub walca o małym promieniu krzywizny występują pęknięcia i mikroszczeliny między warstwą zgorzeliny i powierzchnią metalu. Odkształcenie plastyczne zgorzeliny nie może bowiem w tych przypadkach w pełni kompensować ubytków utlenianego metalu. Pęknięcia takie występują także po pewnym czasie reakcji nawet na powierzchniach płaskich próbek z czystych metali oraz na czystych metalach zawierających zanieczyszczenia nietworzące roztworów stałych z produktem reakcji.

Utworzenie się mikroszczelin rozpoczyna drugie stadium reakcji. Szybkość dyfuzji jonów metalu z fazy metalicznej do zgorzeliny zmniejsza się wówczas wskutek zmniejszania się powierzchni granicy faz metal-zgorzelina. Zwiększenie stężenia jonów utleniacza w zgorzelinie wraz ze zbliżaniem się do granicy faz zgorzelina-utleniacz powoduje dalszą dyfuzję odrdzeniową metalu, wywołując po pewnym czasie zwiększenie stężenia jonów utleniacza na wewnętrznej powierzchni zgorzeliny. Na skutek tego ciśnienie utleniacza w utworzonej mikroszczelinie jest większe od prężności rozkładowej fazy, np. MX, tworzącej zgorzelinę, co powoduje jej wewnętrzną dysocjację, czyli rozkład. Jony i elektrony metalu powstające w wyniku dysocjacji dyfundują odrdzeniowo i ulegają reakcji z odtleniaczem na granicy faz zgorzelina-utleniacz. Natomiast utleniacz dyfunduje dordzeniowo i w wyniku reakcji z metalem rdzenia tworzy wtórną fazę zgorzeliny. Dyfuzja dordzeniowa utleniacza, w odróżnieniu od dyfuzji jonów metalu, nie następuje przez defekty sieciowe, lecz w formie cząstkowej – przez mikroszczeliny, utworzone w zewnętrznej warstwie zgorzeliny. Warstwa wewnętrzna *III* (rys. 52b) zgorzeliny jest porowata i drobnoziarnista w odróżnieniu od zwartej polikrystalicznej warstwy zewnętrznej *I* (rys. 52a). Niejednorodny proces dysocjacji zewnętrznej warstwy zgorzeliny jest przyczyną utworzenia się pośredniej warstwy o budowie słupkowo-iglastej *II* (rys. 52b).

Złożonym przypadkiem jest tworzenie się **zgorzelin na stopach metali**, zwłaszcza wieloskładnikowych. Procesom zachodzącym na granicach faz i związków tworzących zgorzelinę oraz na granicach metal-zgorzelina i zgorzelina-atmosfera towarzyszą zwykle



Rysunek 52. Schemat budowy zgorzeliny jednofazowej a) zwartej, b) trójwarstwowej (według S. Mrowca i T. Werbera); X_2 – gaz, M – metal, MX – faza tworząca zgorzelinę

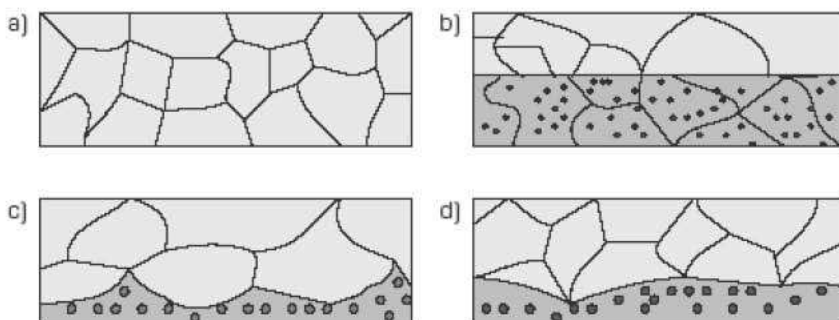
reakcje w fazie metalicznej oraz procesy utleniania wewnętrznego. Ze względu na różną szybkość dyfuzji różnych składników stopu w fazie metalicznej występują również znaczne różnice stężeń tych składników na granicy metal-zgorzelina, powodując zmiany mechanizmu oraz produktów reakcji w miarę jej przebiegu.

Miedzy związkami stanowiącymi produkty utleniania poszczególnych składników stopu mogą zachodzić ponadto wtórne reakcje, w wyniku których tworzą się związki typu spineli. **Spinele** są tlenkami złożonymi $R^{2+}O \cdot R_2^{3+}O$, gdzie R^{2+} to Mg, Fe, Mn, Zn i Si, rzadziej Co i Ni, natomiast R^{3+} to Fe, Al, Cr, Mn, np. $FeAl_2O_4$, Fe_2SiO_4 , $FeCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$, Fe_3O_4 . Spinele mają budowę krystaliczną, bardziej zwartą od tlenków prostych, i wykazują mniejszą liczbę wakansów kationowych i anionowych. Warstewka spineli utrudnia więc dyfuzję jonów metalu i utleniacza. Sądzi się więc, że obecność spineli w zgorzelinie poprawia jej własności ochronne. W spinelach energia aktywacji dyfuzji jest większa niż w prostych związkach typu MX. W wyższej temperaturze warstwy spinelowe nie wykazują jednak tak dobrych własności żaroodpornych, jak w temperaturze niższej.

