

Laboratorium Ochrony przed Korozją

Ćw. 2: POMIAR SZYBKOŚCI KOROZJI W WARUNKACH CYKLICZNYCH ZMIAN TEMPERATURY

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodyką badania oraz oceny żaroodporności materiałów metalicznych utlenianych w warunkach cyklicznych zmian temperatury.

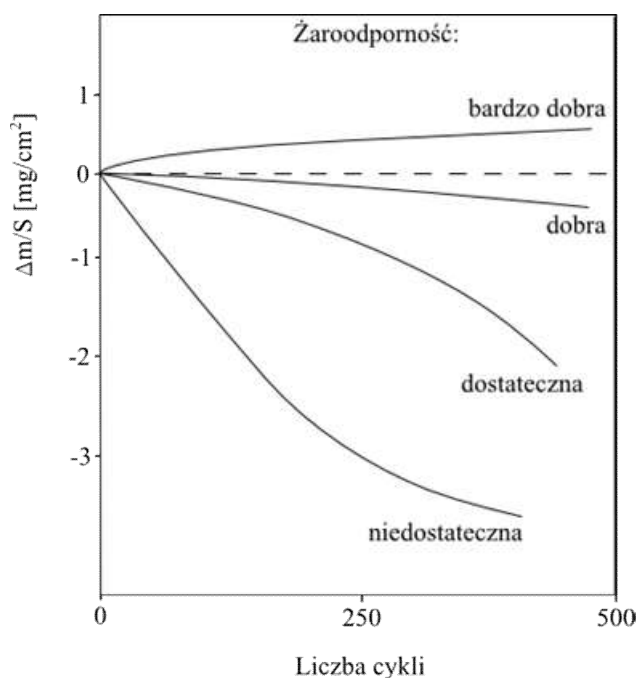
WPROWADZENIE

Konsekwencją wystawienia materiałów metalicznych na jednoczesne działanie atmosfery utleniającej i wysokiej temperatury jest tworzenie się na powierzchni tych materiałów zgorzelin jedno- lub wielofazowych, warstw tlenkowych nazywanych zgorzelinami. W przypadku utleniania czystego metalu zgorzelina zbudowana jest z tlenku lub tlenków danego metalu natomiast w przypadku utleniania stopu wieloskładnikowego zgorzelina może być zbudowana z mieszaniny tlenków metali tworzących składniki stopu lub z tlenku składnika stopowego o największym powinowactwie do tlenu w danych warunkach (tzw. utlenianie selektywne). Od budowy oraz przyczepności zgorzeleny do podłoża zależy czy będzie ona dobrze chroniła rdzeń metaliczny przed dalszym utlenianiem. W wyniku gwałtownych zmian temperatur, pomiędzy zgorzeliną i podłożem generowane będą naprężenia wynikające m. in. z różnych współczynników rozszerzalności termicznej metalu podłoża oraz warstwy tlenkowej będącej w istocie materiałem ceramicznym. Odpowiednio wysoka koncentracja tych naprężeń doprowadzi w konsekwencji do pęknięcia i odpryskiwania od podłoża zgorzeleny pełniące funkcję warstwy ochronnej. Taki stan rzeczy prowadzi do przyśpieszenia degradacji podłoża metalicznego i ograniczenia żywotności elementów konstrukcyjnych narażonych na działanie nie tylko wysokiej temperatury i agresywnego środowiska gazowego, ale też gwałtownych zmian temperatury mogących dochodzić nawet do kilkuset (i więcej) stopni Celsjusza/minutę.

Nawet jeśli materiał metaliczny, po utracie części zgorzeleny ochronnej, umożliwi odtworzenie tej warstwy na drodze utleniania kolejnych porcji składnika tworzącego ochronny tlenek, to ciągłe odpryskiwanie wiąże się z przyśpieszoną konsumpcją tego składnika. W dalszej konsekwencji doprowadzi to do takich zmian składu chemicznego stopu żaroodpornego, że dalsze odtwarzanie warstwy ochronnej nie będzie możliwe. Zmiany składu chemicznego mogą też pociągać za sobą pogorszenie np. właściwości mechanicznych stopu. Od tego momentu rozpocznie się bardzo

szybko postępująca degradacja metalu zagrażająca bezpieczeństwu dalszego wykorzystania danego elementu konstrukcyjnego.

Do określenia granicy żaroodporności oraz czasu życia materiałów przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach konieczne są badania eksperymentalne, niejednokrotnie bardzo czasochłonne. Badania takie pozwalają na stosunkowo szybkie określenie stopnia przyczepności zgorzeliny do podłoża. Polegają one na wielokrotnym ogrzewaniu materiałów do wysokich temperatur, następnie bardzo szybko chłodzonych do temperatury otoczenia, z rejestracją zmian masy wystudzonych próbek, przeliczonej na jednostkę powierzchni w funkcji czasu (liczby powtórzeń cykli). Rys. 1. przedstawia schemat przebiegu zmian masy dla czterech materiałów charakteryzujących się różną żaroodpornością: od bardzo dobrej, gdzie nie występuje odpryskiwanie zgorzeliny lub jest bardzo słabe do bardzo złej, gdzie odpryskuje większość tlenku tworzony w każdym cyklu utleniania.



