

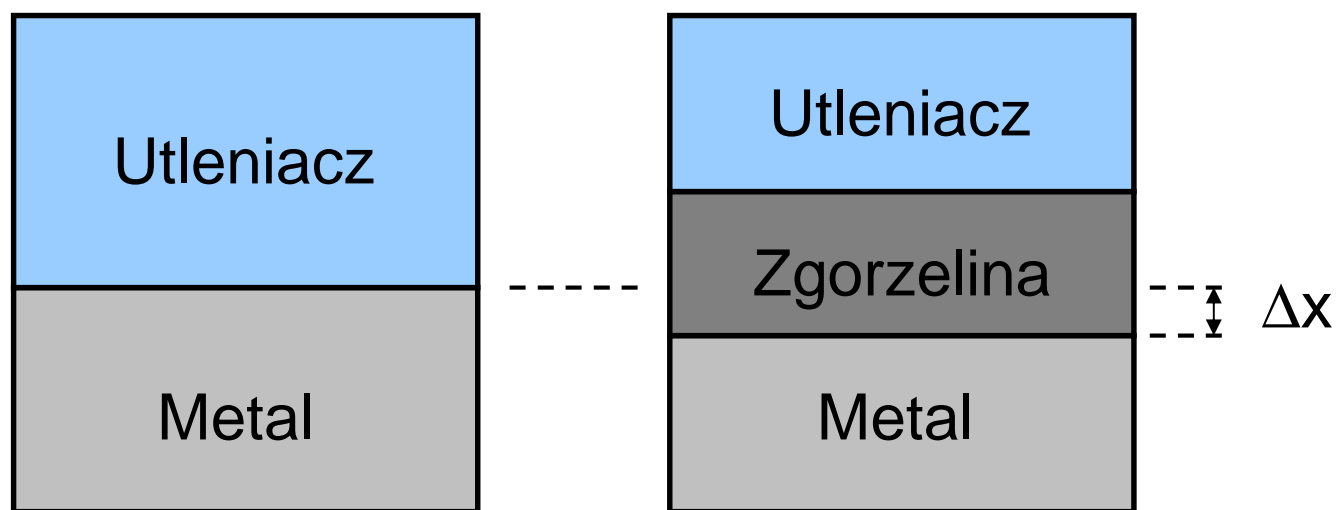
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY

METODYKA BADAŃ KINETYKI UTLENIANIA METALI

<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>

Schemat procesu utleniania



Miarą szybkości korozji metalu jest ubytek jego grubości, Δx , odniesiony do czasu trwania procesu korozji.

Przebieg korozji w zależności od temperatury

- warunki izotermiczne ($T = \text{const}$)
- warunki cykliczne (T zmienne)

Metody pomiaru szybkości procesu korozji przebiegającego w warunkach izotermicznych

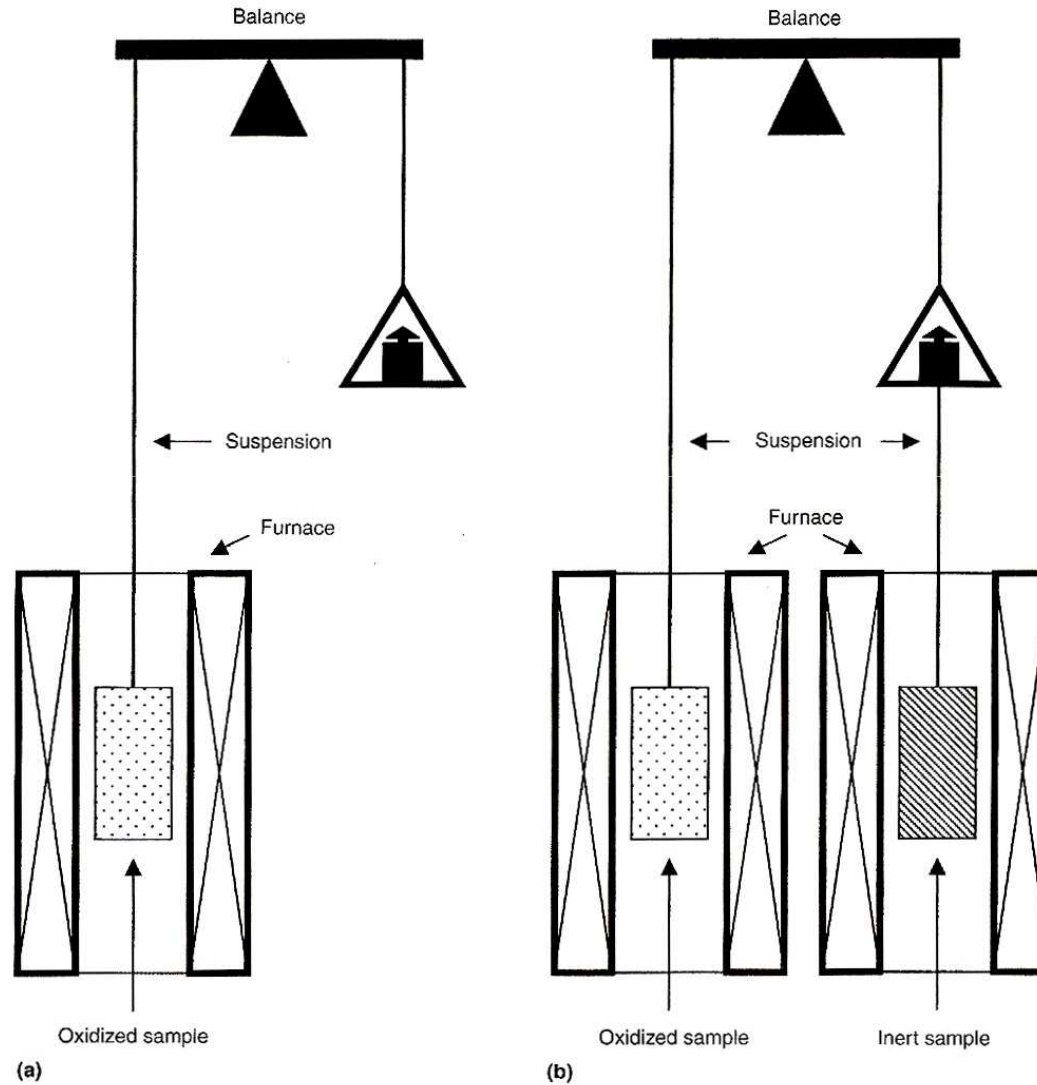
- **Metoda grawimetryczna**
- Metoda wolumetryczna
- Metoda manometryczna
- Metody optyczne
- Metoda pastylkowa
- Metoda redukcji katodowej
- Metoda elektrochemiczna
- Metoda pomiaru szybkości korozji metali w parze wodnej

Metoda grawimetryczna

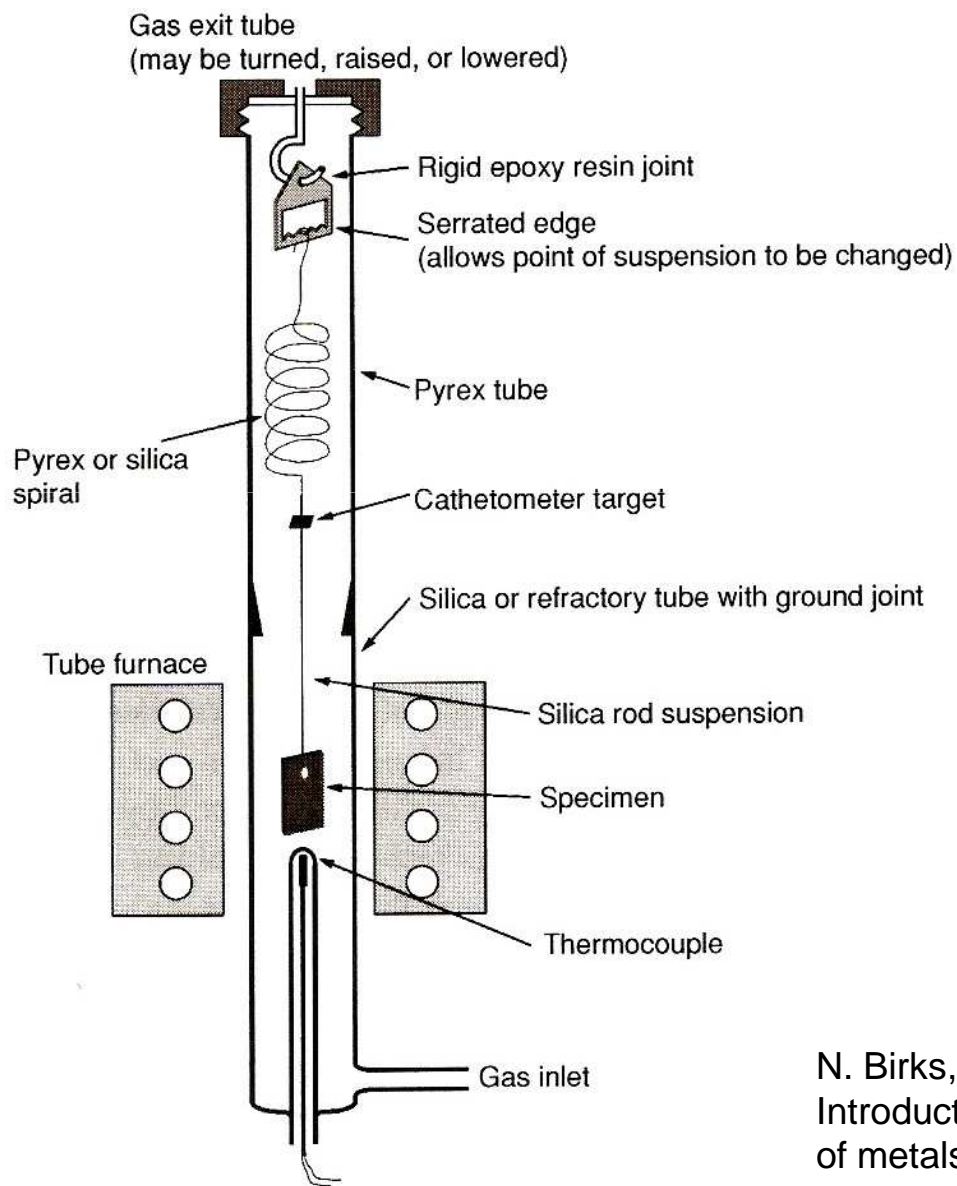
- Określenie przyrostu masy utlenianej próbki: $\text{Me}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{X}_2 \Leftrightarrow \text{MeX}_{(s)}$
- Określenie ubytku masy metalu: $\text{Me}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{X}_2 \Leftrightarrow \text{MeX}_{(g)}$

Jeśli produkt utleniania nie sublimuje, to jego zmiana masy związana jest z ilością wiązanego lub uwalnianego utleniacza.

Schemat aparatury termograwimetrycznej bez (a) i z kompensacją wyporu hydrostatycznego (b)

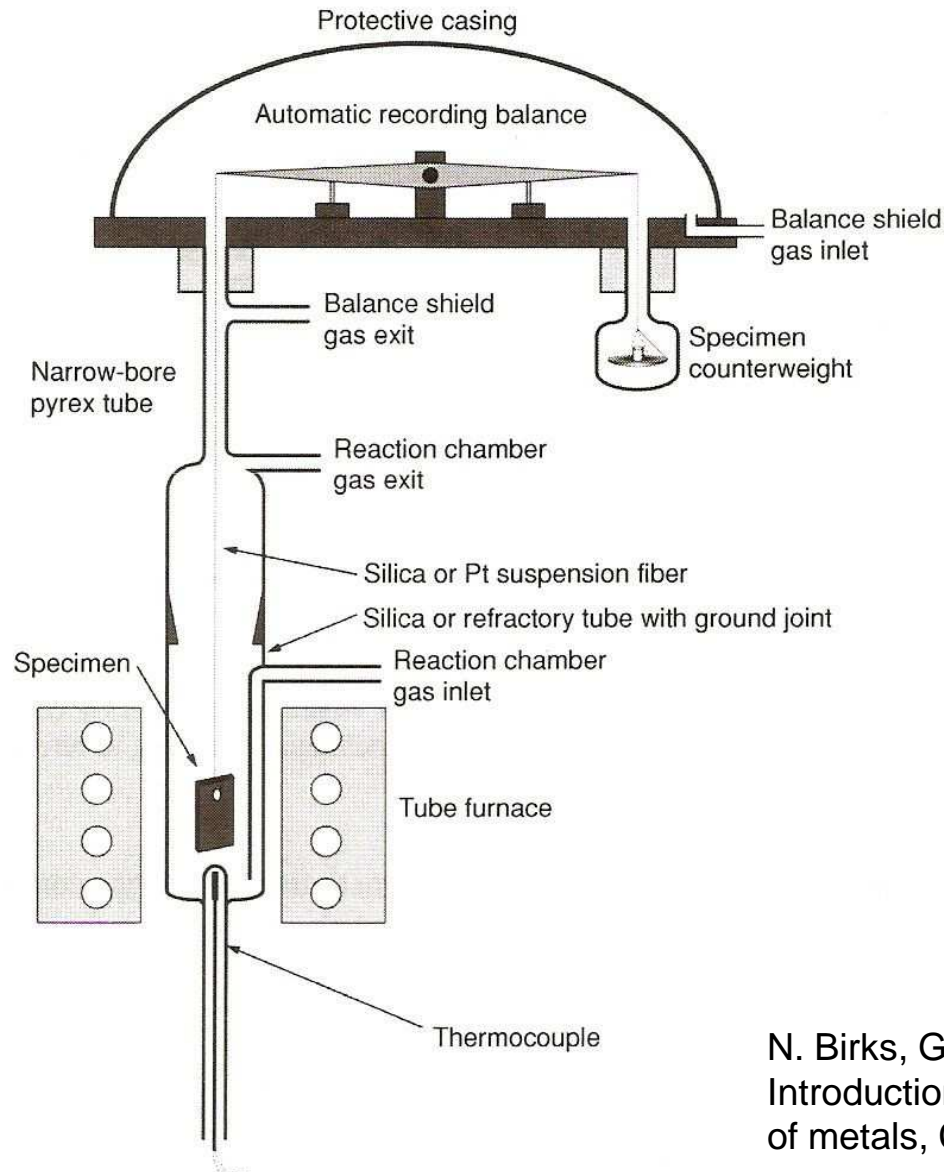


Schemat aparatury termograwimetrycznej wyposażonej w spiralę z kwarcu/pyrexu/stopu)



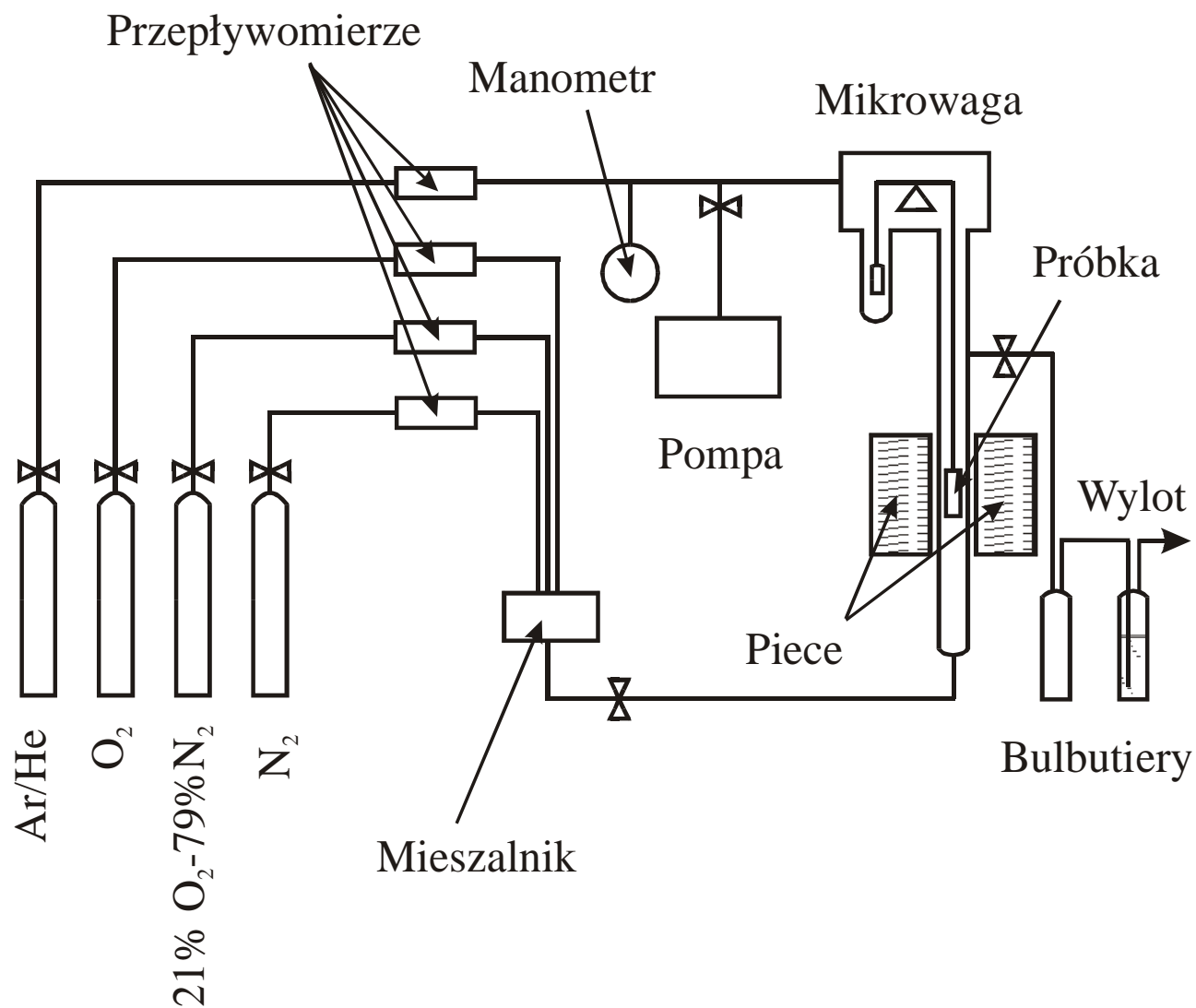
N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit,
Introduction to the high temperature oxidation
of metals, Cambridge, University Press, 2009

Schemat aparatury termogravimetrycznej wyposażonej w automatyczną mikrowagę



N. Birks, G.H. Meier and F.S Pettit,
Introduction to the high temperature oxidation
of metals, Cambridge, University Press, 2009

