

Wydział Chemii UMCS  
Zakład Technologii Chemicznej

## Ćwiczenie nr 9

Korozja gazowa metali.  
Utlenianie metali w wysokich temperaturach.

Lublin

### 3.4. Korozja gazowa metali.

#### Utlenianie metali w wysokich temperaturach

##### 3.4.1. Rodzaje korozji

**Korozja** jest to proces stopniowego niszczenia tworzyw wskutek chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska. Chociaż korozję rozpatruje się najczęściej jako proces niszczenia metali i ich stopów, terminem tym określa się również zjawiska niszczenia materiałów niemetalicznych, na przykład cegieł, betonu, drewna. Niniejszy rozdział ogranicza się do opisu zjawisk korozji przebiegających na powierzchni metali.

**Korozja chemiczna** polega na chemicznym oddziaływaniu ośrodka na materiał i tworzeniu określonych związków chemicznych z pierwiastkami lub związkami pochodzącymi z otoczenia. Występuje ona podczas kontaktowania powierzchni metalu z suchymi gazami lub płynnymi nieelektrolitami w warunkach eliminujących przepływ ładunku elektrycznego.

**Korozja elektrochemiczna**, będąca przyczyną największych zniszczeń tworzyw i konstrukcji stalowych, wywoływana jest przepływem ładunków elektrycznych przez granicę metal – elektrolit pod wpływem lokalnej różnicy potencjałów. Obecność lokalnych ogniw na powierzchni metalu może wynikać zarówno z niejednorodności chemicznej, jak i strukturalnej materiału.

Korozję elektrochemiczną zazwyczaj dzieli się na **korozję w płynach**, czyli grupę procesów zachodzących w środowisku roztworów elektrolitów (kwasów, zasad, soli), oraz **korozję atmosferyczną** zachodzącą pod wpływem oddziaływania wilgotnego powietrza.

W praktyce klasyfikację korozji odnosi się również do wyników tego zjawiska, czyli rodzaju zmian (uszkodzenia) metalu. Wyróżnia się tu korozję równomierną, lokalną, międzykrystaliczną oraz korozję podpowierzchniową.

**Korozja równomierna** rozprzestrzenia się równomiernie w głąb na całej powierzchni metalu.

**Korozja lokalna** przebiega tylko na niektórych częściach powierzchni, zaś jej produkt ma charakter plam powierzchniowych o bardzo różnorodnej głębokości. Jest szczególnie niebezpieczna, gdy jej wynik przyjmuje charakter głębokich wżerów.

**Korozja międzykrystaliczna** przemieszcza się w głąb metalu wzdłuż granic ziaren. Ten rodzaj korozji jest o tyle groźny, że najczęściej nie pozostawia widocznych zmian na powierzchni metalu, natomiast powoduje gwałtowne zmiany wytrzymałości materiału.

**Korozja podpowierzchniowa** rozprzestrzenia się pod powierzchnią metalu. Jej ognisko połączone jest z powierzchnią wąskim kanałem, poprzez który następuje dyfuzja czynnika chemicznie czynnego (agresywnego).

Proces korozji zachodzi bardzo często w wyniku równoczesnego działania chemicznie aktywnego środowiska i innych czynników niechemicznych, na przykład erozji mechanicznej przebiegającej w wyniku tarcia.

Przykładem korozji jest rdzewienie żelaza (stali), śniedzenie mosiądzu i miedzi, czernienie srebra. Korozja pochłania znaczną część majątku narodowego. Szacuje się, że średnio w ciągu roku korozja niszczy na świecie od 10 do 25 milionów ton stali. Ogromne straty, jakie ponosi gospodarka, wynikają zarówno z kosztów zniszczonych materiałów i tworzyw, kosztów wymiany części (lub całych) skorodowanych zespołów, jak również ze strat powodowanych awariami czy przerwami technologicznymi.