Rys. 1. Przebieg utleniania cyklicznego materiałów o różnej żaroodporności.

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod testowych jest tzw. metoda niemiecka. Polega ona na utlenianiu próbek metalu przez znormalizowany czas (120 h), podczas którego co 24 h oziębia się próbki do temperatury otoczenia. Szybkość korozji wyznaczana jest na podstawie ubytku masy metalu po zakończeniu cyklu pomiarowego. W celu dokładnego usunięcia resztek zgorzeliny z powierzchni rdzenia próbkę wytrawia się w odpowiedniej kąpeli. Usuwanie zgorzeliny z podłoża jest stosunkowo trudnym zadaniem, gdyż kąpiel trawiąca musi być tak dobrana, aby nie następowało równoczesne rozpuszczanie się metalu rdzenia. Średnią szybkość procesu korozji, V , oblicza się według następującego wzoru:

$$V = \frac{G_0 - G_k}{120 \cdot A} \quad (1)$$

gdzie: G_0 i G_k – masa próbki przed i po utlenieniu oraz wytrawieniu [g], A – powierzchnia próbki [m^2]

Maksymalna temperatura, w której dany materiał może pracować, czyli tzw. granica żaroodporności materiału, odpowiada średniej szybkości utleniania nie przekraczającej $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, a w temperaturze o 50°C wyższej $2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Laboratoryjnym badaniom żaroodporności stali w powietrzu poświęcona jest polska norma PN-63/H-04631. Rozróżniono w niej dwa rodzaje badań: określanie szybkości utleniania oraz określanie granicy żaroodporności. Pierwszy rodzaj badań polega na oznaczeniu ubytku masy metalu na jednostkę powierzchni lub zmniejszeniu przekroju próbki stali o znormalizowanych wymiarach, utlenianej w określonej temperaturze w ciągu umownego czasu. Norma ta zaleca stosowanie próbek w kształcie płytek o wymiarach $4 \times 30 \times 60$ mm. Próbkę utlenianą są izotermicznie w czasie t_1 i t_2 , wynoszącym dla stali niskostopowych 150 i 200 h, a dla stali wysokostopowych 400 i 500 h. Obliczanie średniej szybkości utleniania, V ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), przeprowadza się w/g wzoru:

$$\bar{V} = \frac{\frac{\Delta G_2}{A_2} - \frac{\Delta G_1}{A_1}}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

gdzie: ΔG_1 i ΔG_2 – średni ubytek masy co najmniej trzech próbek o powierzchni A_1 i A_2 , utlenianych w czasie t_1 i t_2 .

Określenie zdefiniowanej wyżej granicy żaroodporności, polega na oznaczeniu średniej szybkości utleniania w warunkach nieizotermicznych. W normie przewidziano dwuetapowy sposób określania granicy żaroodporności. W pierwszym etapie przeprowadza się badania trwające 120 h. Próbkę wyjmie się z pieca co 24 h i chłodzi się w powietrzu i ponownie umieszcza w piecu. Operację tę należy powtórzyć pięciokrotnie. Proces utleniania przeprowadza się w co najmniej 4 różnych temperaturach w odstępach po 50°C , przy czym najniższa temperatura winna być tak dobrana, aby szybkość utleniania była mniejsza niż $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. W temperaturze najwyższej szybkość korozji winna być przynajmniej dwa razy większa. Granicę żaroodporności oznacza się graficznie na podstawie średnich szybkości utleniania obliczonych zgodnie ze wzorem (1). W drugim etapie przeprowadza się badania długotrwałe, trwające 960 h, w 24-godzinnych cyklach. Podczas badania długotrwałego próbki utleniane są zasadniczo w dwu różnych temperaturach, a mianowicie w temperaturze odpowiadającej granicy żaroodporności określonej w badaniach 120-godzinnych i w temperaturze o 50°C wyższej. Jeżeli szybkość utleniania w pomiarze długotrwałym jest wyższa od szybkości określonej w pomiarach krótkotrwałych, należy pomiary długotrwałe ponownie powtórzyć, ale w temperaturze o 50°C niższej.

Metoda testowa pomiaru szybkości korozji w warunkach cyklicznych zmian temperatur oddaje cenne usługi przy ocenie żaroodporności materiałów przeznaczonych do pracy w wielu gałęziach przemysłu. Ze względu jednak na złożoność procesów mogących zachodzić w warunkach rzeczywistych, często jest ona poddawana różnorodnym modyfikacjom, w wyniku których poszczególne metody oceny żaroodporności mogą niekiedy znacznie różnić się między sobą, co stanowi główną przyczynę dużych niejednokrotnie różnic ocen dotyczących trwałości badanych materiałów.