Schemat stanowiska termogravimetrycznego do badań kinetyki utleniania

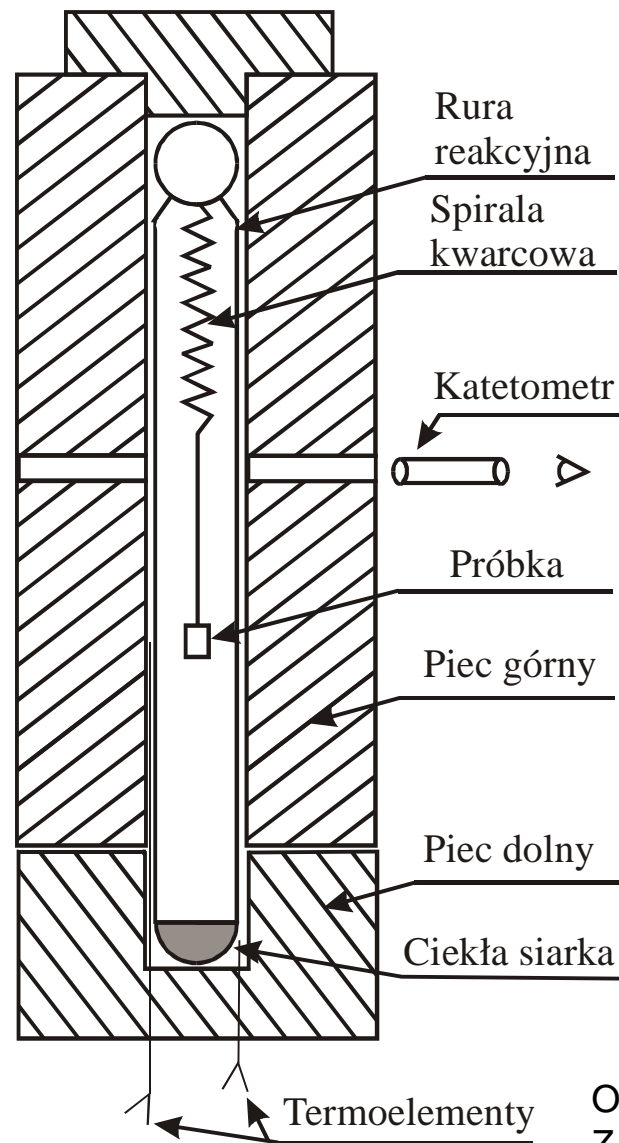


Charakterystyka problemów związanych z badaniami w atmosferze par siarki

Siarka jest ciałem stałym w warunkach normalnych, a jej pary w podwyższonych i wysokich temperaturach są niezwykle agresywne, nawet w ilościach śladowych atakując wszystkie metale. Standartowe, automatyczne urządzenia mikrotermograwimetryczne, stosowane do badania procesów utleniania metali i odstępstw od stechiometrii w tlenkach nie mogły znaleźć zastosowania w atmosferach zawierających siarkę, gdyż przestrzeń reakcyjna i pozostałe części aparatury do siarkowania, muszą być utrzymywane w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia siarki, aby uniemożliwić skraplanie się jej par na chłodniejszych częściach aparatury. Rozwiązaniem tego problemu było zastosowanie spirali kwarcowej spełniającej rolę termowagi. Konstruowane od około 70 lat aparatury cechowały się istotnymi wadami:

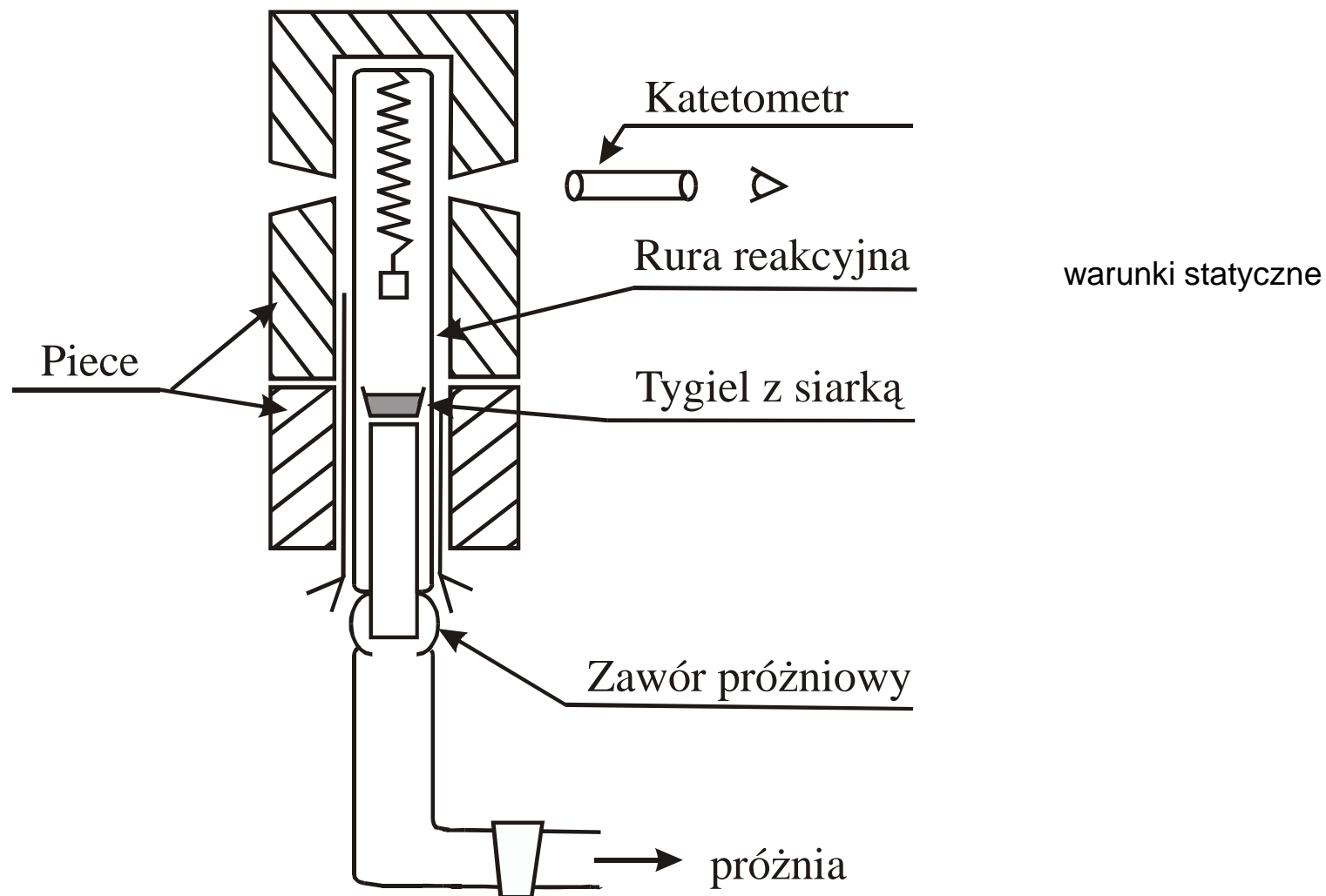
- użycie w roli termowagi spirali kwarcowej, która z zasady nie charakteryzuje się wystarczająco dużą czułością do rejestracji bardzo małych zmian masy badanych materiałów (2×10^{-5} g),
- brak możliwości prowadzenia długotrwałych pomiarów i/lub dokonywania raptownych zmian prężności par siarki, które to zmiany są wymagane w przypadku badań własności transportowych siarczków
- brak możliwości dokładnego określenia prężności par siarki w przestrzeni reakcyjnej,
- kłopotliwy proces przygotowawczy poprzedzający każdorazowy pomiar, polegający na cięciu i spawaniu rury kwarcowej.

Schemat aparatury termogravimetrycznej do badań kinetyki siarkowania metali w parach siarki

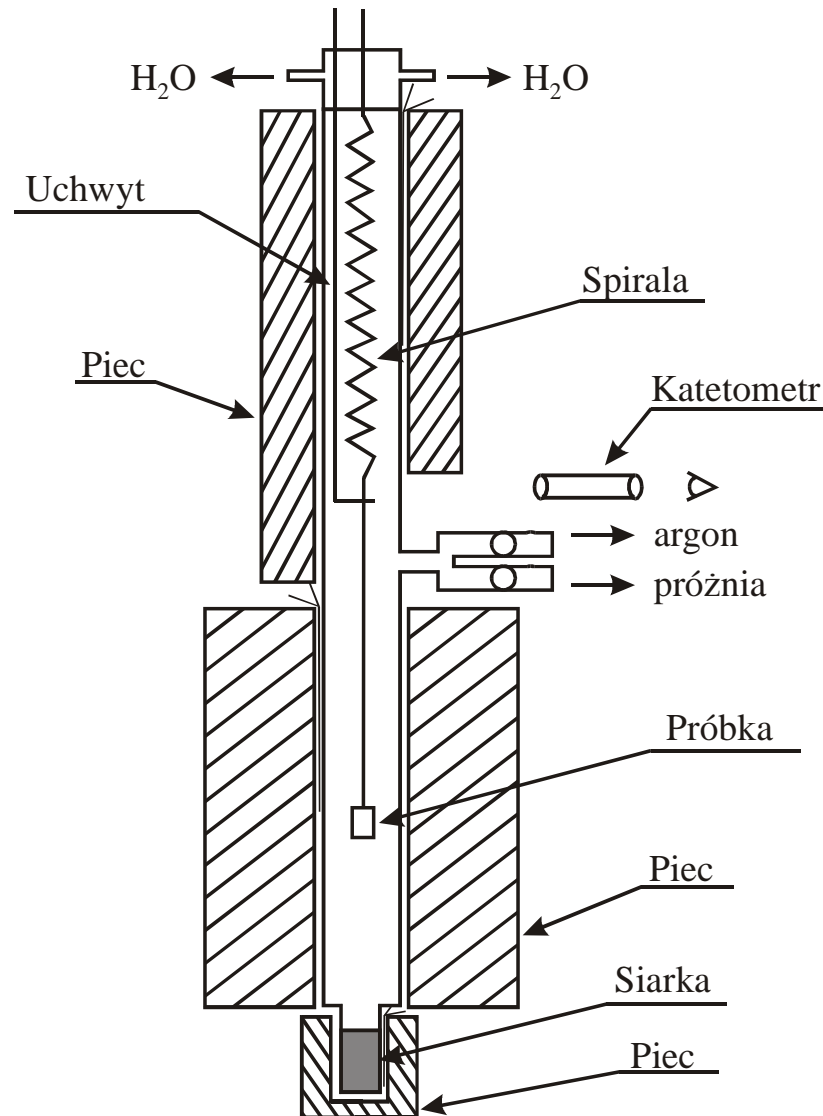


warunki statyczne

Schemat aparatury termograwimetrycznej do badań kinetyki siarkowania metali w parach siarki

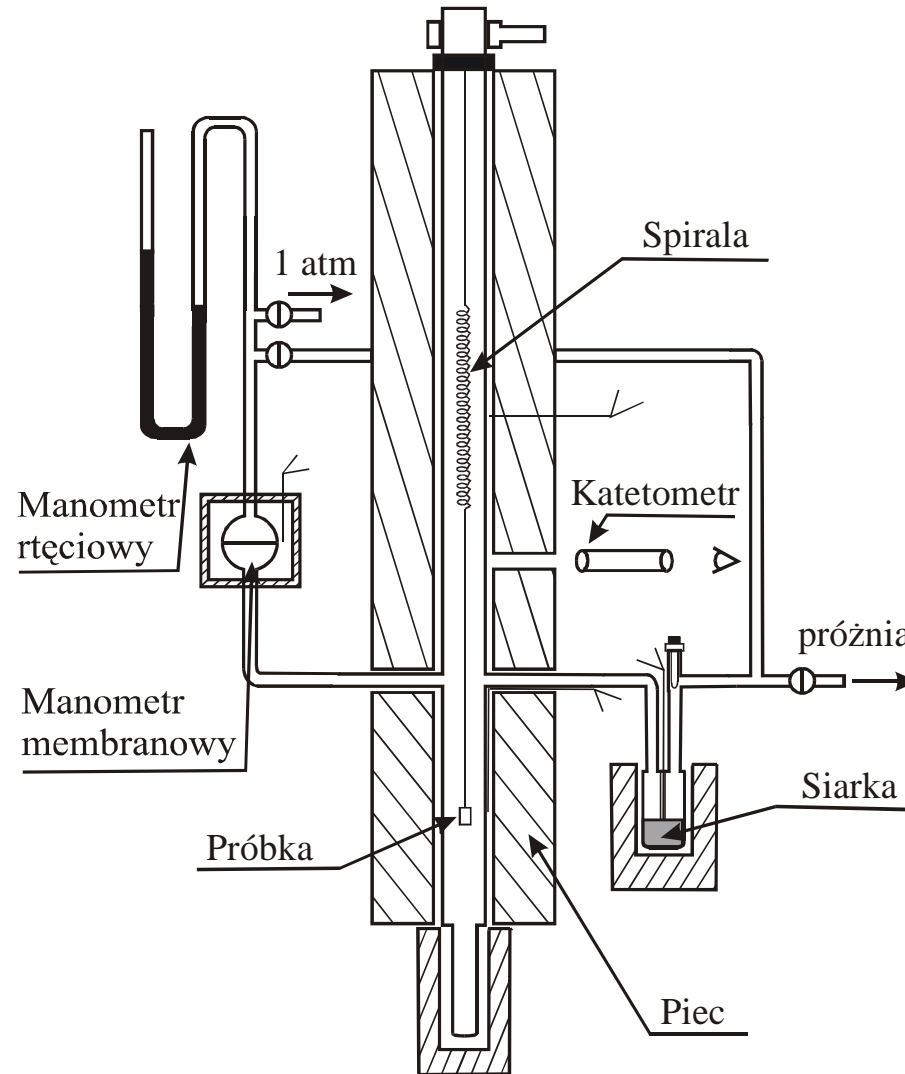


Schemat aparatury termogravimetrycznej do badań kinetyki siarkowania metali w parach siarki



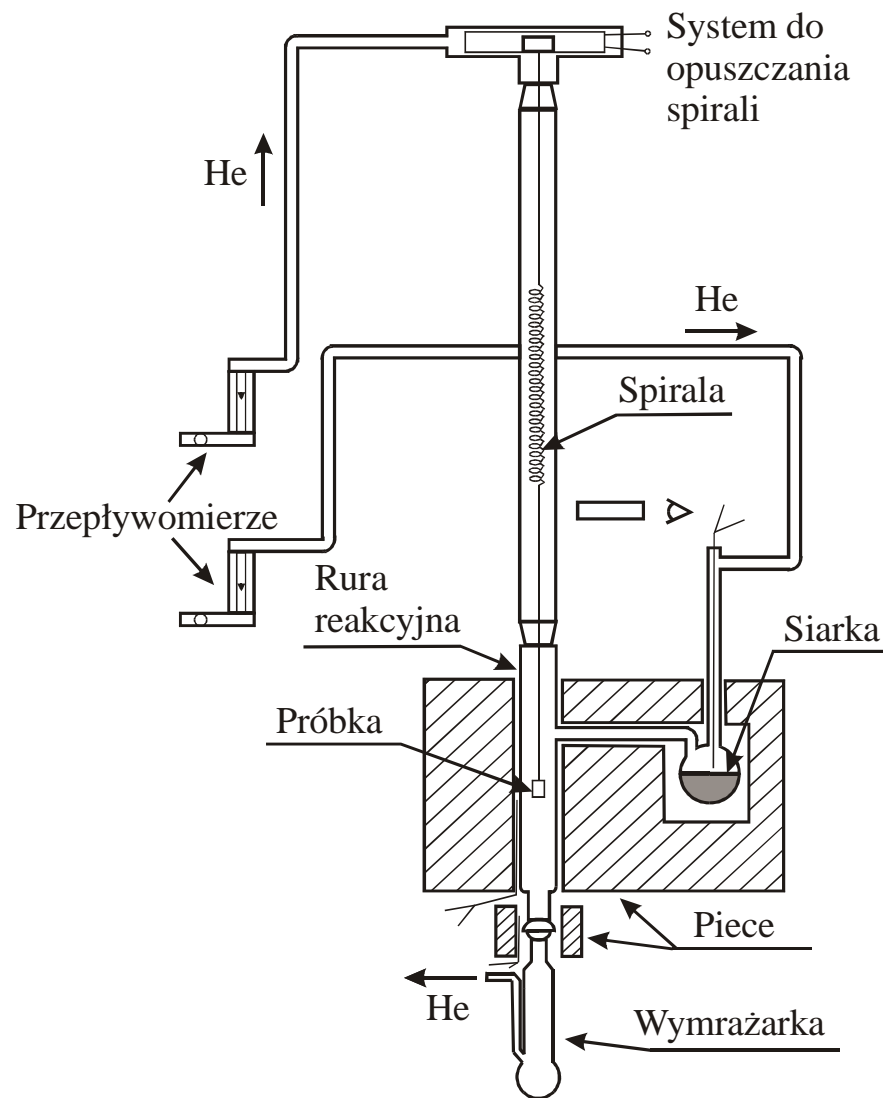
warunki statyczne

Schemat aparatury termograwimetrycznej do badań kinetyki siarkowania metali w parach siarki

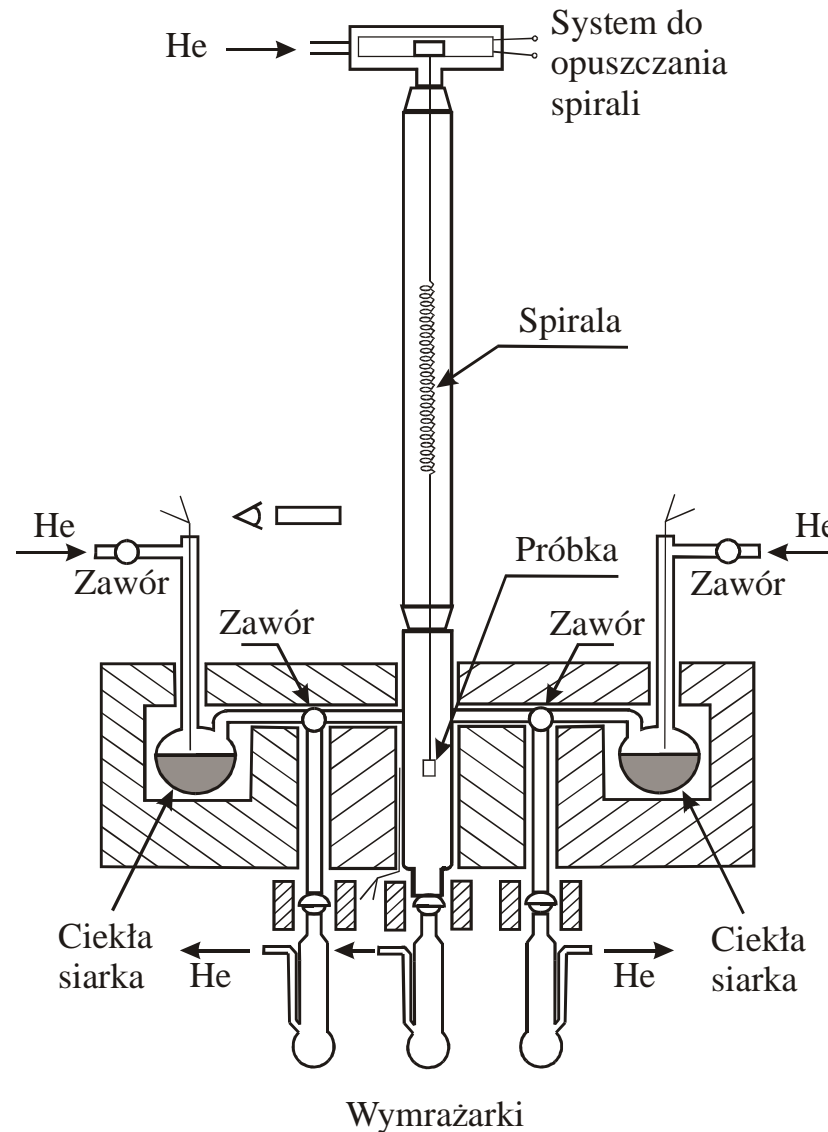


warunki statyczne

Schemat aparatury termograwimetrycznej do badań kinetyki siarkowania metali w parach siarki