Korozji zapobiega się między innymi przez stosowanie powłok ochronnych (wytworzenie na powierzchni przedmiotu cienkich warstewek ochronnych: tlenkowych lub fosforanowych, osadzenie warstwy innego metalu, pokrywanie farbami, emaliami i tworzywami sztucznymi), stopowanie materiałów (metali) celem nadania im odporności na działanie środowiska bądź przeciwdziałanie elektrokorozji technikami ochrony katodowej lub anodowej. Najlepszą odporność na korozję spośród tworzyw metalicznych wykazują metale łatwo ulegające pasywacji (chrom, cyrkon, tytan).

### 3.4.2. Korozja gazowa

Terminem korozji gazowej określa się korozję chemiczną zachodzącą w warunkach eliminujących możliwość kondensacji par i zapewniających wyłącznie kontaktowanie powierzchni metalu z reagentem pochodzącym z fazy gazowej. Korozja gazowa występuje zatem w wysokich temperaturach, podczas kontaktowania powierzchni metalu z chemicznie czynnym składnikiem fazy gazowej. Może mieć ona miejsce nie tylko podczas kontaktowania metalu z tlenem, ale także z wieloma innymi chemicznie czynnymi gazami, jak  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , suchy  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  czy też suche pary  $\text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{S}_x$ .

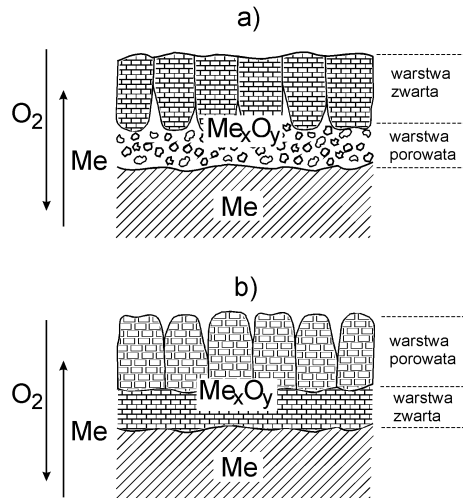
Zjawiska korozji gazowej stanowią źródło wielu poważnych problemów technicznych ze względu na dużą ilość różnorodnych procesów technologicznych realizowanych w wysokich temperaturach. Dotyczy to większości procesów przemysłu chemicznego, energetyki, jak i obróbki termicznej metali (kucie, walcowanie, hartowanie) czy też warunków eksploatacji maszyn i urządzeń (na przykład warunki pracy silników spalinowych). Ochrona metali przed korozją przebiegającą w wysokich temperaturach pod wpływem czynnika utleniającego stanowi więc jeden z istotnych problemów współczesnej techniki.

Możliwość przebiegu reakcji na powierzchni metalu i skład produktów korozji gazowej można przewidywać na podstawie danych termodynamicznych. Podstawowym kryterium jest tu oczywiście zmiana potencjału termodynamicznego, odpowiadająca określonej przemianie chemicznej (znak i wartość  $\Delta G_T$ ). Podczas utleniania żelaza mogą tworzyć się tlenki  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , w układzie miedź–tlen mogą powstawać dwa tlenki:  $\text{CuO}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$ , zaś w przypadku wielu innych metali termodynamicznie trwały jest tylko jeden tlenek, na przykład  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Z uwagi na złożoność jak również dynamiczny charakter większości procesów technologicznych i zjawisk przebiegających w przyrodzie bardzo często trudno jest w sposób jednoznaczny określić warunki procesu (temperaturę i skład fazy gazowej pozostającej w równowadze nad powierzchnią metalu) i przewidzieć skład produktów korozji. W realnym układzie mamy zazwyczaj do czynienia z kontaktowaniem powierzchni metalu z mieszaniną gazów o różnym, często bardzo zmiennym składzie, a nadto – z warunkami nieizotermicznymi. Skład warstwy produktów utleniania może być wówczas bardzo różnorodny.