Oprócz badań eksperymentalnych, dzięki zastosowaniu specjalistycznego oprogramowania komputerowego, istnieje możliwość modelowania różnych aspektów związanych z utlenianiem w warunkach wstrząsów cieplnych. Jednym z takich programów jest rozwijana w NASA Glenn Research Centre aplikacja o nazwie COSP (udostępniona dzięki uprzejmości J.L. Smialka). Program pozwala na symulowanie tworzenia zgorzelin tlenkowych w warunkach cyklicznych zmian temperatury na podstawie jednego z kilku dostępnych modeli kinetyki wzrostu tlenku oraz odpryskiwania od podłoża metalicznego. Oprócz tworzenia krzywych modelowych, we wspomnianym programie istnieje także możliwość dopasowywania krzywych wraz z opisującymi je parametrami do wyników rzeczywistych pomiarów.

Istotną zaletą wykorzystania programów komputerowych w modelowaniu procesów utleniania i degradacji jest skrócenia czasu oraz ograniczenie kosztów projektowania nowoczesnych materiałów żaroodpornych.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Ćwiczenie doświadczałne

W ramach ćwiczenia należy przeprowadzić test cyklicznego utleniania wskazanych przez prowadzącego ćwiczenia trzech materiałów. W temperaturze 850°C, Jeden pełny cykl składa się z okresu wygrzewania materiałów w wysokiej temperaturze (5 min.) i następującego po nim schłodzenia do temperatury otoczenia (2 min.) i ważenia. Następnie cykl się powtarza.

Trzy próbki wybranych wcześniej metali należy oczyścić papierem ściernym do uzyskania metalicznego połysku, zmierzyć ich powierzchnię i zważyć na wadze analitycznej. Następnie należy je przemyć dokładnie pod bieżącą wodą i odtłuścić w rozpuszczalniku organicznym (np. alkohol etylowy). Tak przygotowane próbki umieścić na haczykach łódki kwarcowej i umieścić w odpowiednim miejscu w rurze reakcyjnej (50 cm od wlotu rury). Ustawić odpowiednią temperaturę oraz czasy trwania cykli grzania i studzenia. Każdorazowo po skończonym cyklu grzania wysunąć łódkę kwarcową na koniec rury reakcyjnej, odczekać do ostygnięcia a następnie zważyć każdą próbkę na wadze analitycznej. Powtórnie umieścić łódkę z próbkami wewnątrz rury reakcyjnej i powtórzyć utlenianie. **Przy wyciąganiu próbek do ważenia zachować szczególną ostrożność ze względu na możliwość kontaktu z elementami rozgrzanymi do wysokiej temperatury oraz unikać zbliżania**

próbek do oczu gdyż, w wyniku odpryskiwania zgorzeliny tlenkowej może dojść do uszkodzenia oczu (konieczne okulary ochronne).

Opracowanie wyników

Otrzymane wyniki należy przedstawić na wykresie zbiorczym, ilustrującym zmiany masy poszczególnych próbek odniesionych do ich jednostkowych powierzchni w funkcji liczby cykli utleniania. Na podstawie wykresu określić, który z materiałów posiada najlepszą i najgorszą żaroodporność. Przedstawić obserwacje i wnioski co do powstawania zgorzeliny tlenkowej na różnych materiałach poddanych utlenianiu cyklicznemu. O ile będzie to możliwe oszacować granicę żaroodporności badanych materiałów.

Ćwiczenie symulacyjne

Korzystając ze wspomnianego we wstępie instrukcji programu, sprawdzić wpływ różnych założeń eksperymentalnych na uzyskane wyniki oraz przeprowadzić dopasowanie modelu do wyników rzeczywistego eksperymentu. W celu uruchomienia programu odszukać na pulpicie katalog o nazwie „COSP for Windows 2.1”, a w tym katalogu plik WinCOSP.exe. W oknie parametrów modelu wypełnić wymagane pola wg wskazań prowadzącego zajęcia.

Sprawdzanie założeń eksperymentalnych

Rodzaj produktu korozji – Dla trzech tlenków wskazanych przez prowadzącego przeprowadzić symulację utleniania cyklicznego trwającego 200 cykli. Przedstawić wnioski wynikające z przeprowadzonych symulacji.

Długość cyklu – Dla tych samych trzech tlenków przeprowadzić symulacje przebiegu utleniania cyklicznego o różnych długościach trwania cyklu. Zakładając paraboliczny przebieg utleniania i tą samą wartość stałej K_p dla wszystkich tlenków oraz jednakową ilość cykli sprawdzić jak będzie przebiegało utlenianie z cyklami o długości 0,1; 1; 10 godzin. Dla każdego tlenku zebrać wyniki symulacji na wspólnym wykresie. Przedstawić wnioski.