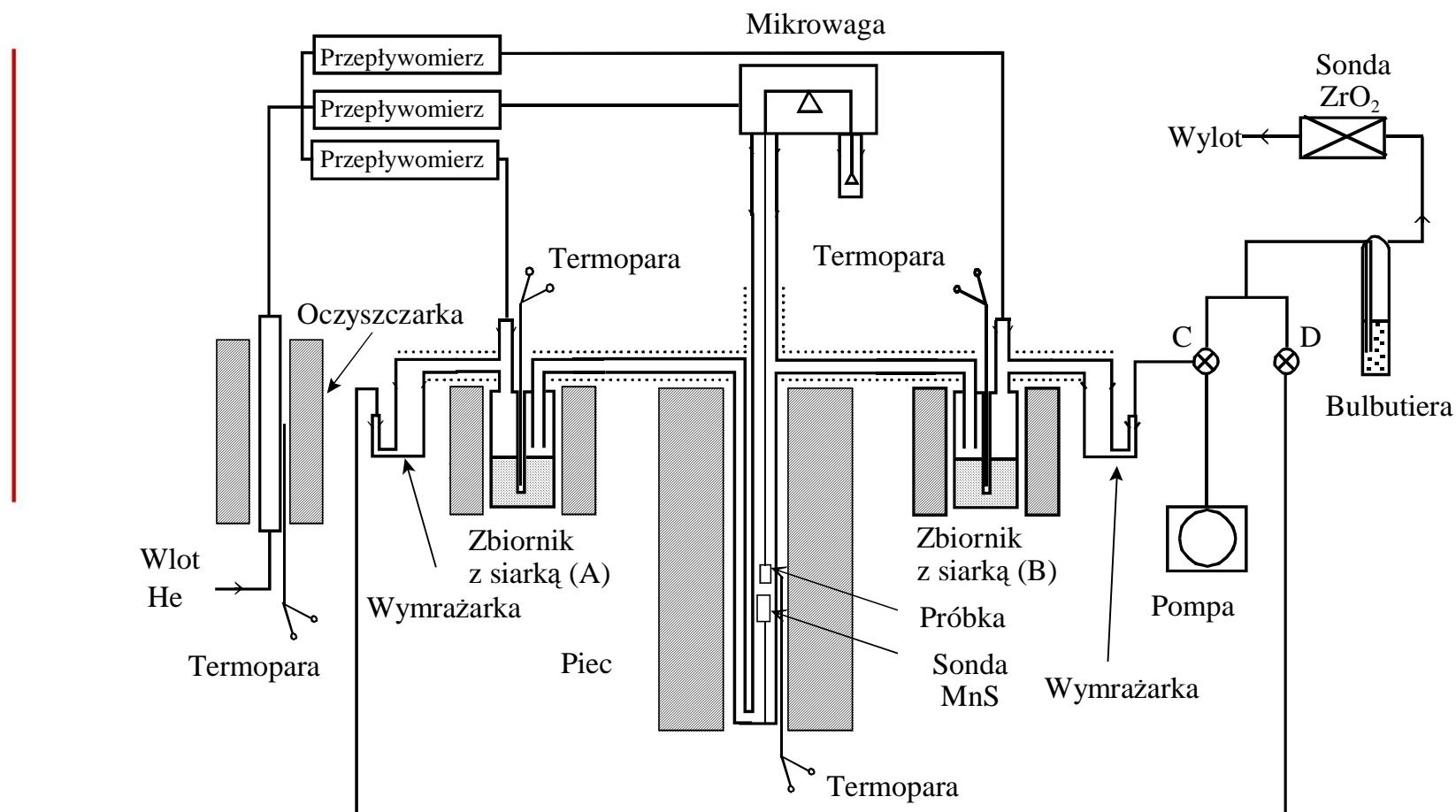
Schemat aparatury termogravimetrycznej do badań kinetyki siarkowania metali w parach siarki



warunki dynamiczne

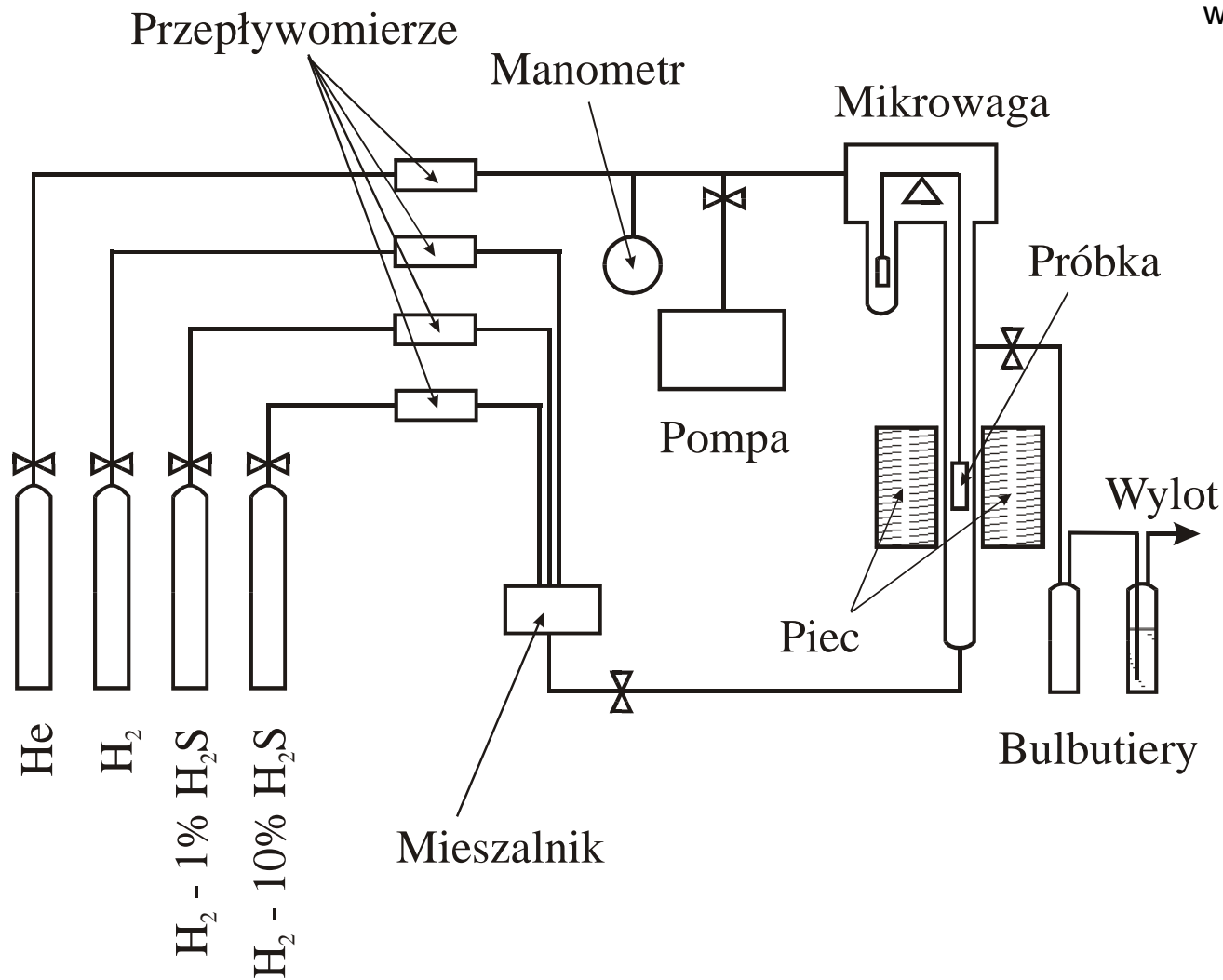
Schemat aparatury termogravimetrycznej do badań kinetyki siarkowania metali w parach siarki

warunki dynamiczne



Schemat aparatury termograwimetrycznej do badań kinetyki siarkowania metali w atmosferze H_2 - H_2S

warunki dynamiczne

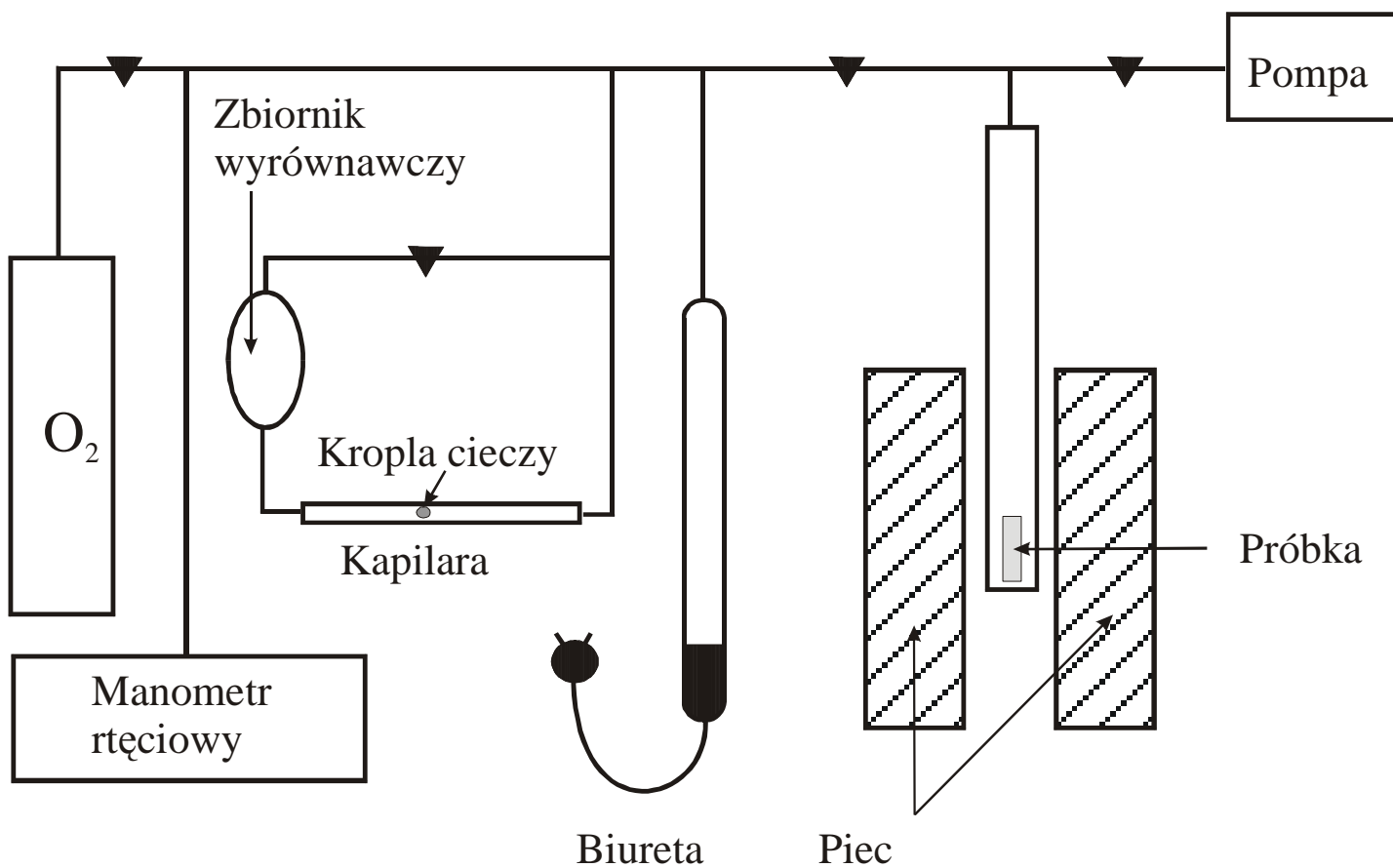


Wybrane cechy nowoczesnych aparatur mikrotermogravimetrycznych

- wysoka czułość mikrowagi: 0,1 μg
- maksymalna masa próbki: 5 g
- zakres pomiaru zmian masy: 1 g
- automatyczny pomiar i rejestracja zmian masy próbki
- możliwość prowadzenia długotrwałych pomiarów
- możliwość dokonywania gwałtownych zmian ciśnienia utleniacza w strefie reakcyjnej
- możliwość prowadzenia badań w atmosferach agresywnych o różnorodnym składzie

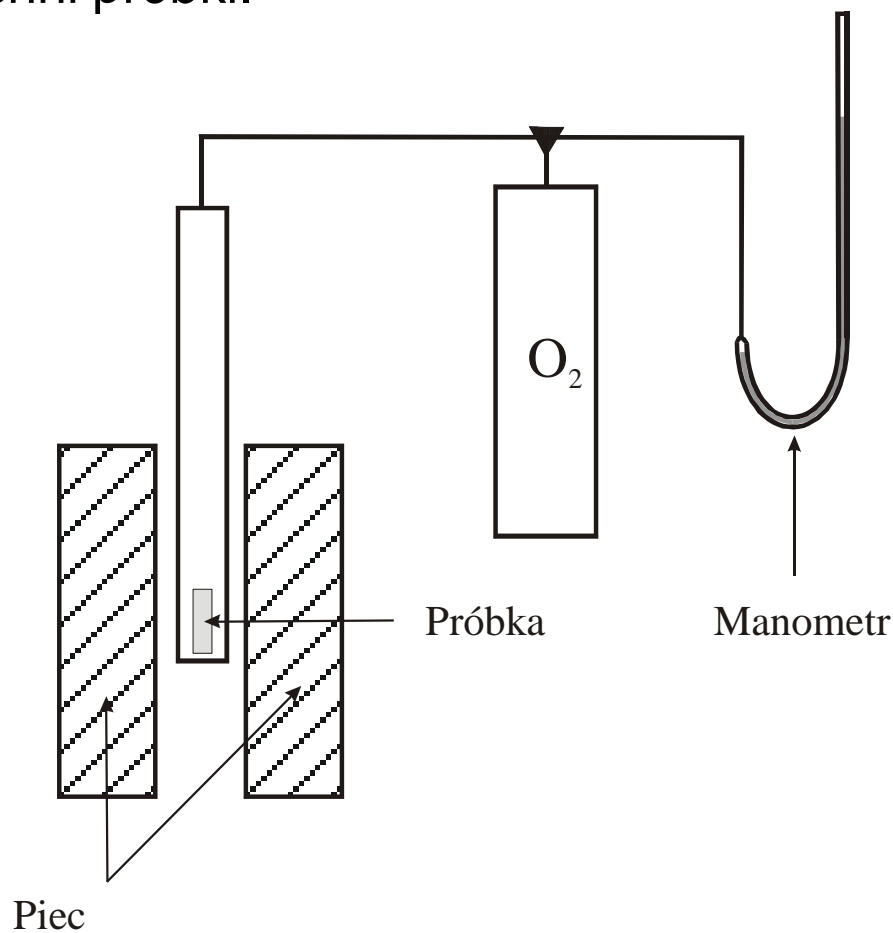
Metoda wolumetryczna

Metoda polega na pomiarze objętości gazowego utleniacza, wiązanego przez próbkę.



Metoda manometryczna

Metoda polega na pomiarze zmian ciśnienia gazu w przestrzeni reakcyjnej aparatury, wywołanych wiązaniem utleniacza na powierzchni próbki.



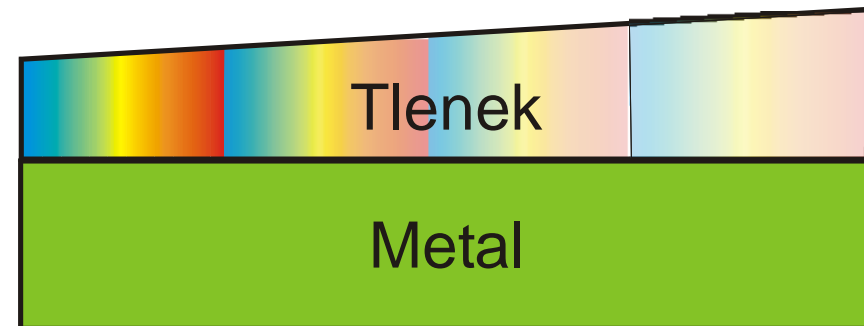
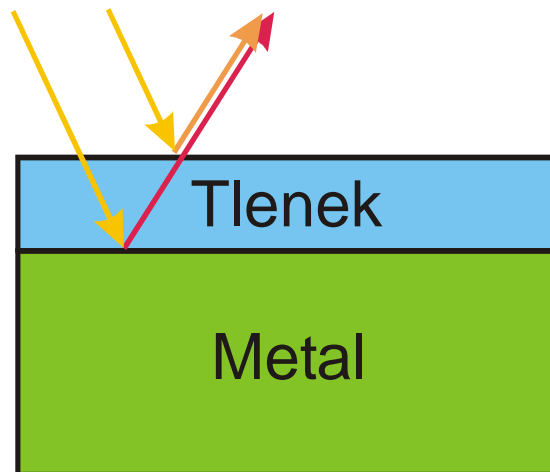
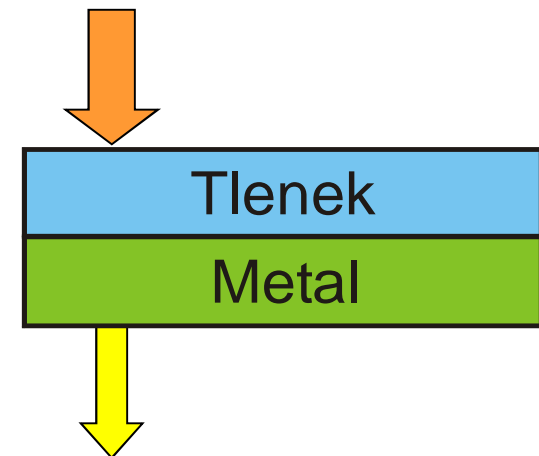


AGH

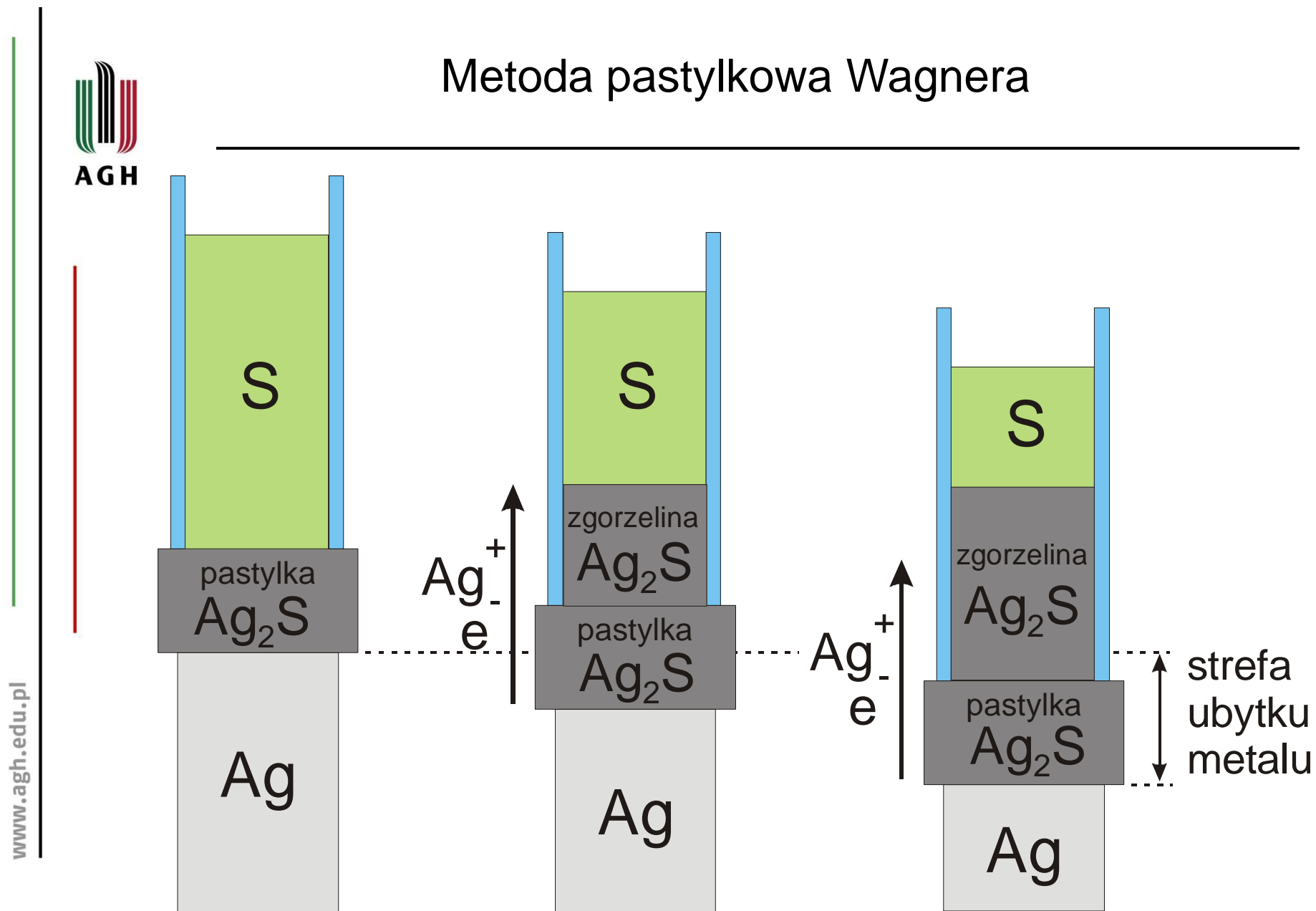
Metody optyczne

Metody optyczne stosowane są w badaniach kinetyki powstawania cienkich warstw nalotowych na metalach. Polegają one na badaniu:

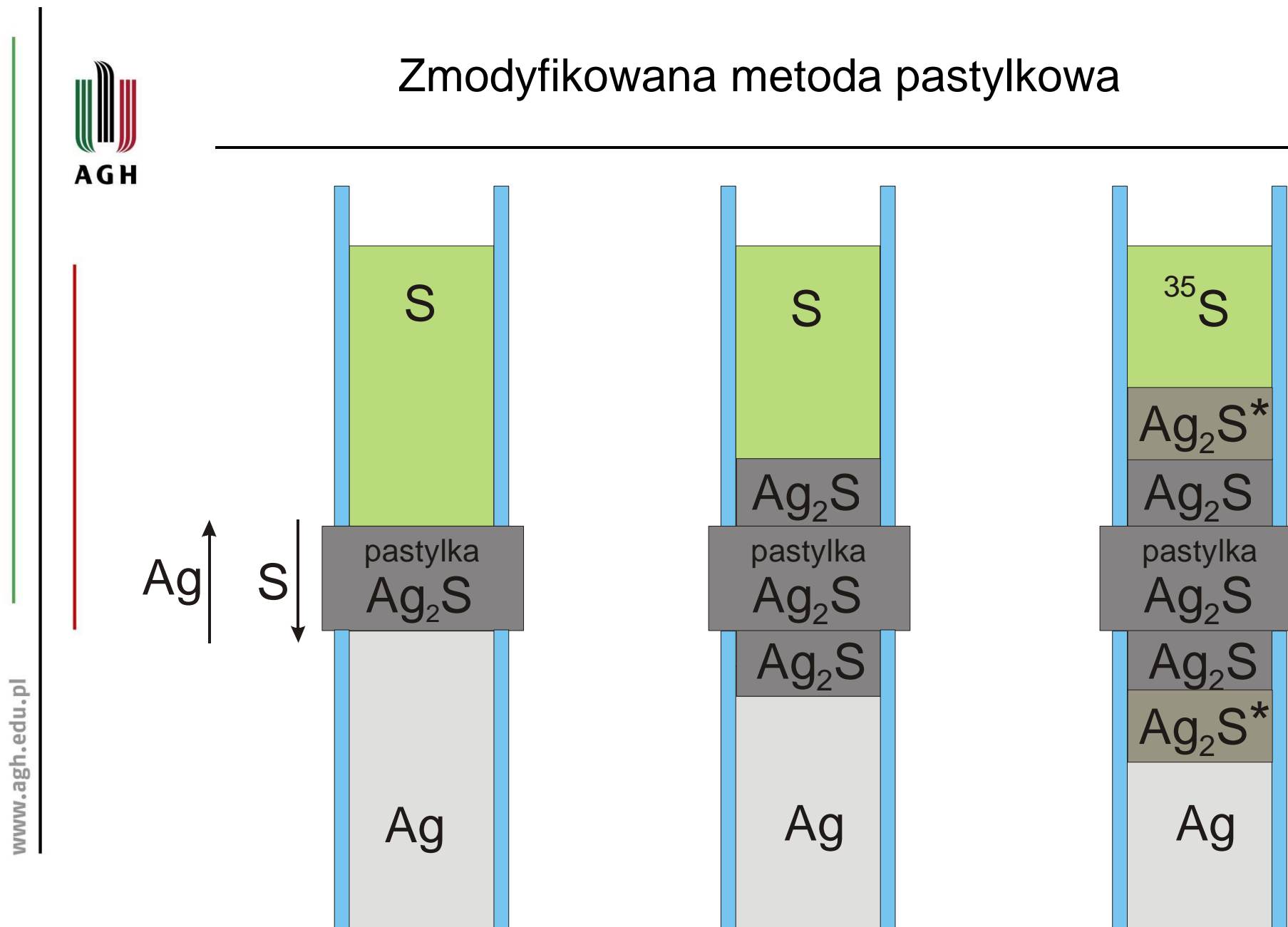
- zmian stopnia absorpcji promieniowania przechodzącego przez cienką próbkę (kilka nm) utlenianego metalu.
- barw interferencyjnych światła odbitego od próbki utlenianego metalu.



Metoda pastylkowa Wagnera

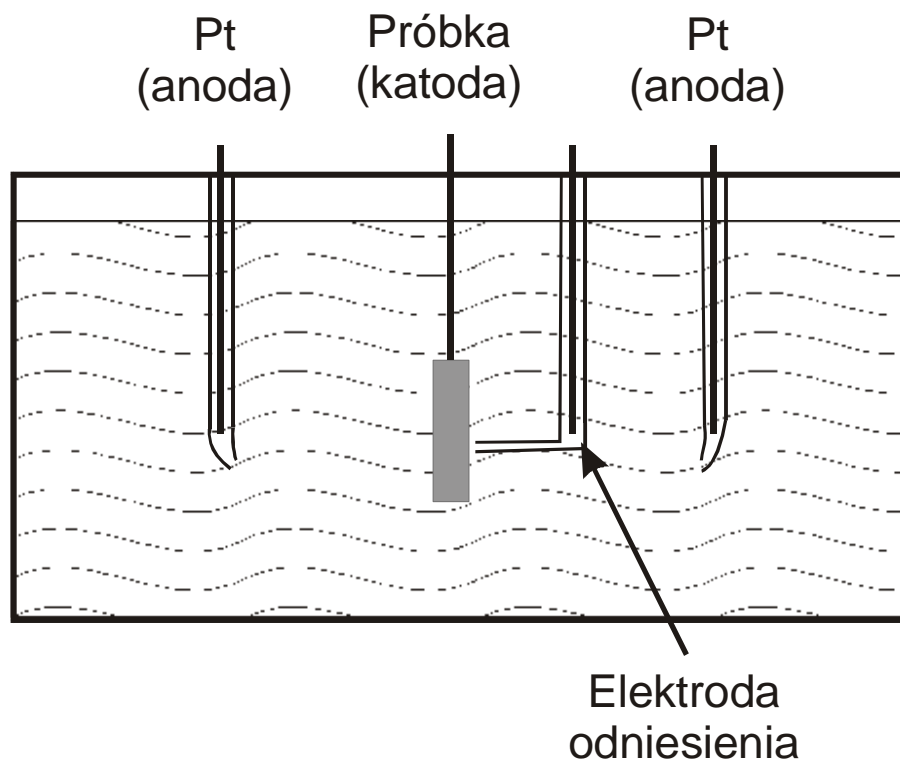


Zmodyfikowana metoda pastylkowa



Metoda redukcji katodowej

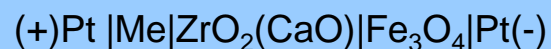
Metoda polega na pomiarze ilości ładunku elektrycznego, powstającego podczas redukcji katodowej produktu reakcji tworzącego zgorzelinę. Ładunek ten jest proporcjonalny do masy zgorzeliny, a w przypadku zgorzelin zwartych – również do ich grubości.



Metoda elektrochemiczna

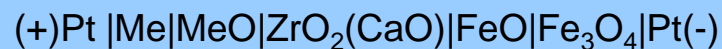
Metoda polega na anodowym utlenianiu danego metalu w układzie umożliwiającym zachodzenie elektrolizy w fazie stałej. Katodę stanowi tlenek metalu, ulegający redukcji w czasie przebiegu reakcji.

Temperatura pokojowa



Atmosfera obojętna

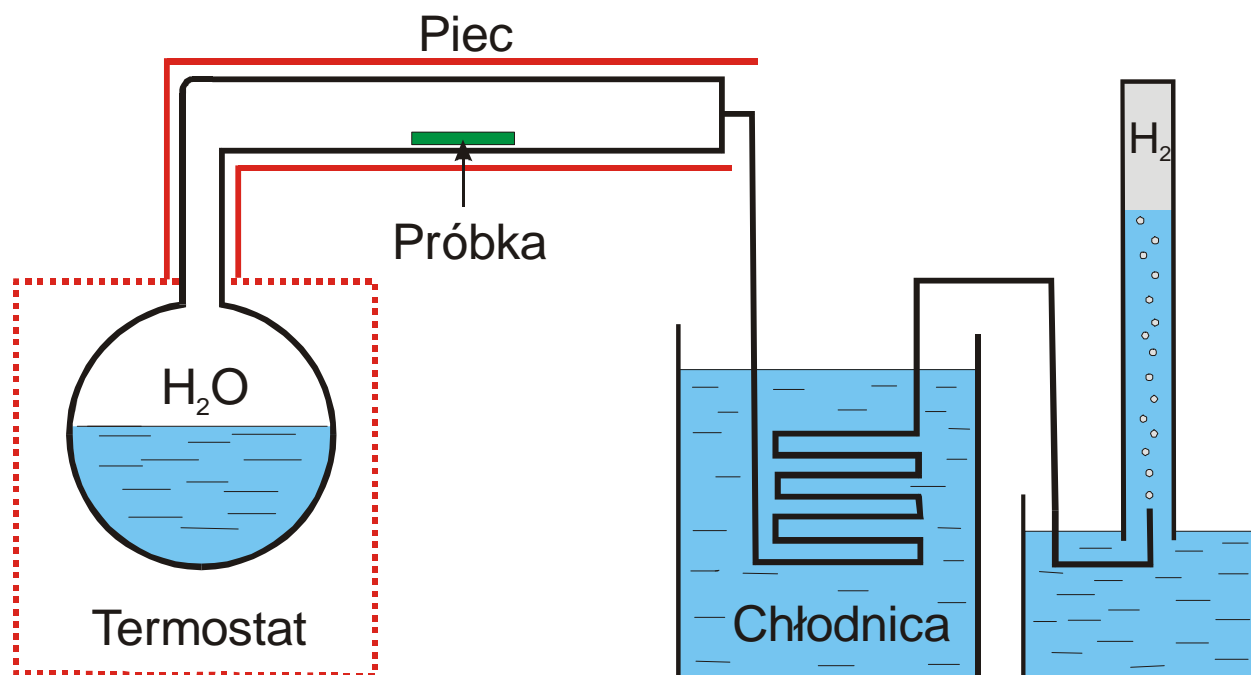
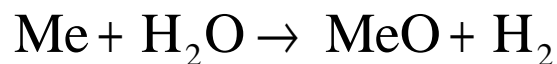
Temperatura reakcji



Atmosfera obojętna

Metoda pomiaru szybkości korozji metali w parze wodnej

Metoda polega na określeniu szybkości procesu utleniania danego metalu w parze wodnej, w oparciu o pomiar objętości wydzielającego się wodoru podczas zachodzenia reakcji:



Kinetyczne prawa utleniania metali

- Prawo liniowe
- Prawo paraboliczne
- Prawo kubiczne
- Prawo wykładnicze
- Prawo logarytmiczne
- Prawo odwrotnie logarytmiczne

Kinetyczne prawa utleniania metali

PRAWO KINETYCZNE	NAJWOLNIEJSZY PROCES CZĄSTKOWY
Liniowe	Adsorpcja utleniacza na czystej powierzchni metalu; reakcje na granicach faz
Paraboliczne	Dyfuzyjny transport jonów i elektronów w warstwie zgorzeliny
Kubiczne	Dyfuzyjny transport jonów i elektronów w warstwie zgorzeliny, w obecności pola elektrycznego
Logarytmiczne	Dyfuzyjny transport elektronów, kontrolowany obecnością przestrzennego ładunku elektrycznego w warstwie zgorzeliny
Odwrotnie logarytmiczne	Dyfuzyjny transport jonów w cienkiej warstwie zgorzeliny, w obecności pola elektrycznego



AGH

Kinetyczne prawa utleniania metali – prawo liniowe

- Powstawanie lotnych produktów reakcji:

$$\frac{dx_{\text{Me}}}{dt} = k_1$$

$$x_{\text{Me}} = k_1 \cdot t + C$$

x_{Me} – ubytek grubości metalu [cm]

t – czas reakcji [s]

k_1 – liniowa stała szybkości utleniania [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [cm]

$$\frac{d\left(\frac{m}{S}\right)}{dt} = k_1$$

$$\frac{\Delta m}{S} = k_1 \cdot t + C$$

Δm – zmiana masy próbki [g]

t – czas reakcji [s]

k_1 – liniowa stała szybkości utleniania [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$]

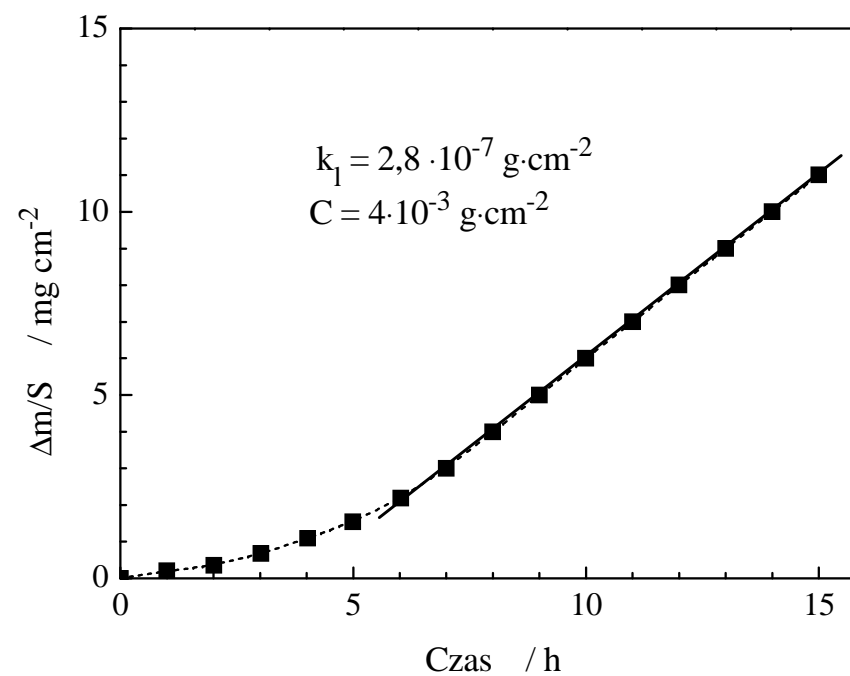
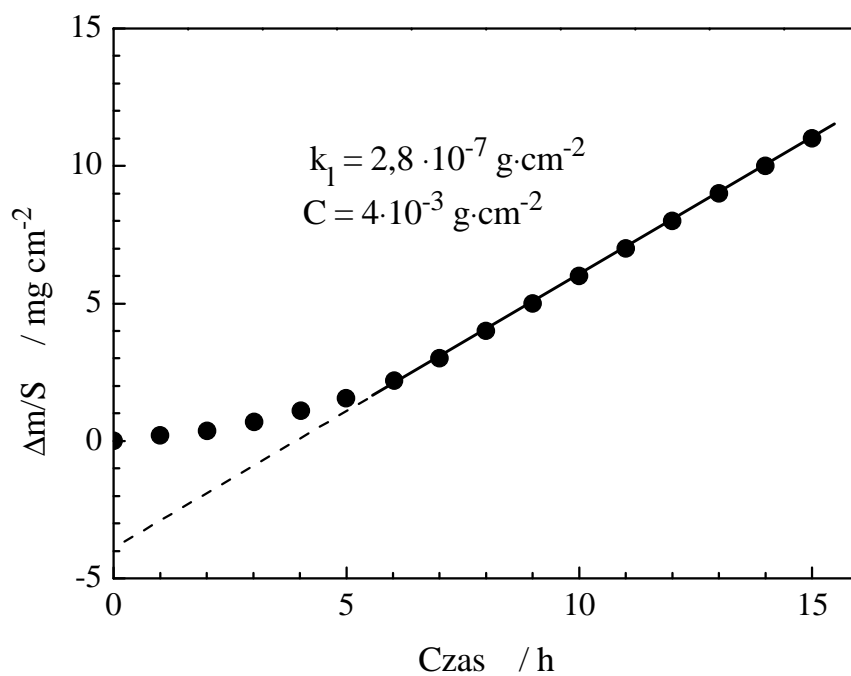
S – powierzchnia próbki [cm^2]

- Powstawanie porowatej zgorzeli
- Powstawanie zwartej zgorzeli; najwolniejszym procesem cząstkowym są reakcje na granicach faz, a nie dyfuzja w zgorzelinie (np. w przypadku gdy podaż utleniacza jest mniejsza od jego popytu)

$$\frac{d\left(\frac{m}{S}\right)}{dt} = k_1$$

$$\frac{\Delta m}{S} = k_1 \cdot t + C$$

Kinetyczne prawa utleniania metali – prawo liniowe





AGH

Kinetyczne prawa utleniania metali – prawo paraboliczne

Najwolniejszym procesem cząstkowym determinującym szybkość powstawania zgorzeli jest dyfuzyjny transport substratów przez ciągłą warstwę powstającego na powierzchni metalu produktu reakcji (zgorzeli).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_p}{x} \quad x^2 = 2k'_p \cdot t + C \quad \text{Równanie Tammann'a (1920)}$$

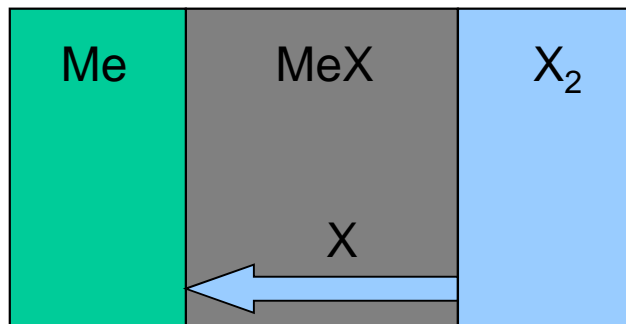
x – grubość zgorzeli [cm]

t – czas reakcji [s]

k'_p – paraboliczna stała szybkości utleniania [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [cm^2]

Model powstawania zgorzeli Tammann'a



$$j_x = \frac{dx}{dt} \cdot c_x = -D_x \frac{dc_x}{dx} = -D_x \frac{\Delta c_x}{x}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\text{const}}{x} = \frac{k'_p}{x}$$

Kinetyczne prawa utleniania metali – prawo paraboliczne

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = \frac{k_p}{\frac{\Delta m}{S}} \quad \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t + C \quad \text{Równanie Pilling'a-Bedworth'a (1923)}$$

Δm – zmiana masy próbki [g]

t – czas reakcji [s]

k_p – paraboliczna stała szybkości utleniania [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [$\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$]

S – powierzchnia próbki [cm^2]

$$\frac{\Delta m}{S} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} \rightarrow \infty$$

Prawo paraboliczne - zależność pomiędzy k_p i k'_p

$$k_p = 2 \left(\frac{M_o}{\bar{V} \cdot Z_o} \right)^2 k'_p$$

gdzie:

k_p – paraboliczna stała szybkości utleniania [$\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$]

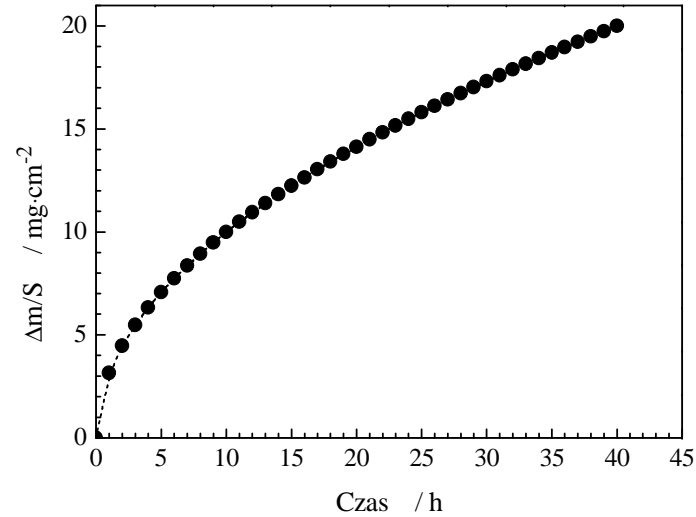
k'_p – paraboliczna stała szybkości utleniania [cm^2s^{-1}]