Na ogół na metalach tworzą się stałe produkty utleniania w formie zgorzeliny lub warstwy nalotowe. Przyjmuje się, iż **zgorzelina** jest produktem szybkiego utleniania, zaś **warstwy nalotowe**, o grubości nie przekraczającej warstwy krytycznej, powstają w wyniku bardzo powolnego procesu utleniania. Jednak nie tyle szybkość reakcji, co mechanizm tworzenia i charakter warstwy są tu istotnym kryterium podziału. Warstwy nalotowe są na ogół zwarte i jednofazowe, zaś zgorzeliny charakteryzują się najczęściej budową warstwową jedno- lub wielofazową.

Jeżeli na powierzchni metalu mogą powstawać różne tlenki (w warunkach utleniania istnieje kilka termodynamicznie trwałych tlenków), wówczas powstają **zgorzeliny wielofazowe**. Warstwa zgorzeliny powstająca na powierzchni żelaza podczas jego utleniania w atmosferze powietrza składa się kolejno z fazy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz fazy  $\text{FeO}$ , która bezpośrednio przylega do powierzchni metalicznej.

Wewnętrzna warstwa zgorzeliny, pozostająca w kontakcie z powierzchnią metalu, wykazuje zazwyczaj budowę porowatą, zaś zewnętrzna warstwa, granicząca z fazą gazową, jest na ogół zwarta (rysunek 3.4.1a). Taką morfologię warstwy zgorzeliny wyjaśnia mechanizm jej tworzenia. W pierwszym stadium utleniania powstaje zgorzelina jednowarstwowa i zwarta. Jeżeli przyjmiemy, iż dzięki szybszej dyfuzji tlenu proces utleniania praktycznie przebiega na granicy faz zgorzelina–metal, zaś każda z tych faz (faza metalu i sąsiadująca z nią faza jego tlenku) wykazuje charakterystyczne dla siebie parametry sieci krystalicznej, to w miarę postępu zjawiska zostaje zaburzony pierwotny sposób uporządkowania i na granicy faz powstaje szczelina. Jeżeli powstający ubytek nie może być już kompensowany zjawiskiem plastycznego „osiadania” zgorzeliny na metalu, wówczas dochodzi do naprężeń i niszczenia sieci krystalicznej w warstwie bezpośrednio przylegającej do metalu.



Rysunek 3.4.1. Model budowy typowej zgorzeliny dwuwarstwowej (a) i zgorzeliny na wolfrامية (b)

Czasami budowa zgorzeliny jest jednak zupełnie inna: jej wewnętrzna warstwa, przylegająca do metalu, jest zwarta, zaś warstwa zewnętrzna bardziej porowata (rysunek 3.4.1b). Taka budowa zgorzeliny jest wynikiem postępującego procesu rekrytalizacji pierwotnej, zwartej warstwy wewnętrznej. Do takich rzadkich przypadków należy zgorzelina na wolfrامية. Jej wewnętrzna warstwa charakteryzuje się niższym stężeniem tlenu i zbudowana jest z tlenku metalu znajdującego się na niższym stopniu utlenienia ( $W_{18}O_{49}$  lub  $WO_2$ ), zewnętrzna warstwa stanowi natomiast trójtlenek wolfrامية ( $WO_3$ ).

W przypadku utleniania metali alkalicznych wyjątkowo powstają zgorzeliny jednofazowe, porowate w całym przekroju.

Bardzo złożone zgorzeliny powstają podczas utleniania stopów metali. W tym przypadku na ogół powstają zgorzeliny wielofazowe; dwu- i więcej warstwowe o charakterystycznej dla siebie morfologii kolejnych warstw tlenkowych.

W każdym przypadku korozji produkt reakcji utleniania pozostaje na powierzchni metalu w postaci mniej lub bardziej zwartej warstwy i rozdziela reagujące substraty. W odpowiednio niskich temperaturach i w przypadku dostatecznie zwartych warstw może wówczas dojść do całkowitego zahamowania procesu. Mówimy wtedy o **pasywacji metalu**, jak to ma miejsce w przypadku glinu. Utlenianie metalu ogranicza się wówczas do zmatowienia i uformowania bardzo cienkiej (nalotowej) warstwy tlenków.