W przypadku gdy na stopy metalu działa atmosfera tlenu, w fazie metalicznej pod warstwą zgorzeliny może występować **strefa utleniania wewnętrznego**. Mechanizm tego procesu polega na rozpuszczaniu się tlenu w stopie A-B i jego dyfuzji w głąb fazy metalicznej, w której metal mniej szlachetny B tworzy wydzielenia tlenku BO. Strefa utleniania wewnętrznego jest więc złożona z mieszaniny osnowy wzbogaconej w składnik A, którym jest metal szlachetniejszy, oraz rozproszonych w niej wydzieleń tlenków BO drugiego składnika. Skład fazowy strefy utleniania wewnętrznego jest niezależny od tego, czy głównym składnikiem stopu jest metal A czy B. Jeżeli metal szlachetniejszy A jest składnikiem głównym, o przebiegu utleniania wewnętrznego decyduje wyłącznie rozpuszczalność i dyfuzja tlenu w fazie metalicznej. Proces ten nie zależy wówczas od tworzenia zewnętrznej warstwy zgorzeliny.

Natomiast jeżeli głównym składnikiem stopu jest metal mniej szlachetny B, tylko utworzenie zwartej zgorzeliny BO w wyniku utleniania zewnętrznego może spowodować wzbogacenie w metal A warstwy metalicznej w pobliżu granicy metal-zgorzelina. To dopiero umożliwia rozpuszczenie się i dyfuzję tlenu w głąb stopu i utworzenie w drugiej kolejności strefy utleniania wewnętrznego.

O morfologii strefy utleniania wewnętrznego decyduje równomiernie rozmieszczenie wtrąceń tlenków w tej strefie lub w pewnych uprzywilejowanych miejscach struktury (rys. 53). Strefa ta w znacznym stopniu wpływa na obniżenie własności mechanicznych, a przede wszystkim plastyczności i sprężystości. Wystąpienie tego zjawiska powoduje jednak zwiększenie żaroodporności stopu, a szczególnie odporności na zmęczenie cieplne w warunkach cyklicznych zmian temperatury. Wpływa to na lepszą spójność zgorzeliny z fazą metaliczną, w której występują rozpuszczone tlenki BO.



Rysunek 53. Typy strefy utleniania wewnętrznego (według H. Schencka, E. Schmidtmana i H. Müllera) przy dyfuzji w metalu: a) przez granice ziarn, b) przez sieć krystaliczną, c) głównie przez granice ziarn, a także przez sieć krystaliczną, d) przy hamującym działaniu wydzielen tlenku BO na dyfuzję

O przebiegu korozji gazowej decyduje wiele czynników. Dotychczas omówiono najprostsze przypadki, najczęściej spotykane – przede wszystkim podczas obróbki plastycznej metali i ich stopów.

Na szybkość przebiegu korozji w sposób istotny wpływa **stan powierzchni** metalowego elementu. W szczególności przyspieszenie przebiegu korozji może być spowodowane uprzywilejowaną orientacją krystalograficzną powierzchni metalu narażonej na działanie atmosfery utleniającej.

Obróbka mechaniczna, powodująca wzrost naprężeń własnych, zwiększenie liczby defektów sieciowych w zewnętrznej warstwie metalu lub stopu oraz umożliwiająca wprowadzenie drobnych cząsteczek wyrwanych z narzędzia, np. ze ściernicy, a także utworzenie warstewek tlenków lub wodorotlenków w wyniku lokalnego nagrzania metalu, również może ułatwić proces korozji gazowej.

Podobny wpływ wywiera obróbka chemiczna lub elektroerozyjna, powodująca np. zmianę składu chemicznego warstwy powierzchniowej metalu lub stopu w wyniku selektywnego wytrawiania albo tworzenia cienkich warstewek tlenków oraz absorpcję niektórych czynników, np. wodoru.

Większe wymiary i bardziej nieregularne kształty nierówności utworzonych w wyniku niedokładnej obróbki powierzchni metalu lub stopu utrudniają równomierne narastanie zgorzeliny i jej odkształcenie plastyczne bez pęknięć i mikroszczelin. Sprzyja to zatem przyspieszonej korozji gazowej.

O charakterze reakcji chemicznych i wielkości uszkodzeń korozyjnych decyduje głównie **skład atmosfery**. Obecności utleniaczy, których wpływ omówiono w poprzednich rozdziałach, mogą towarzyszyć agresywne pary lub inne agresywne gazy. Do najczęściej spotykanych mieszanin gazowych powodujących intensywny przebieg korozji należą: powietrze, para wodna, związki węgla, np. mieszaniny CO-CO₂ i węglowodory, związki siarki, np. H₂S, SO₂ i SO₃, spaliny, zawierające głównie siarkę i popioły, a także chlorowce, azot i amoniak. Atmosfery przemysłowe zawierają często substancje stałe i ciekłe zawieszone w strumieniu gazów.

W licznych przypadkach korozyjne środowisko gazowe jest mieszaniną wieloskładnikową. Tworzą się wówczas złożone zgorzeliny – w nielicznych przypadkach zwarte, najczęściej wielowarstwowe. Zgorzeliny te składają się z mieszanin oraz roztworów związków powstających w przypadku działania pojedynczych gazów lub z innych związków występujących w układach wieloskładnikowych metalu i składników atmosfery gazowej. Reakcje chemiczne decydujące o powstawaniu zgorzelin w tych warunkach są uzależnione od wielu czynników, do których należą:

- powinowactwo chemiczne między metalem a składnikami atmosfery korozyjnej,
- szybkość powstawania poszczególnych związków tworzących zgorzelinę,

- własności związków wchodzących w skład zgorzeliny, przede wszystkim ich stan skupienia i wzajemna rozpuszczalność w stanie stałym oraz podatność na tworzenie związków wieloskładnikowych,
- zwartość lub porowatość tworzącej się zgorzeliny i jej przenikalność dla atmosfery oraz jej składników.

Tworzenie się zgorzelin w warunkach działania wieloskładnikowych mieszanin gazowych jest więc procesem bardzo złożonym i dlatego stale trwają prace badawcze, których celem jest pełne poznanie mechanizmów zużycia korozyjnego w różnych środowiskach.