\bar{V} – równoważnikowa objętość związku tworzącego zgorzelinę (np. tlenu)

M_o – masa atomowa utleniacza (np. tlenu)

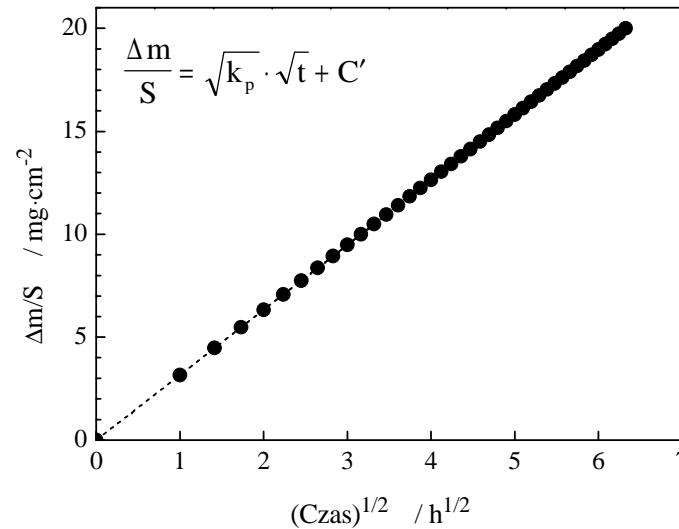
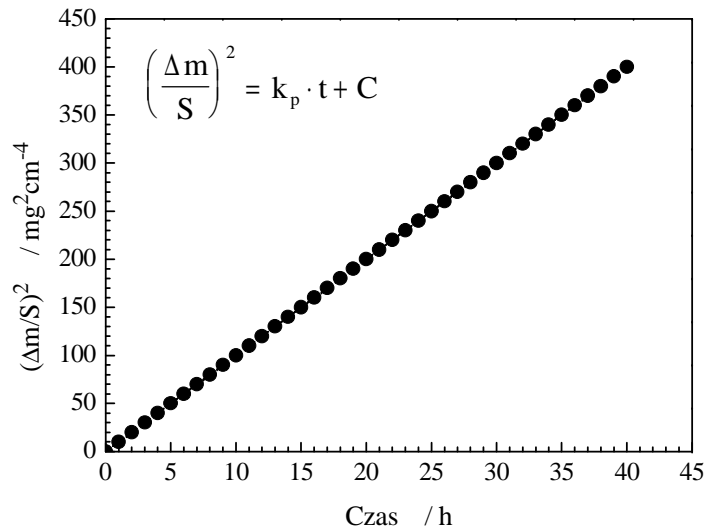
Z_o – wartościowość anionów utleniacza w zgorzelinie

Kinetyczne prawa utleniania metali – prawo paraboliczne

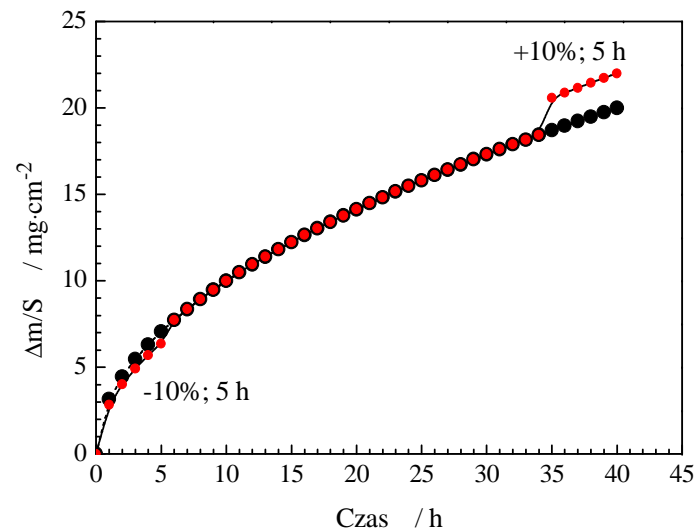


liniowy układ współrzędnych

paraboliczny układ współrzędnych

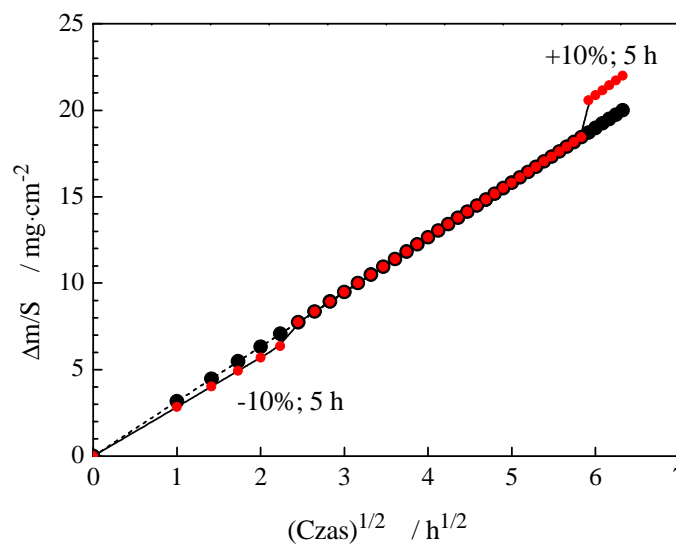
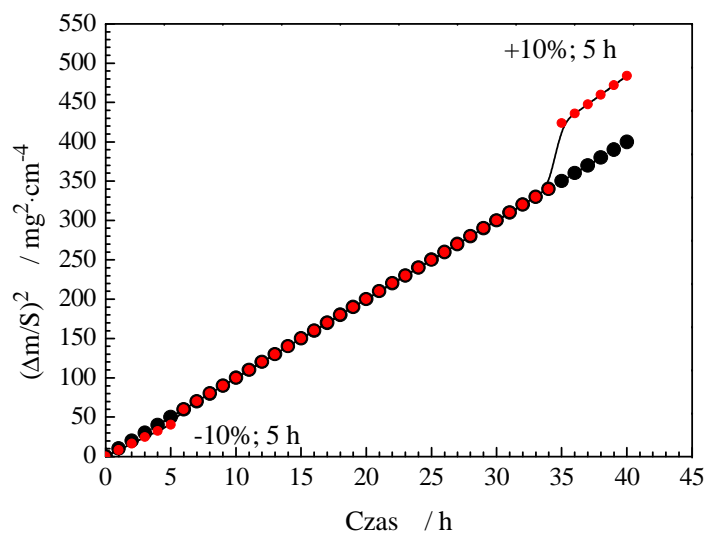


Prawo paraboliczne – odstępstwo od przebiegu idealnego



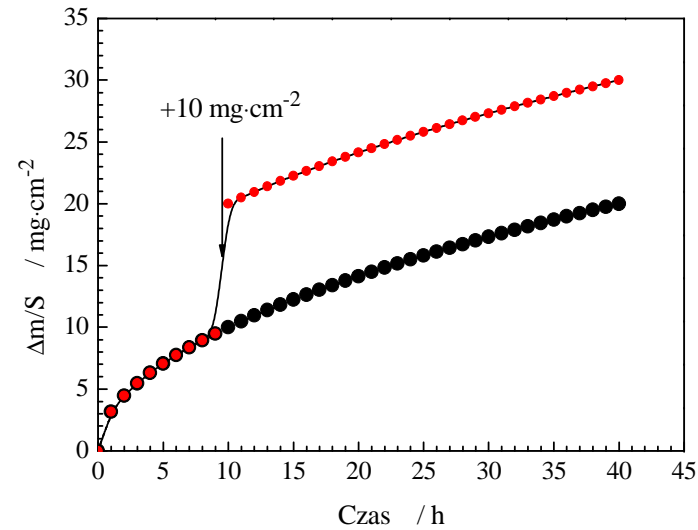
liniowy układ współrzędnych

paraboliczny układ współrzędnych



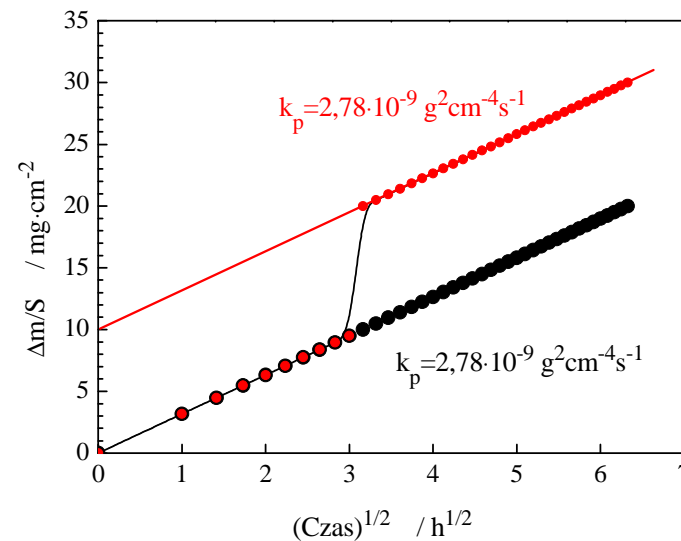
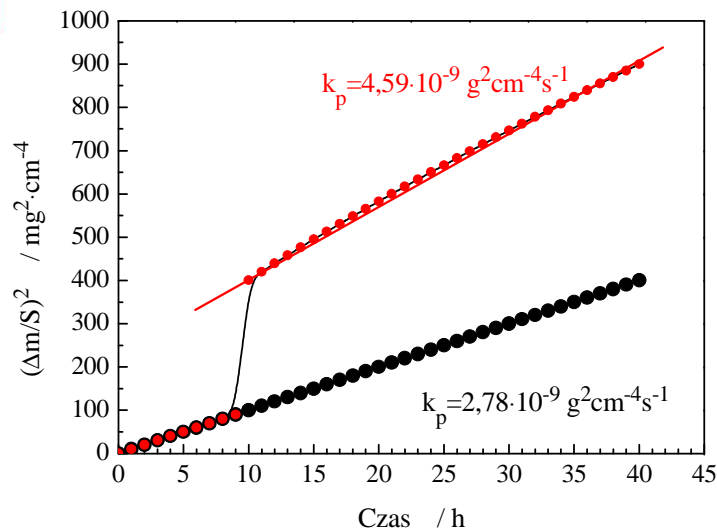
Prawo paraboliczne

– odstępstwo od przebiegu idealnego



liniowy układ współrzędnych

paraboliczny układ współrzędnych



Kinetyczne prawa utleniania metali – prawo kubiczne

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = \frac{k_c}{\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2} \qquad \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^3 = k_c \cdot t + C$$

Δm – zmiana masy próbki [g]

t – czas reakcji [s]

k_c – kubiczna stała szybkości utleniania [$\text{g}^3 \cdot \text{cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [$\text{g}^3 \cdot \text{cm}^{-6}$]

S – powierzchnia próbki [cm^2]

$$x^3 = 3k_c \cdot t + C$$

x – grubość zgorzeliny [cm]

t – czas reakcji [s]

k_c – kubiczna stała szybkości utleniania [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

C – stała całkowania [cm^3]

Kinetyczne prawa utleniania metali – prawo wykładnicze

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k_n \cdot t + C$$

Δm – zmiana masy próbki [g]

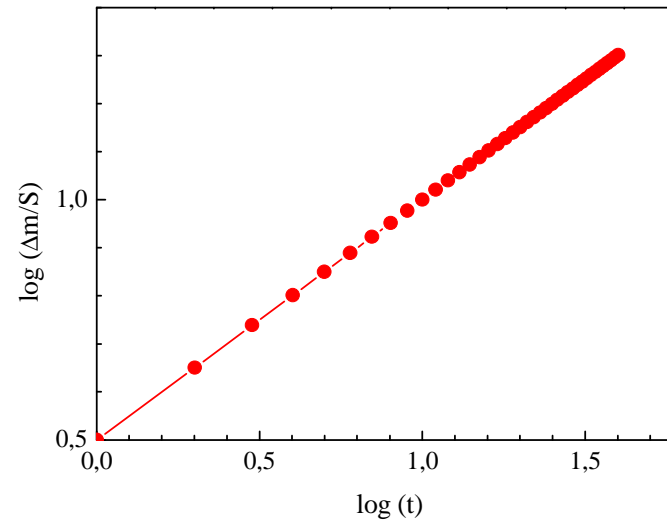
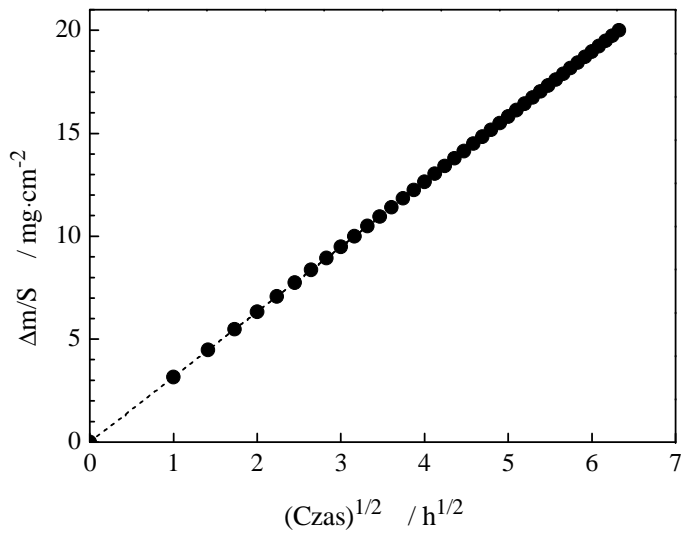
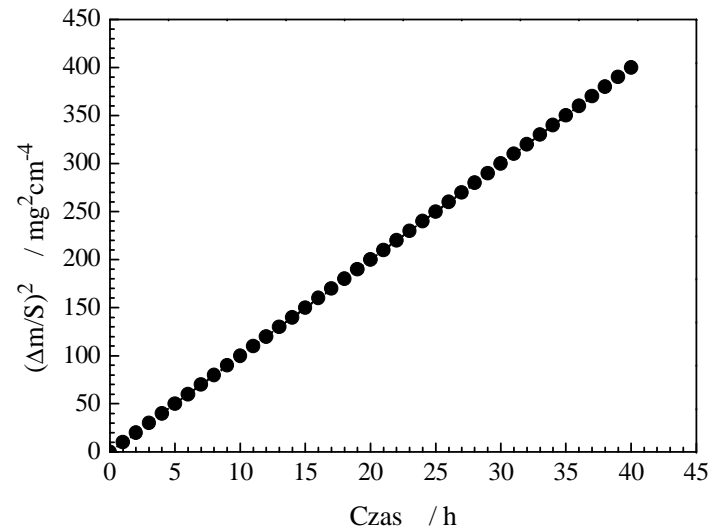
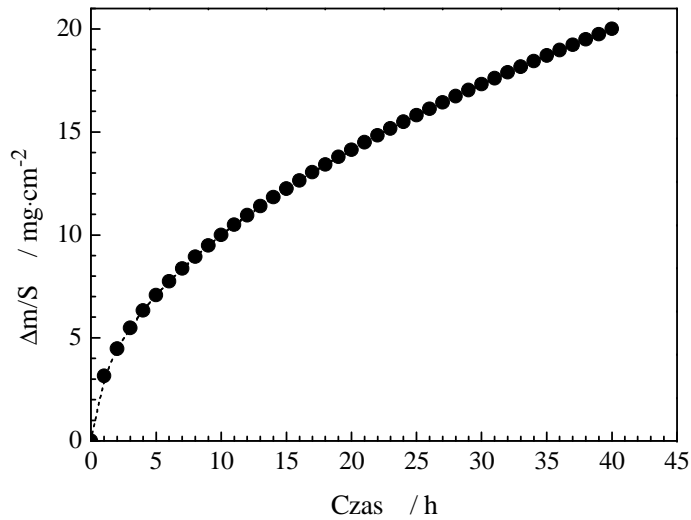
t – czas reakcji [s]

k_n – wykładnicza stała szybkości utleniania [?]

C – stała całkowania [?]

S – powierzchnia próbki [cm²]

$$\log\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \frac{1}{n} \cdot \log(k_n) + \frac{1}{n} \cdot \log(t)$$



$$x = A \cdot \log(Bt + C) \quad (1)$$

$$x = A \cdot \log(t + B) + C \quad (2)$$

$$x = A \cdot \log(t) + B \quad (3)$$

Prawo odwrotnie logarytmiczne

$$x^{-1} = A - B \cdot \log(t) \quad (1,2,3)$$

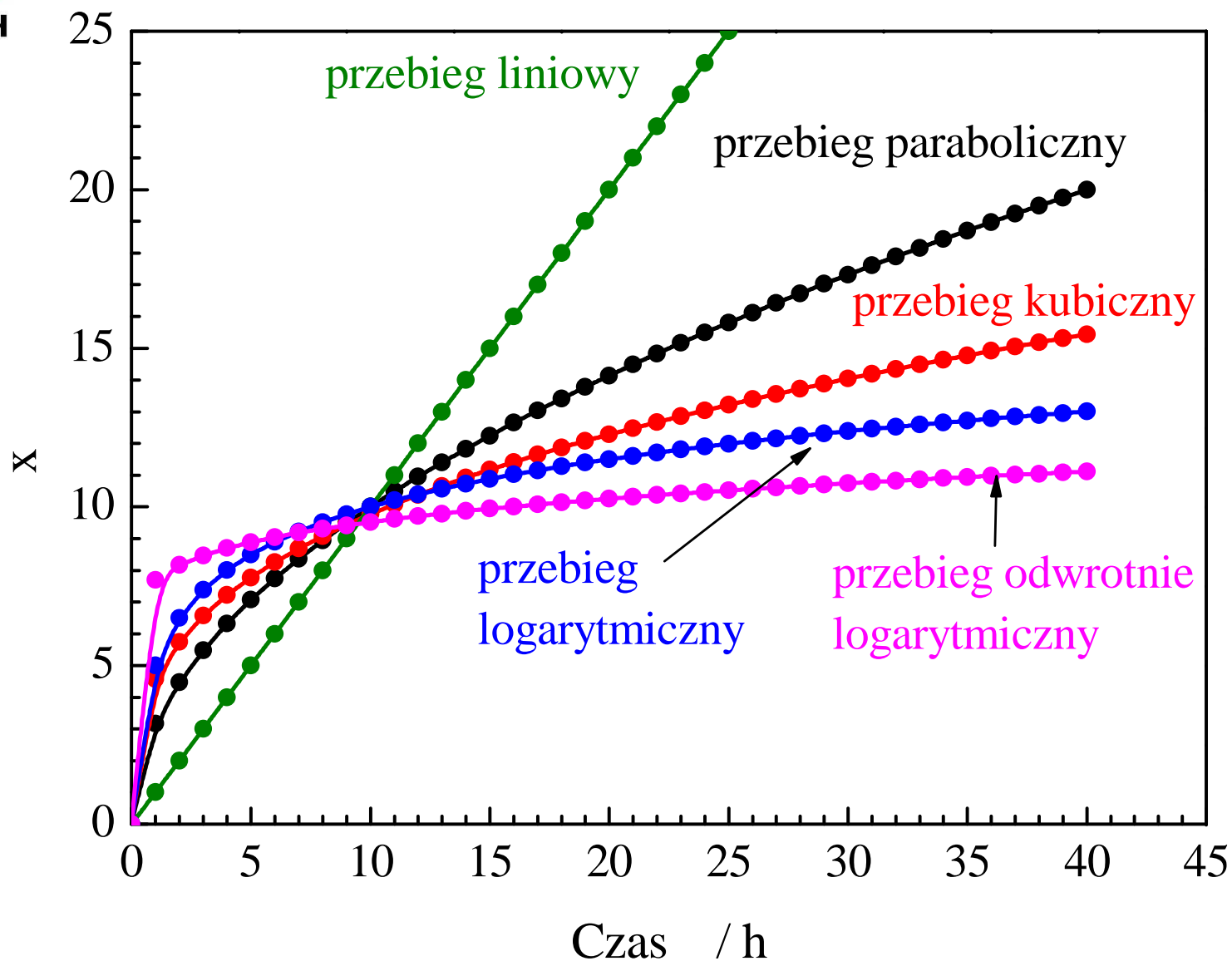
x – grubość zgorzeli

t – czas reakcji

A, B, C – stałe

- (1) S. Mrowec, „Kinetyka i mechanizm utleniania metali”, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1982, str. 78
- (2) P. Kofstad, „High Temperature Corrosion”, Elsevier Applied Science, London – New York, 1988, str. 16
- (3) A.S. Khanna, „Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion”, ASM International, Materials Park, 2002, str. 63