Temperatura reakcji – Wpływ temperatury reakcji na przebieg procesu utleniania w programie reprezentowany jest za pośrednictwem stałej szybkości reakcji K_p (różnej w zależności od wybranego modelu tworzenia tlenku). Zakładając paraboliczny przebieg reakcji tworzenia zgorzeliny i zmieniając wartość K_p (w granicach 10^{-3} do 10^{-4}) przeprowadzić symulacje dla trzech wybranych wcześniej tlenków utlenianych przez 100 cykli. Dla każdej wartości K_p przeprowadzić dodatkową symulację z parametrem $Q_0=0$ (reprezentuje sytuację, kiedy nie występuje odpryskiwanie zgorzeliny). Wyniki symulacji przedstawić na odpowiednich wykresach, podać wnioski.

Dopasowanie modelu

Dla podanych przez prowadzącego ćwiczenia wyników rzeczywistego eksperymentu przeprowadzić dopasowanie krzywej modelowej oraz odczytać opisujące tę krzywą parametry. Wczytać dane pomiarowe do programu. Wykorzystując wszystkie dostępne opcje modelowania (tab. 1. i 2.) dopasować krzywą do danych eksperymentalnych. Do jednego zestawu danych można dopasować kilka krzywych modelowych. Przedstawić wnioski.

W sprawozdaniu należy umieścić:

1. Cel ćwiczenia
2. Schemat i krótki opis aparatury do utleniania cyklicznego
3. Wykresy, tabele, przykłady obliczeń (zależnie od sposobu przeprowadzenia ćwiczenia)
4. Wnioski

Zagadnienia do opracowania

1. Metody badań szybkości korozji w warunkach izotermicznych
2. Żaroodporność i żarowytrzymałość materiałów konstrukcyjnych
3. Czynniki wpływające na poprawę żaroodporności materiałów w warunkach cyklicznych zmian temperatur
4. Metody testowania żaroodporności w warunkach szoków termicznych

Literatura

S. Mrowec, Kinetyka i mechanizm utleniania metali, Katowice 1982.

S. Mrowec, Teoria dyfuzji w stanie stałym, PWN, Warszawa, 1989.

S. Mrowec, T. Werber, Nowoczesne materiały żaroodporne, Warszawa, 1982.

COSP for Windows – Help File

COSP for Windows – Strategies for Rapid Analyses of Cyclic-Oxidation Behavior, J.L. Smialek and J.V. Auping, Oxidation of Metals, Vol. 57, Nos. 5/6, 2002

COSP: A Computer Model of Cyclic Oxidation, C.E. Lowell, C.A. Barrett, R.W. Palmer, J.V. Auping and H.B. Probst, Oxidation of Metals, Vol. 36, Nos. 1/2, 1991

Dodatek

Tab. 1. Parametry wejściowe programu COSP.

Stoichiometric constant	Stała stechiometryczna zdefiniowana równaniem 1 (również tab. 2.)
Growth law	Prawo opisujące wzrost tlenku: 1) paraboliczne (parabolic) 2) wykładnicze (power law) 3) logarytmiczne (logarithmic) 4) DICOSM 5) GoodSmialek
Rate constant	Stała szybkości reakcji 1) prawo paraboliczne: k_p [$\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$] 2) prawo wykładnicze: k , wykładnik „ m ” 3) prawo logarytmiczne: k , stałe „ c ” i „ m ” 4) DICOSM i GSA: k_p [$\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$], (trzeba także zdefiniować liczbę segmentów N i udział odpryskujących elementów)
Spall case possibilities	Modele odpryskiwania 1) jednorodny (uniform) 2) Monte Carlo (bimodal/rectangular), R_{spall} – liczba odpryskujących elementów
Spall constant	Stała odpryskiwania Q_0 dla kinetyki parabolicznej [cm^2/mg]
Spall exponent	Wykładnik w modelu odpryskiwania α
Number of cycles	Liczba cykli w eksperymencie N
Cycle duration	Czas trwania jednego cyklu Δt [h]

Tab. 2. Przykładowe tlenki i odpowiadające im stałe stechiometryczne.

L.p.	Tlenek	Stała stechiometryczna S_c
1.	Al_2O_3	2,1243
2.	Cr_2O_3	3,1666
3.	SiO_2	1,8777
4.	NiO	4,6685
5.	Fe_2O_3	3,3270
6.	Fe_3O_4	3,6178
7.	NiAl_2O_4	2,7603

Stała stechiometryczna zdefiniowana jest jako:

$$S_c = \frac{\text{masa tlenku}}{\text{masa } O_2 \text{ w tlenku}} \quad (1)$$