Przyjmuje się, iż podstawowym warunkiem, aby warstwa tlenkowa była szczelna i chroniła metal przed dalszą korozją, jest jej większa objętość w stosunku do objętości metalu, z którego powstał tlenek. Nie jest to jednakże warunek wystarczający dla ciągłości warstwy tlenku i pasywacji metalu. Przy dużej różnicy objętości może z kolei dochodzić do silnych naprężeń, pęknięcia warstwy i tworzenia dróg szybkiej dyfuzji tlenu. Najtrwalsze warstwy ochronne powinny zatem spełniać nie jeden, lecz zespół kryteriów koniecznych: muszą być dostatecznie cienkie, dobrze przylegać do powierzchni metalu oraz mieć współczynnik rozszerzalności cieplnej bardzo bliski współczynnikowi metalu.

W literaturze podaje się następujące kryterium warunkujące szczelność warstwy tlenkowej:

- jeżeli  $\frac{W \cdot D}{w \cdot d} > 1$  warstwa może być szczelna,
- jeżeli  $\frac{W \cdot D}{w \cdot d} < 1$  warstwa nie może być szczelna.

gdzie:  $W, w$  – odpowiednio: masa molowa tlenku i metalu,  
 $D, d$  – odpowiednio: gęstość tlenku i metalu.

Tabela 3.4.1 Wartości stosunku  $\frac{W \cdot D}{w \cdot d}$  dla wybranych metali

Metal	Tlenek	$\frac{W \cdot D}{w \cdot d}$
K	K <sub>2</sub> O	0,41
Na	Na <sub>2</sub> O	0,57
Ca	CaO	0,64
Mg	MgO	0,79
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21
Zn	ZnO	1,57
Ni	NiO	1,60
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,03
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16

Z wartości zestawionych w tabeli 3.4.1 wynika, iż metale I i II grupy nie mogą tworzyć dostatecznie szczelnej warstewki ochronnej i proces ich utleniania przebiega bardzo gwałtownie. Szczelne warstwy mogą natomiast tworzyć się w pewnych określonych zakresach temperatur na pozostałych metalach.

Należy podkreślić, że określona wartość stosunku  $(W \cdot D)/(w \cdot d)$  chociaż jest kryterium koniecznym, to jednak niewystarczającym dla szczelności powierzchniowej warstwy tlenku. W przypadku wielu metali, pomimo korzystnej wartości stosunku  $((W \cdot D)/(w \cdot d) > 1)$ , zjawisko korozji przebiega dzięki możliwości dyfuzji reagentów poprzez powierzchniową warstwę tlenku. Z tabeli 3.4.1 wynika, że szczelna warstwa ochronna powstaje między innymi na żelazie, co mogłoby sugerować, iż metal ten ulega pasywacji! Zarówno na żelazie, jak i miedzi, a nawet na glinie w dostatecznie wysokich temperaturach, procesy korozji gazowej jednak przebiegają dzięki dyfuzji reagentów poprzez warstwę produktu.

Dynamika procesu utleniania zależy zatem od dyfuzji reagentów poprzez warstwę tlenków rozdzielałą substraty. Transport masy może następować zarówno poprzez sieć krystaliczną, jak i wzdłuż granic ziaren oraz przez pory – pęknięcia i szczeliny w materiale.

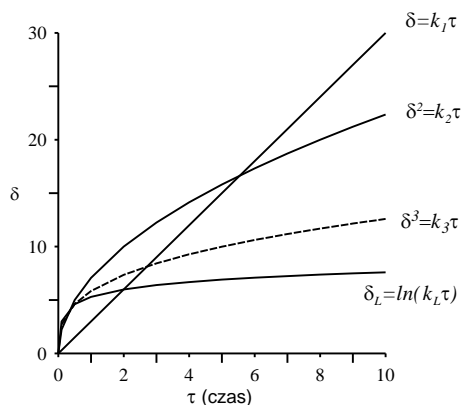
Obecność określonego typu dróg dyfuzji determinuje nie tylko szybkość procesu, ale także morfologię produktu.