Kinetyczne prawa utleniania metali



Podstawowe zależności wyprowadzone dla zgorzelin wielowarstwowych

$$X^2 = 2k'_{\text{tot}}t$$

$$X_1^2 = 2k'_1t$$

$$X_2^2 = 2k'_2t$$

$$X^2 = (X_1 + X_2)^2 = (\sqrt{2k'_1t} + \sqrt{2k'_2t})^2 = 2k'_{\text{tot}}t$$

$$\sqrt{2k'_1t} + \sqrt{2k'_2t} = \sqrt{2k'_{\text{tot}}t}$$

$$\sqrt{k'_1} + \sqrt{k'_2} = \sqrt{k'_{\text{tot}}}$$

$$\sum_{i=1}^n \sqrt{k'_i} = \sqrt{k'_{\text{tot}}}$$

Podstawowe zależności wyprowadzone dla zgorzelin wielowarstwowych

$$X^2 = 2k'_{\text{tot}}t$$

$$X_1^2 = 2k'_1t$$

$$X_2^2 = 2k'_2t$$

$$\frac{X_1^2}{X^2} = \frac{2k'_1t}{2k'_{\text{tot}}t}$$

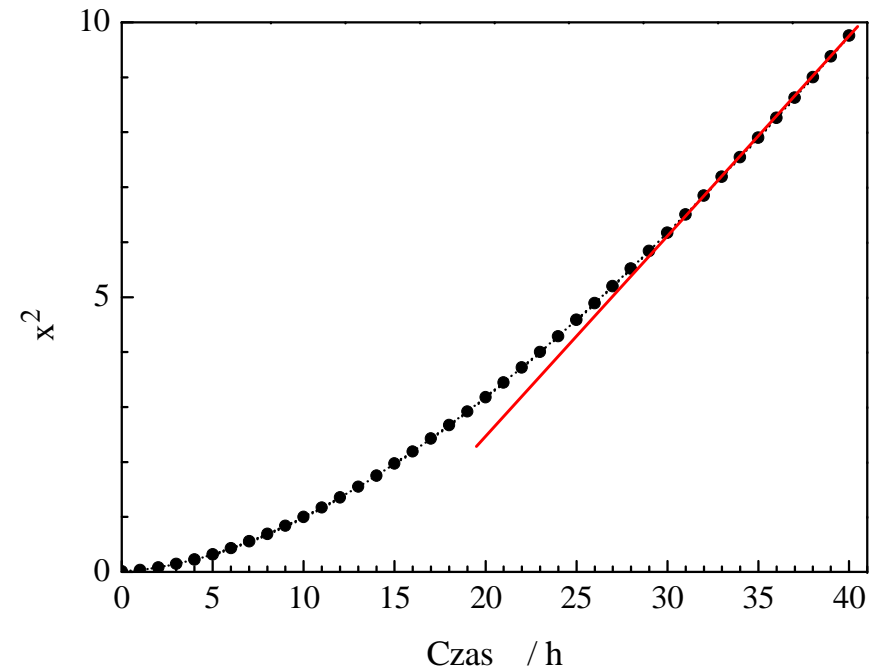
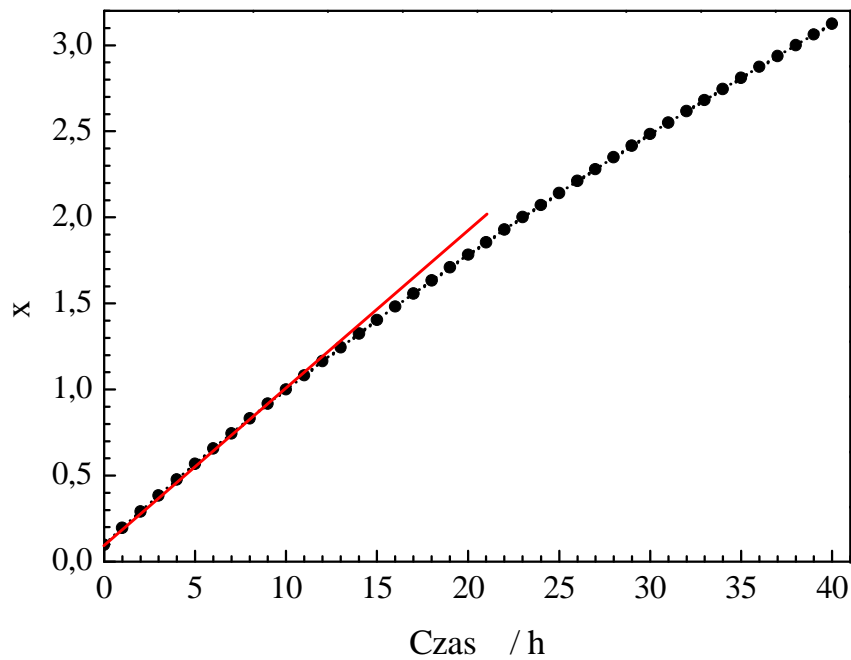
$$\frac{X_1^2}{X^2} = \frac{k'_1}{k'_{\text{tot}}}$$

$$\frac{X_2^2}{X^2} = \frac{k'_2}{k'_{\text{tot}}}$$

$$\frac{X_i^2}{X^2} = \frac{k'_i}{k'_{\text{tot}}}$$

Ogólne prawo paraboliczne

$$x^2 + k_1 \cdot x = k_p \cdot t + C$$



- I etap reakcji – dyfuzja w zgorzelinie nie jest najwolniejszym procesem
- II etap reakcji – dyfuzja w zgorzelinie jest najwolniejszym procesem

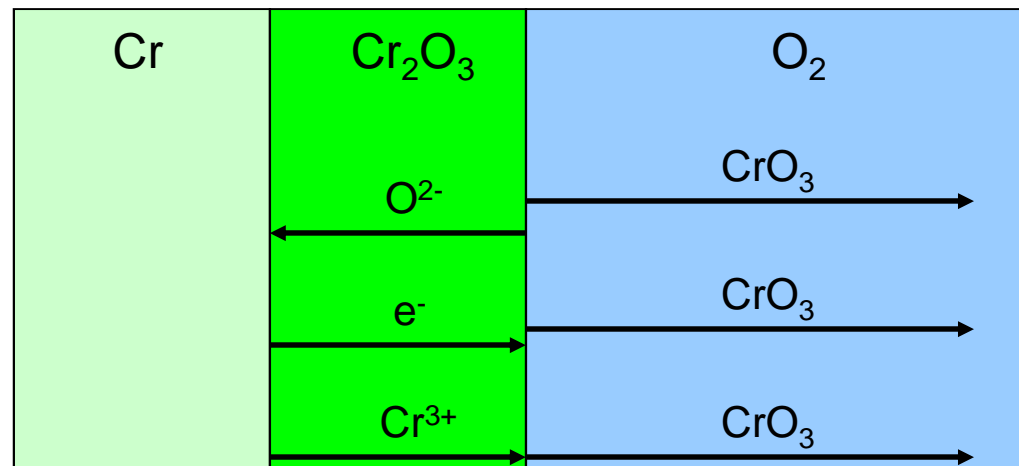
Proces równoczesnego powstawania i parowania zgorzeliny

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} - k_v$$

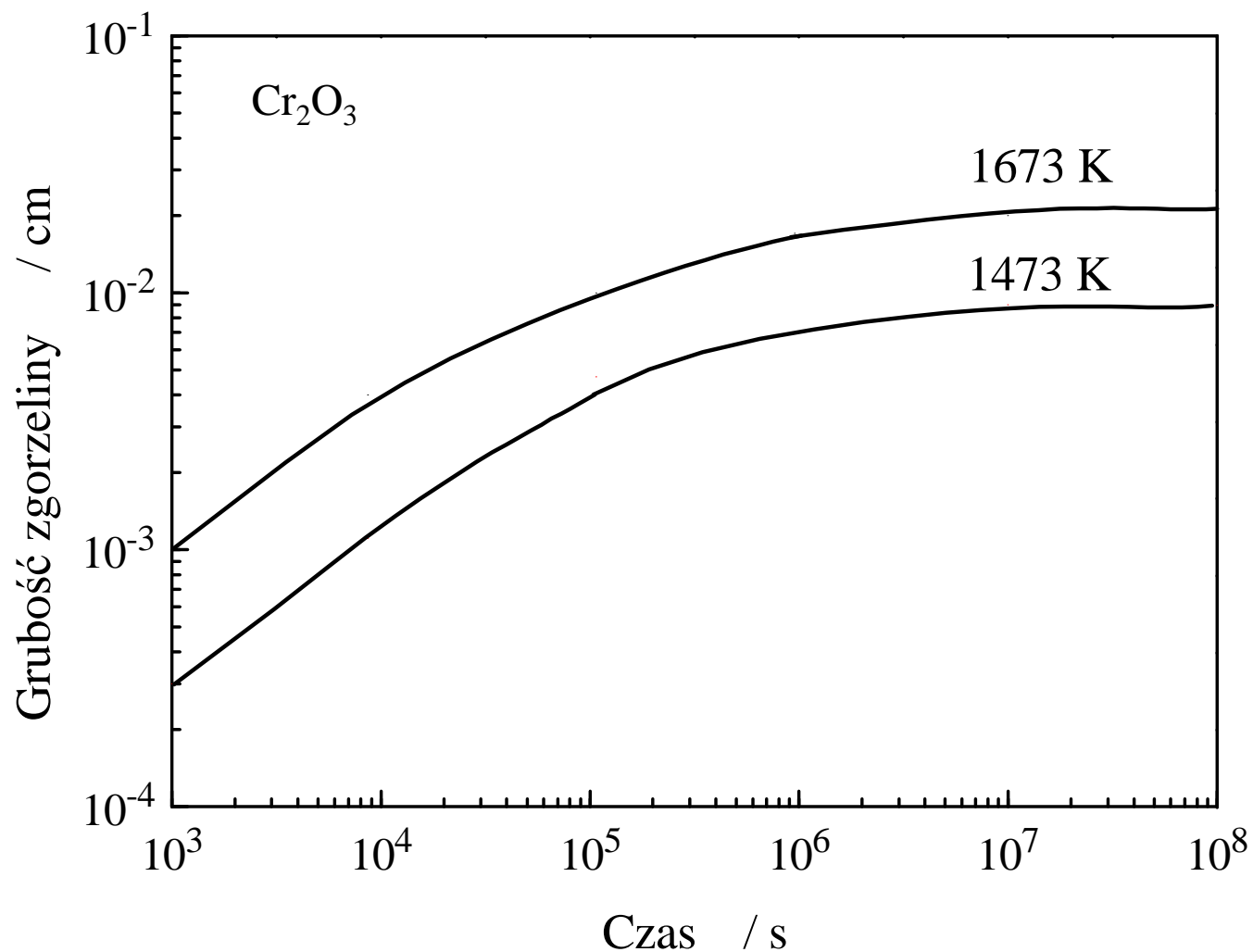
$$t = \frac{k_p}{k_v^2} \cdot \left[-\frac{k_v \cdot x}{k_p} - \ln \left(1 - \frac{k_v \cdot x}{k_p} \right) \right]$$

k_v – liniowa stała szybkości parowania

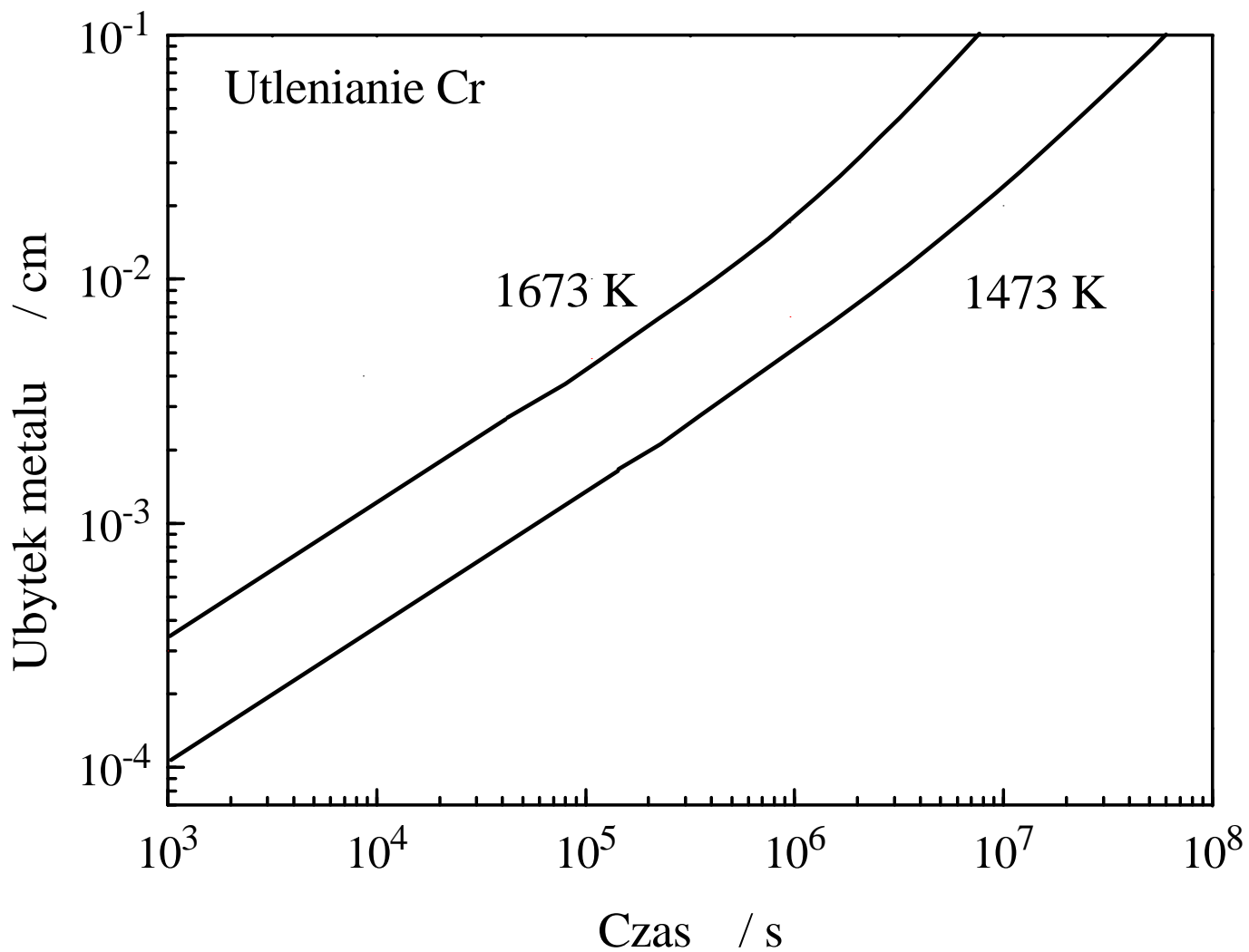
$$x_0 = \frac{k_p}{k_v}$$



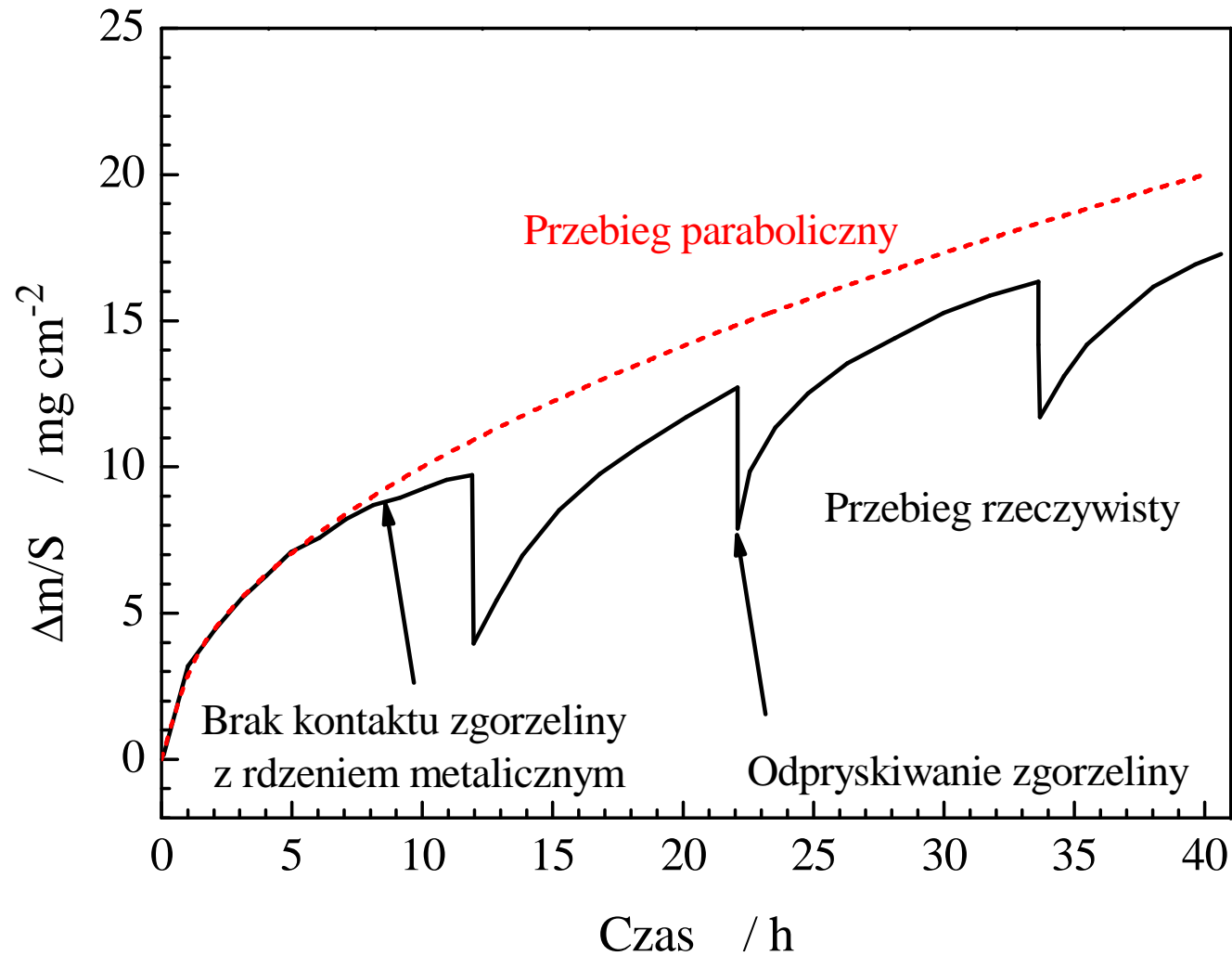
Proces równoczesnego powstawania i parowania zgorzeliny



