

Laboratorium Ochrony przed Korozją

Ćw. 1: KINETYKA UTLENIANIA METALI W WYSOKICH TEMPERATURACH

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie prawa kinetycznego oraz wyznaczenie stałych szybkości reakcji i energii aktywacji procesu utleniania na przykładzie utleniania wysokotemperaturowego miedzi.

WPROWADZENIE

Zasadniczo wszystkie metale wystawione na działanie środowiska zawierającego tlen będą ulegały reakcji utleniania tworząc odpowiednie tlenki. W większości przypadków, produkt reakcji występuje w stanie stałym i odkłada się na powierzchni reagującego metalu. Jeżeli proces ten przebiega pod działaniem wysokiej temperatury, to mówimy o tzw. korozji wysokotemperaturowej (lub gazowej). Korozja gazowa ma szczególne znaczenie w przypadku urządzeń cieplnych, w tym wszelkiego rodzaju silników, pracujących w coraz wyższych temperaturach, w agresywnych atmosferach gazów spalinowych. Dlatego badania m. in. szybkości procesów korozji wysokotemperaturowej są szczególnie ważne dla odpowiedniego projektowania urządzeń i doboru materiałów przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach.

Najpopularniejszym obecnie stosowanym sposobem badania kinetyki utleniania wysokotemperaturowego jest metoda termograwimetryczna polegająca na wyznaczaniu zmian masy próbki badanego metalu w funkcji czasu utleniania w danych warunkach. Mikrotermograwimetria odgrywa bardzo ważną rolę nie tylko w badaniach kinetyki reakcji heterogenicznych ale także w badaniach struktury defektów i właściwości transportowych tlenków metali przejściowych. W przypadku tlenków, badania tego typu mogą być wykonywane obecnie z bardzo dużą precyzją dzięki możliwości stosowania nowoczesnych, automatycznych mikrotermowag, umożliwiających ciągły pomiar zmian masy badanej próbki w wysokiej temperaturze przy określonej prężności tlenu, z dokładnością rzędu 10^{-7} g. Tak duża precyzja pomiaru umożliwia badanie nawet bardzo wolno zachodzących reakcji utleniania metali przejściowych. Przyrost masy próbki rejestrowany przez mikrotermowagę, w przypadku gdy zgorzelina jest w stanie stałym, nie paruje i nie odpada od rdzenia metalicznego, odpowiada masie utleniacza wiązanego w produkcie reakcji utleniania. Szybkość reakcji w pomiarach grawimetrycznych wyraża się przyrostem masy utlenianej próbki metalu odniesionym do jednostki powierzchni na jednostkę czasu. W zależności od rodzaju reagującego metalu i warunków termodynamicznych, w jakich zachodzi reakcja utleniania, przyrost masy próbki w

funkcji czasu może być opisany różnymi prawami kinetycznymi. Do najczęściej spotykanych należą: prawo liniowe, paraboliczne, kubiczne, wykładnicze, logarytmiczne i odwrotnie logarytmiczne. Oprócz wymienionych przebiegów utleniania możliwe jest także występowanie bardziej złożonych kinetyk, np. kinetyki parabolicznej. Podczas badania kinetyki procesu utleniania danego metalu, podstawowym zadaniem jest określenie prawa kinetycznego, według którego zachodzi proces utleniania badanego metalu oraz wyznaczenie stałych szybkości reakcji dla tego procesu.

Ponieważ szybkość procesu utleniania zależy w znacznym stopniu od temperatury, to w obszarze temperatur, w którym zachowane jest dane prawo kinetyczne, szybkość reakcji jest najczęściej związana z temperaturą równaniem Arrheniusa. Wyznaczona z pomiarów kinetycznych energia aktywacji procesu utleniania jest energią aktywacji najwolniej przebiegającego procesu cząstkowego, determinującego szybkość narastania zgorzeli. Tak więc w przypadku np. parabolicznego przebiegu procesu utleniania, wartość ta charakteryzuje energię aktywacji procesu dyfuzji w zgorzelinie.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Wersja pełna

Ćwiczenie polega na wykonaniu pomiarów zmiany masy trzech próbek Cu w funkcji czasu utlenianych w trzech różnych temperaturach wskazanych przez prowadzącego ćwiczenia. **Uwaga: w czasie wykonywania ćwiczenia należy zachować szczególną ostrożność ze względu na występowanie wysokiej temperatury (wnętrze pieca oraz obudowa) oraz możliwość odpryskiwania zgorzeli z próbek po utlenianiu!**