Proces równoczesnego powstawania i parowania zgorzeliny



Złożona kinetyka utleniania



Zależność szybkości utleniania od temperatury

$$k_p = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

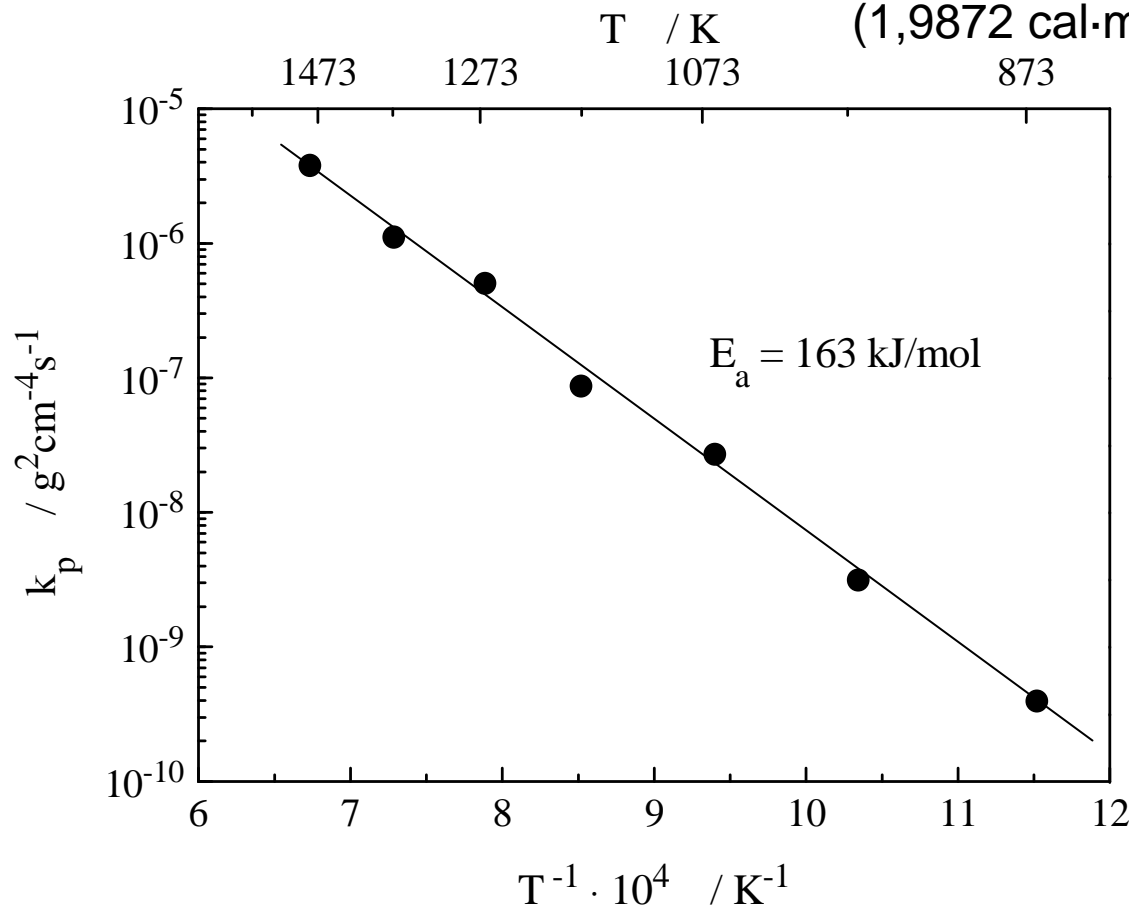
k_p – paraboliczna stała szybkości utleniania

A – stała

E_a – energia aktywacji

R – stała gazowa

(1,9872 cal·mol⁻¹·K⁻¹; 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹)

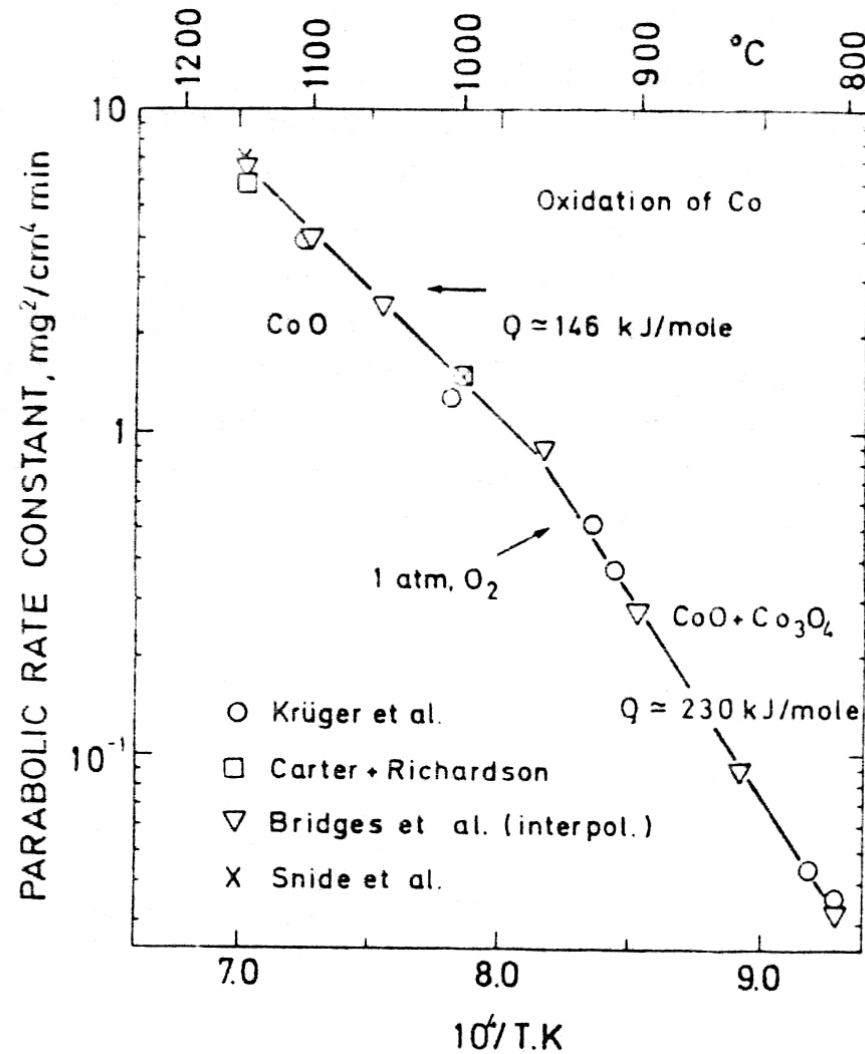


$$\ln(k_p) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

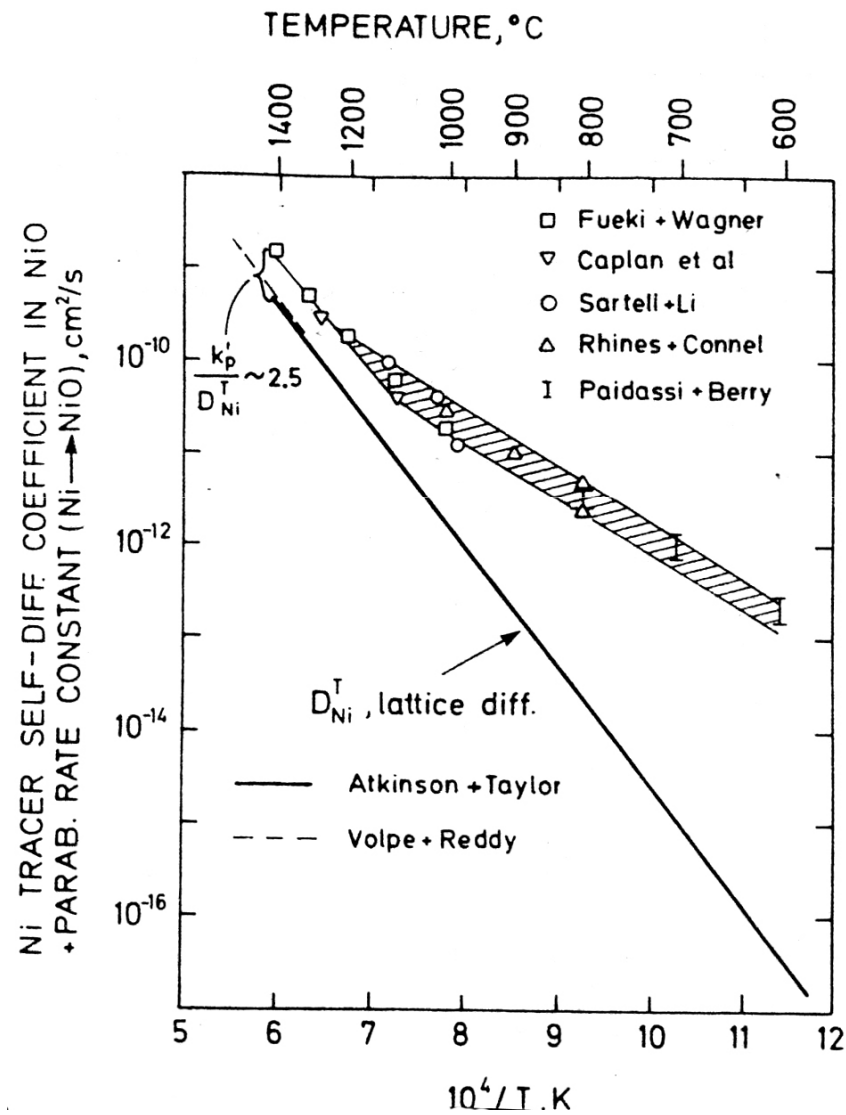
$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

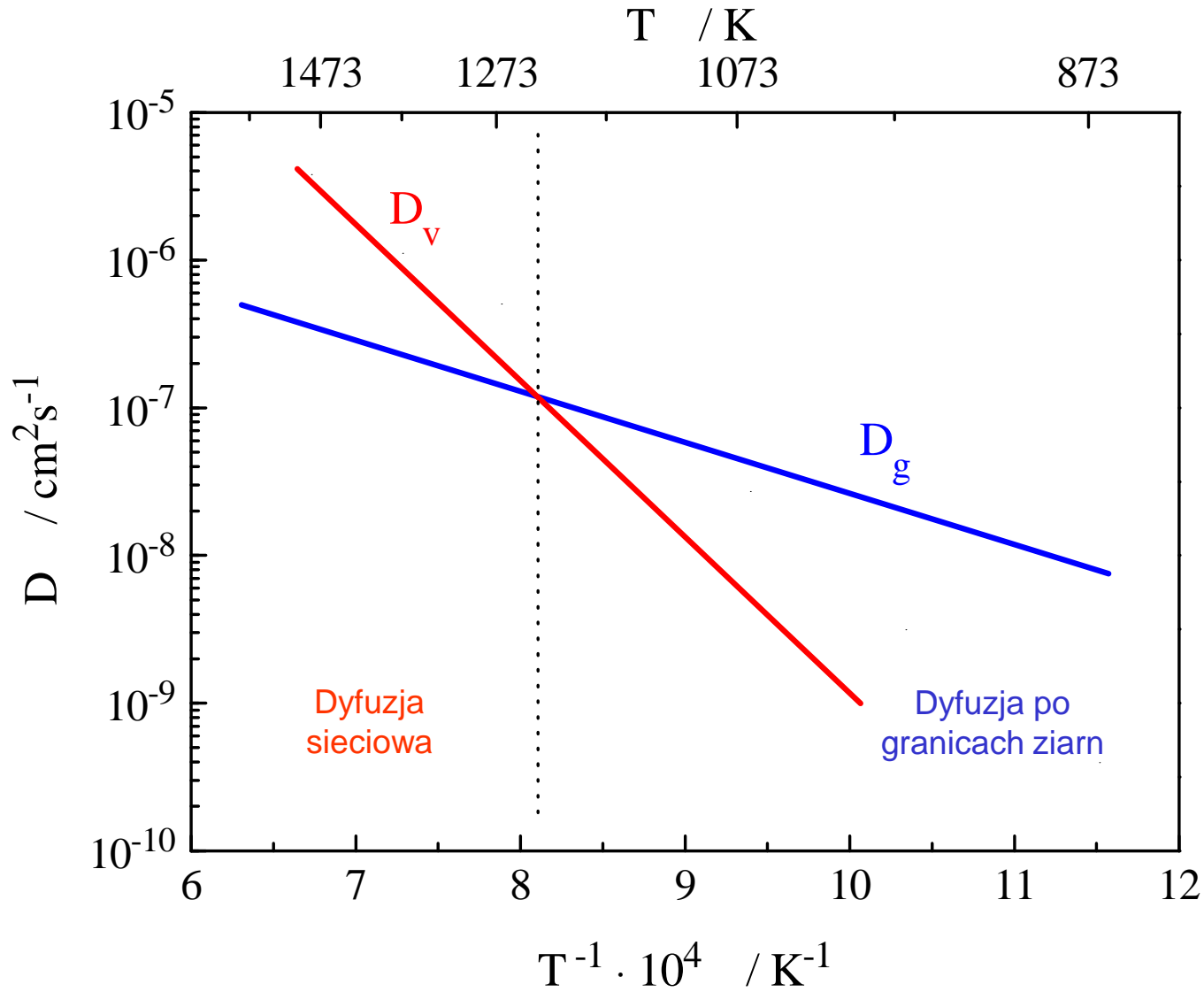
Zależność szybkości utleniania od temperatury



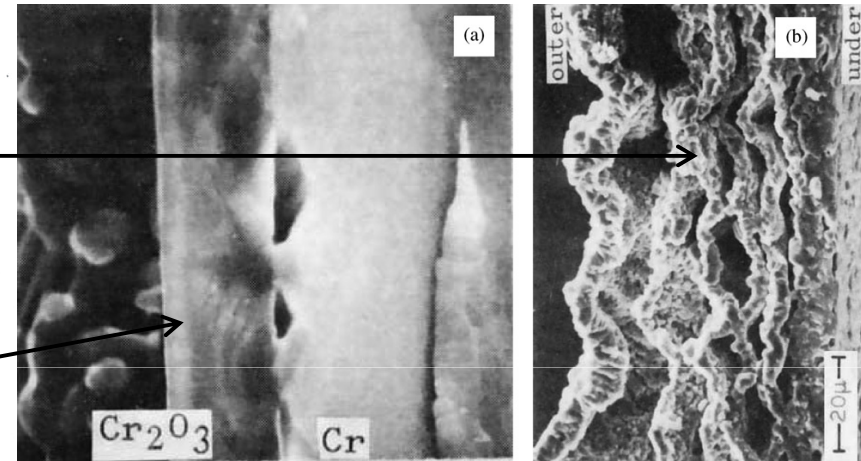
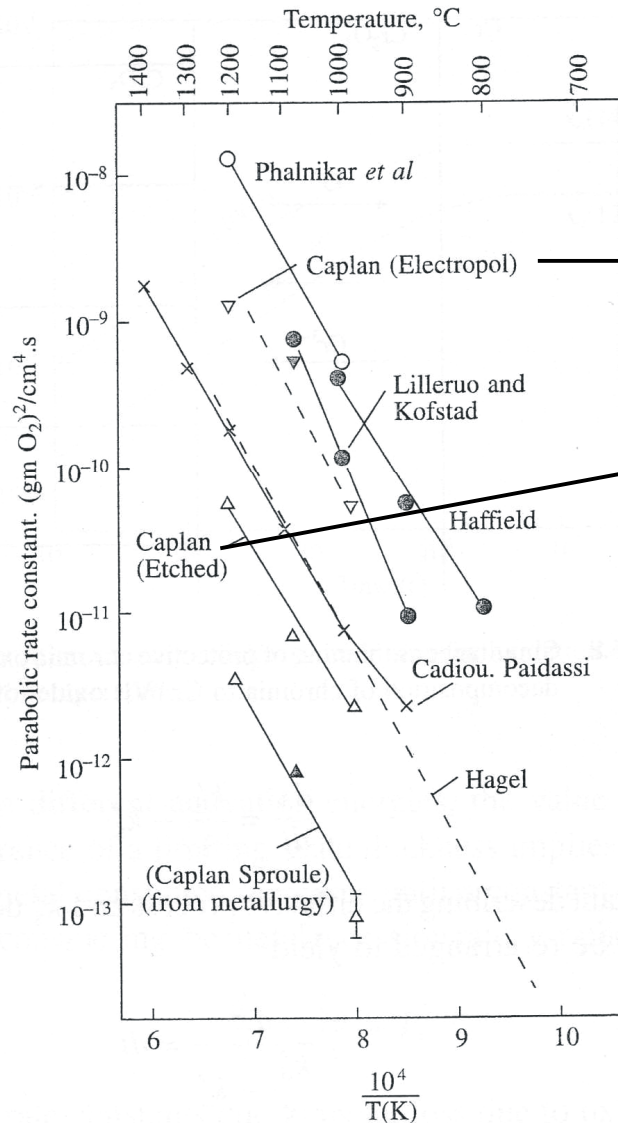
Zależność szybkości utleniania od temperatury



Zależność szybkości dyfuzji od temperatury



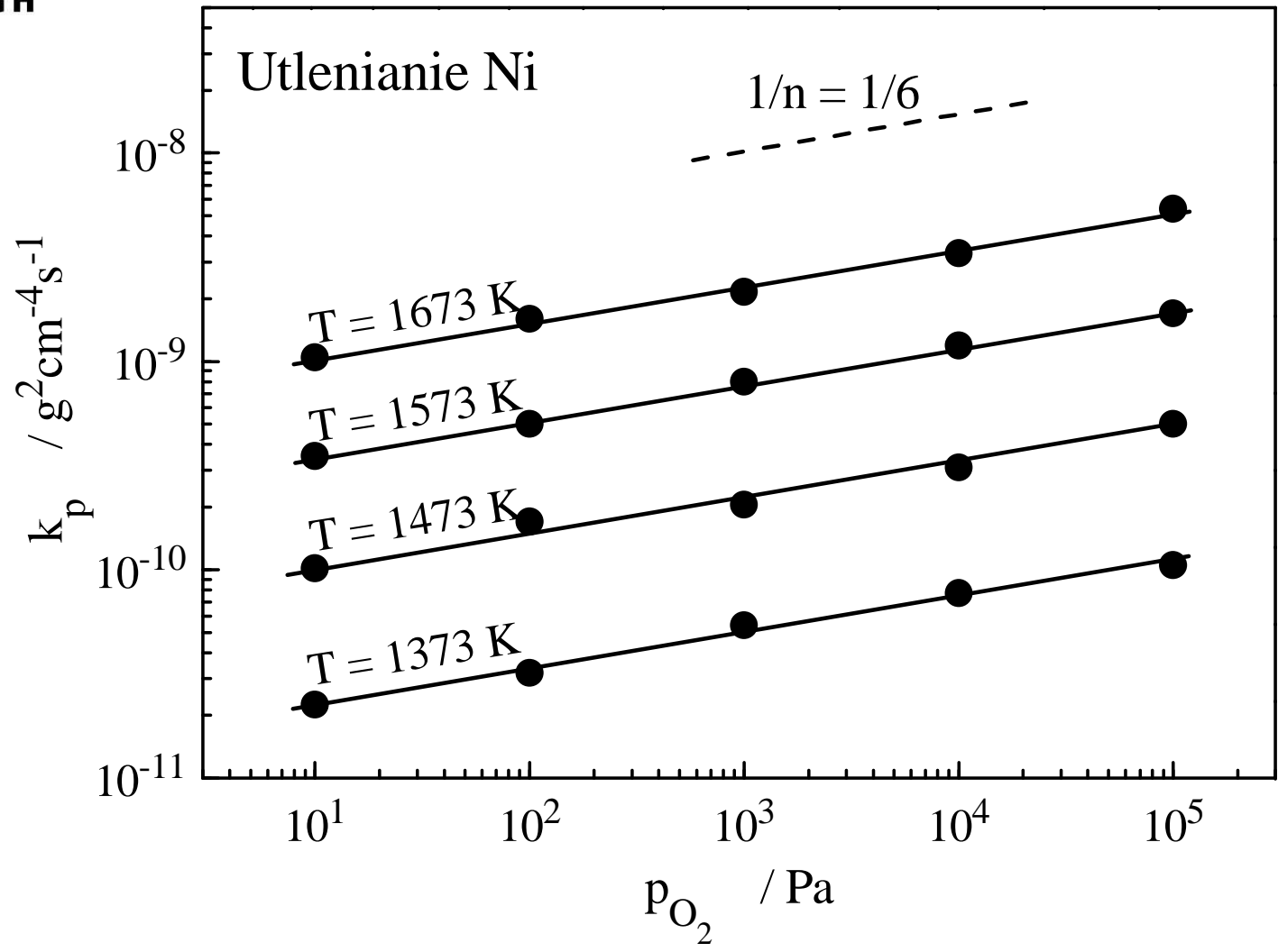
Temperaturowa zależność szybkości utleniania chromu



David J. Young, „High temperature oxidation and corrosion of metals”, Elsevier, Sydney 2008.

P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, London and New York, 1988.