Włączyć zasilanie aparatury pomiarowej (komputer, zasilanie głowicy termowagi i pieca). Na regulatorze ustawić pierwszą temperaturę podaną przez prowadzącego. W czasie rozgrzewania pieca wyszlifować próbki miedziane do metalicznego połysku, zmierzyć powierzchnię każdej płytki, odłuszczyć powierzchnię w alkoholu i zważyć na wadze analitycznej. Pierwszą próbkę umieścić na kwarcowym zawieszaniu termomikrowagi, zamontować kwarcową rurę reakcyjną w uchwycie. Wyznaczyć pozycję, do której należy nałożyć piec na rurę reakcyjną, żeby próbka znalazła się w połowie długości pieca. Następnie korzystając z programu komputerowego „Labweight” wyzerować wskazania wagi. W razie konieczności przeprowadzić kalibrację urządzenia. Uruchomić przepływ gazu osłonowego (He) przez głowicę wagi oraz gazu reakcyjnego (sprężone powietrze) przez strefę reakcyjną aparatury. Dokładne nastawy przepływu gazów podaje prowadzący ćwiczenia. Po otwarciu dopływu gazów odczekać ok. 20 minut do ustalenia się przepływów. W tym czasie temperatura pieca powinna osiągnąć zadaną wartość.

Kiedy temperatura w piecu ustabilizuje się, nałożyć piec na rurę reakcyjną i prowadzić utlenianie przez wyznaczony czas. Po upływie tego czasu zsunąć na dół i w bok piec, zabezpieczyć

jego wylot kawałkiem waty mineralnej (Uwaga: możliwy kontakt z wysoką temperaturą). Po ostygnięciu rury reakcyjnej zamknąć dopływ gazów do układu (nastawy przepływomierzy „na zero”) i wymienić próbkę na kolejną. **Uwaga: przy wyciąganiu próbek z pieca może dochodzić do odpryskiwania zgorzeliny - próbki należy więc trzymać w znacznej odległości od oczu.** Powtórzyć eksperyment dla następnych temperatur wg wyżej opisanego schematu. Po zakończeniu ostatniego pomiaru wyjąć próbkę z pieca i wyłączyć aparaturę. Wyniki pomiarów zapisywane są w plikach .dat.

Wersja uproszczona

Osoba prowadząca zajęcia dostarcza surowe dane pomiarów mikrotermograwimetrycznych wykonanych zgodnie z opisem zamieszczonym powyżej, dla trzech próbek Cu, wykonanych w różnych temperaturach. W ramach zajęć laboratoryjnych należy przeprowadzić procedurę opracowania wyników, wyznaczenia prawa kinetycznego i energii aktywacji procesu utleniania wysokotemperaturowego Cu oraz przedstawić wnioski z przeprowadzonych obliczeń.

Opracowanie wyników

W pierwszej kolejności należy sporządzić tabelę wg poniższego wzoru (tab.1.). Kolumny „t” i „m” zawierają dane eksperymentalne: odpowiednio czas trwania reakcji i masę rejestrowaną przez wagę. Na podstawie wyników zestawionych w tabeli 1, należy wykreślić zależność $\log \Delta m/q$ (zmiana masy próbki odniesiona do jej jednostkowej powierzchni) w funkcji $\log t$. W przypadku otrzymania linii prostych wyznaczyć wartość wykładnika potęgowego n występującego w zależności wykładniczej ($(\Delta m/q)^n = k''_n \cdot t + C$), przy założeniu, że $C = 0$. Jeśli obliczone wartości n będą zbliżone do 2, należy dla każdej serii pomiarów przeprowadzonych w stałej temperaturze wyznaczyć z prawa parabolicznego wartość k_p . W tym celu wyniki badań trzeba przedstawić w układzie $(\Delta m/q)^2 = f(t)$ i obliczyć k_p z tangensa kąta nachylenia wykreślonej prostej. Po wyliczeniu wartości k_p z trzech eksperymentów, wyznaczyć energię aktywacji procesu utleniania z tangensa kąta nachylenia prostej wykreślonej w układzie $\log k_p = f(1/T)$, gdzie T jest temperaturą wyrażoną w kelwinach.

Tab. 1. Zestawienie danych do opracowania pomiarów kinetyki utleniania metali w wysokich temperaturach.

t [min]	m [g]	$\Delta m/q$ [g·cm ⁻²]	$\log (\Delta m/q)$ [-]	$\log t$ [-]	$(\Delta m/q)^2$ [g ² ·cm ⁻⁴]

Uwaga:

$$\Delta m = m - m_0$$

gdzie: m_0 – masa początkowa próbki.

W sprawozdaniu należy umieścić:

1. Cel ćwiczenia
2. Schemat i krótki opis aparatury termogravimetrycznej
3. Przykłady wykonanych obliczeń
4. Wykresy $\log \Delta m/q = f(\log t)$
5. Wykresy $\Delta m/q = f(t)$ i $(\Delta m/q)^2 = f(t)$
6. Tabela z wartościami k_p
7. Wykres $\log k_p = f(1/T)$
8. Wnioski

Zagadnienia do opracowania

1. Metody badań kinetyki utleniania metali
2. Kinetyczne prawa utleniania materiałów
3. Metodyka wyznaczenia energii aktywacji procesu utleniania
4. Teoria Wagnera utleniania metali

Literatura

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