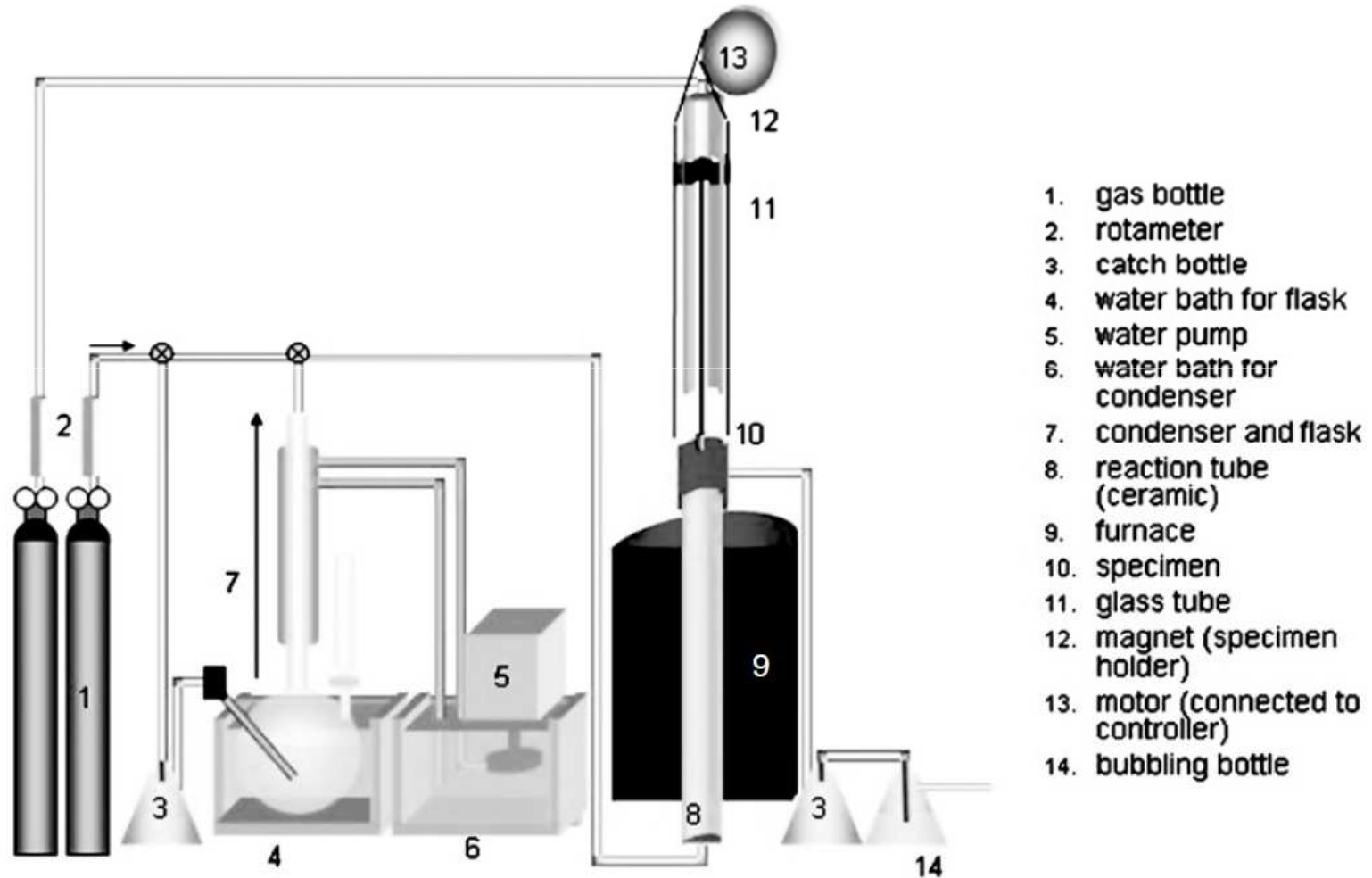
Zależność szybkości utleniania od ciśnienia utleniacza



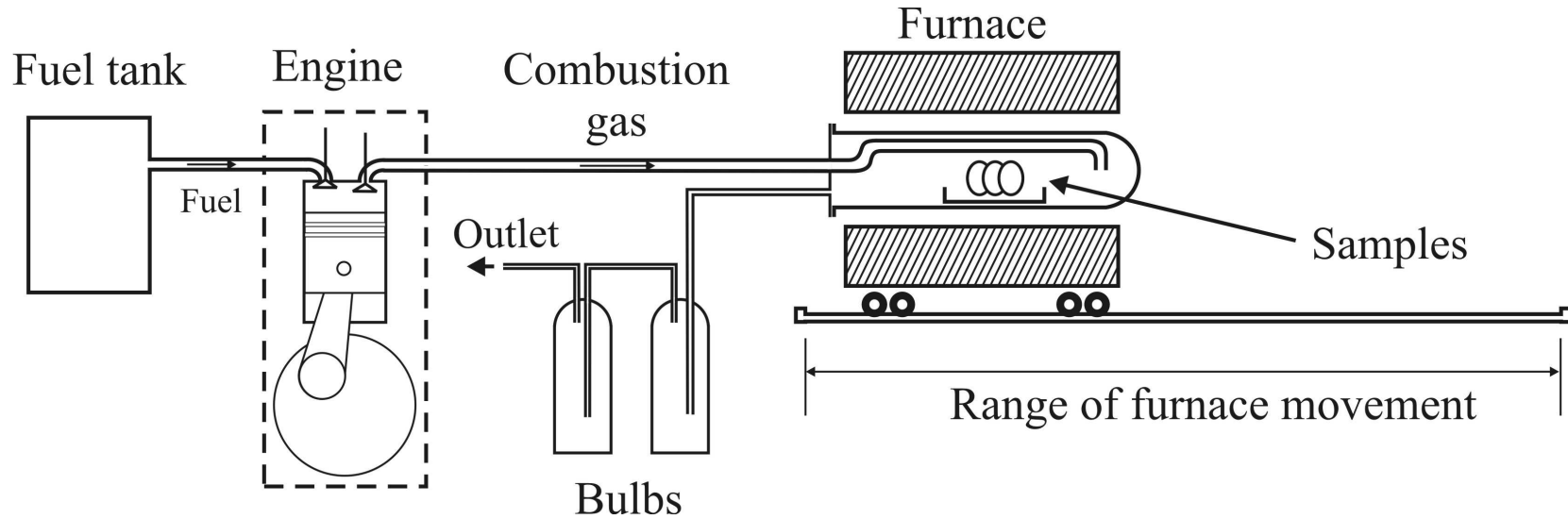
Utlenianie cykliczne

Utlenianie w warunkach cyklicznych danego materiału jest procesem składającym się z szeregu następujących po sobie cykli zmian temperatury. Każdy cykl rozpoczyna się gwałtownym ogrzaniem badanej próbki znajdującej się w atmosferze utleniającej od temperatury początkowej (na ogół jest to temperatura pokojowa) do temperatury reakcji, w której próbka pozostaje przez określony okres czasu. Następnie próbka jest szybko chłodzona do temperatury początkowej i przetrzymywana w tych warunkach przez pewien okres, po którym rozpoczyna się kolejny cykl takich samych zmian temperatury. Po każdym cyklu lub po określonej ich liczbie mierzona jest masa próbki, a uzyskane wyniki przedstawiane są w postaci zmian masy próbki odniesionych do jej jednostkowej powierzchni w funkcji czasu.

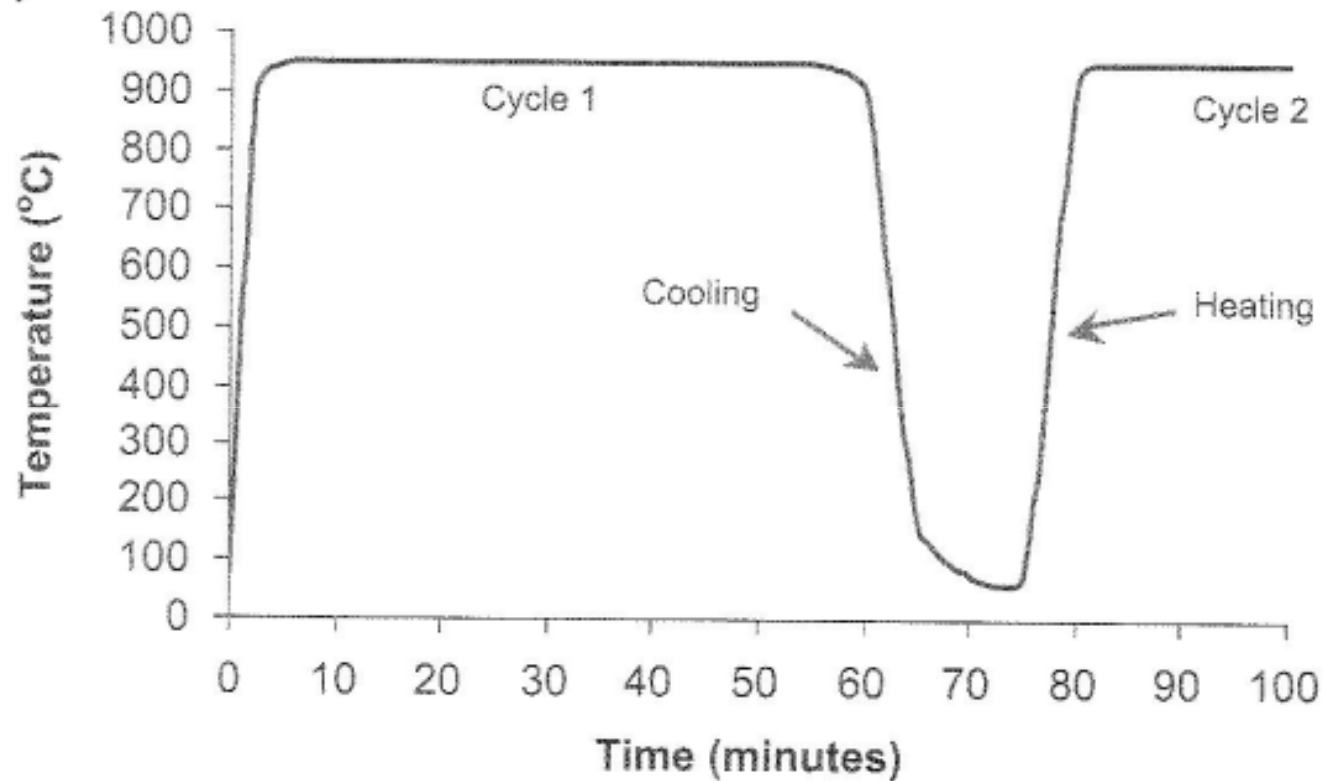
Utlenianie cykliczne - aparatura



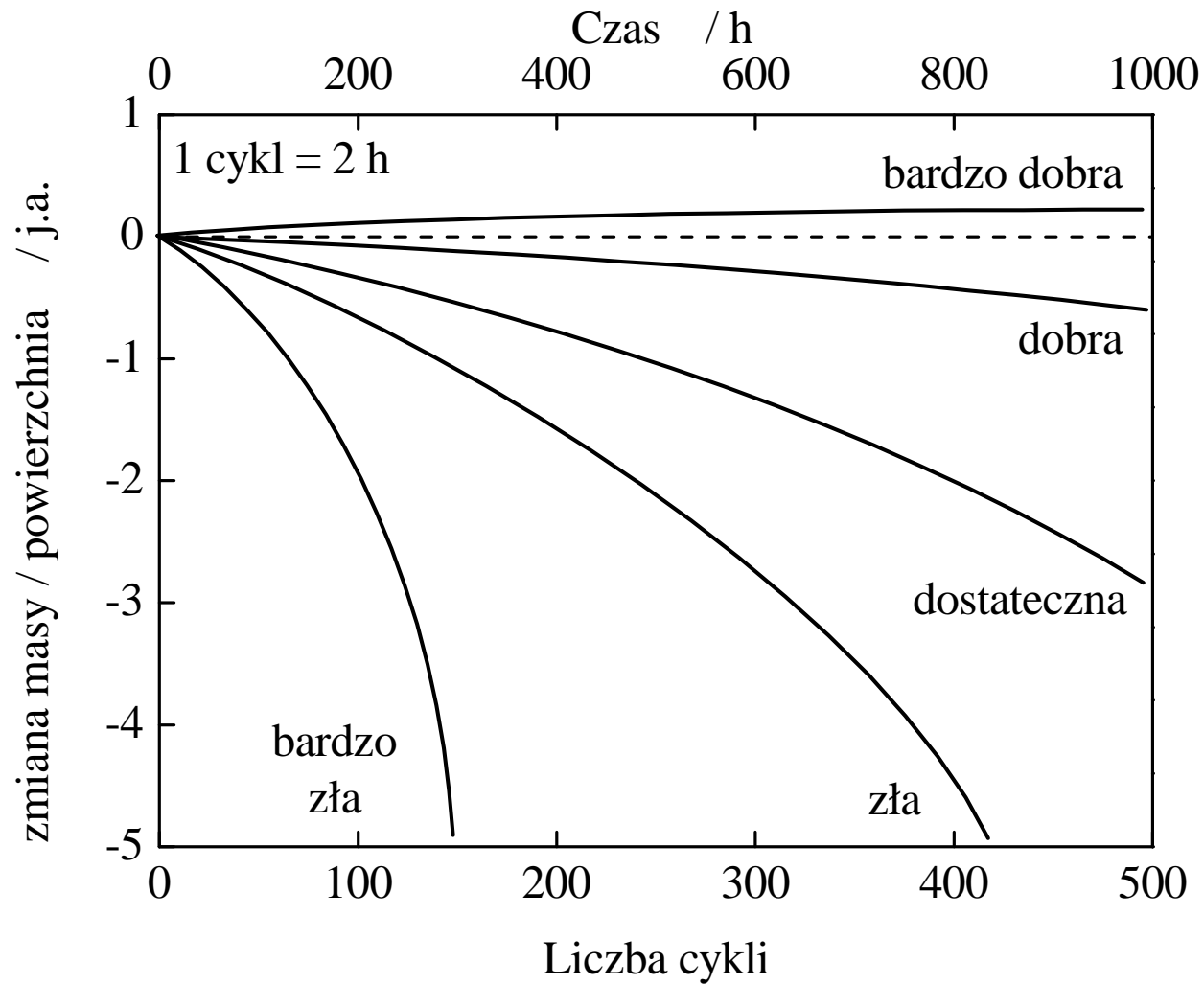
Utlenianie cykliczne - aparatura



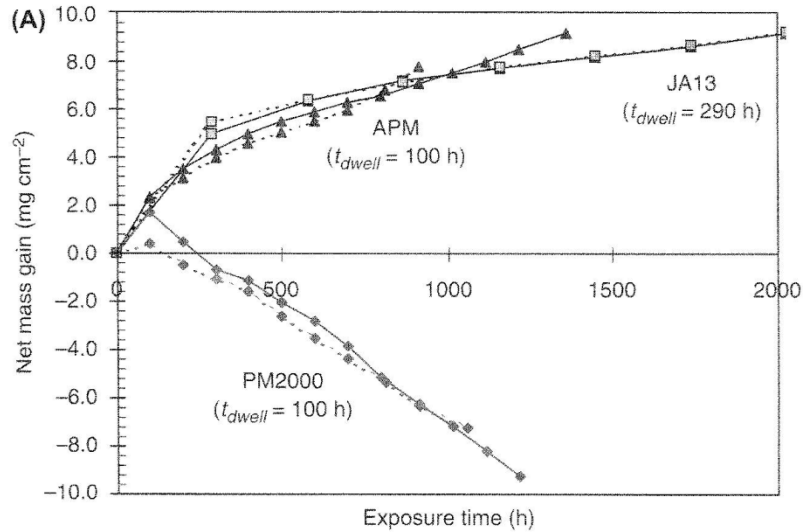
Schemat zmian temperatury podczas utleniania cyklicznego



Utlenianie cykliczne – interpretacja wyników

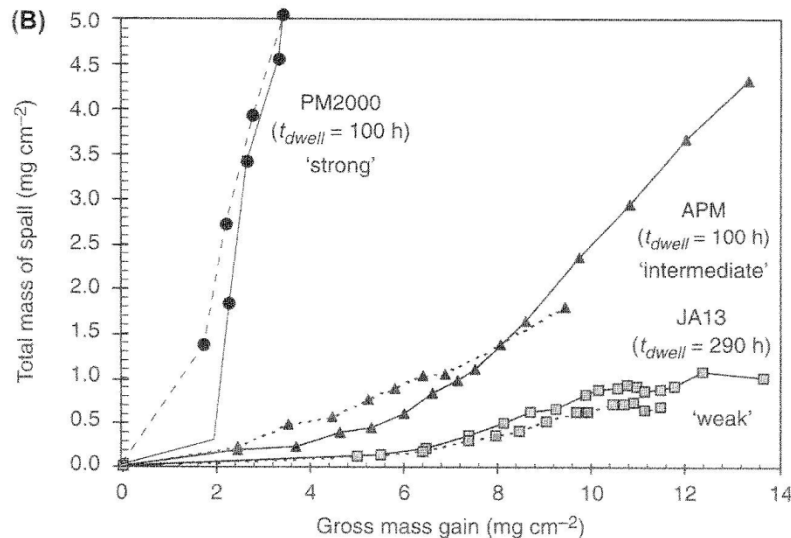


Utlenianie cykliczne – interpretacja wyników



Net mass gain

- oznacza przyrost masy próbki

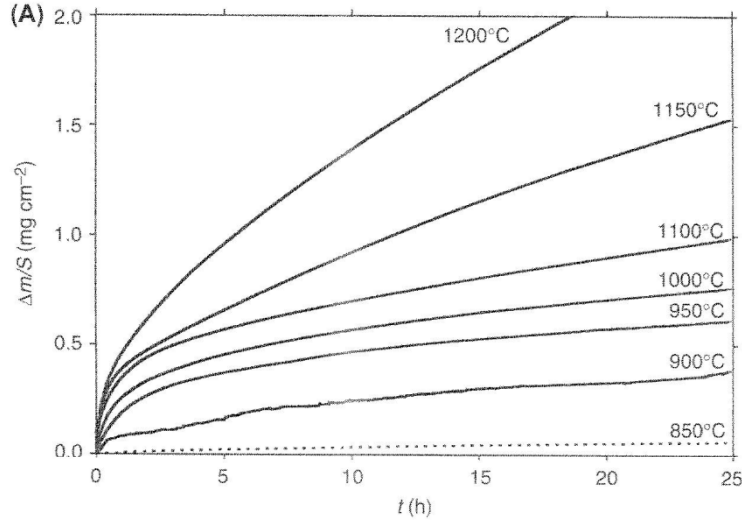


Gross mass gain

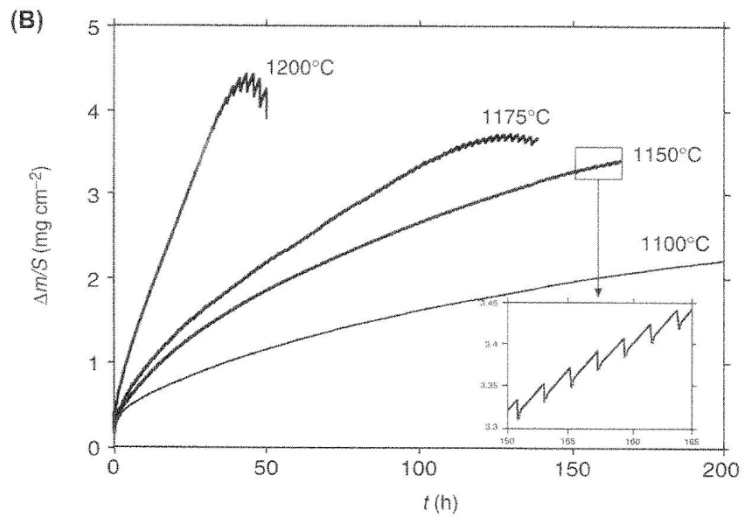
- oznacza sumę przyrostu masy próbki i masy zebranych w tygielku oderwanych fragmentów zgorzeliny

Utlenianie cykliczne

CTGA – ciągła analiza termograwimetryczna



Utlenianie izotermiczne



CTGA – continuous thermogravimetric analysis



KONIEC