### 3.4.3. Kinetyka utleniania metali

**Kinetyka chemiczna** jest działem chemii fizycznej zajmującym się badaniem przebiegu reakcji chemicznych (ich szybkości i mechanizmu) oraz matematycznym opisem postępu (lub szybkości) reakcji w zależności od warunków i składu układu.

**Krzywą kinetyczną** nazywamy wykres postępu procesu (stopień zaawansowania zjawiska) w formie stopnia przereagowania, zmiany masy, ciśnienia lub innej wielkości związanej z przebiegiem reakcji w funkcji czasu. Kształt krzywych determinowany jest zarówno warunkami przebiegu procesu i właściwościami reagentów, jak i typem reakcji chemicznej (jej mechanizmem).

**Krzywe eksperymentalne** ze względu na ich kształt zazwyczaj dzieli się na dwie zasadnicze grupy, w obrębie których dokonuje się szczegółowej klasyfikacji. Pierwszą grupę stanowią procesy, w których początkowa szybkość reakcji jest zerowa i dalej przechodzi przez maksimum. Do drugiej grupy krzywych postępu należą reakcje, w których początkowa szybkość reakcji jest maksymalna i wygasa monotonicznie w miarę postępu procesu. Szczegółowa klasyfikacja reakcji w obrębie obu grup uwzględnia typ funkcji opisującej krzywą eksperymentalną lub (co jest jednoznaczne) prawo kinetyczne rządzące przebiegiem reakcji. Wyróżnia się zatem procesy, które spełniają prawo liniowe, paraboliczne, logarytmiczne, kubiczne, sigmoidalne, itd. (rysunek 3.4.2).



Rysunek 3.4.2. Porównanie krzywych dynamiki utleniania metali:  $\delta$  – grubość warstwy produktu reakcji;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_L$ ,  $k_3$  – stałe szybkości reakcji, odpowiednio: liniowego, parabolicznego, logarytmicznego oraz kubicznego prawa utleniania

Korozja gazowa jest przykładem zjawiska zachodzącego wyłącznie na powierzchni rozdzielającej fazy, któremu towarzyszy zanikanie jednej fazy (metal) i tworzenie drugiej fazy, na przykład tlenku metalu. Jest to proces heterogeniczny, charakteryzujący się monotonicznym przemieszczaniem strefy reakcji w głąb materiału. Reakcje takie zachodzą efektywnie tylko w pewnych obszarach powierzchni kontaktowania faz, co uwarunkowane jest zarówno istnieniem aktywnych ośrodków tworzących zarodki nowej fazy, jak i obecnością gradientu potencjału chemicznego.

Szybkość migracji czoła reakcji korozji gazowej metali, podobnie jak w typowych reakcjach topochemicznych, nie zawsze determinowana jest szybkością dyfuzji najwolniejszego reagenta w produkcie (na przykład jonów metalu poprzez warstwę tlenku metalu lub

tleny w sieci krystalicznej tlenku metalu), lecz wprost przeciwnie – o szybkości tej decyduje przede wszystkim dyfuzja najszybciej poruszającego się reagenta! Wynika to z faktu, iż w rozpatrywanym przypadku drogi szybkiego transportu muszą zapewnić stały dopływ tylko jednego z reagentów do strefy przebiegu reakcji – tlenu. Szybkość jego dyfuzji determinuje zatem przemianę chemiczną, postępowanie procesu i migrację czoła reakcji.

Korozja gazowa jest na ogół typem korozji równomiernej, to znaczy rozprzestrzeniającej się w głąb metalu jednakowo na całej powierzchni, z wytworzeniem warstwy produktów posiadającej jednakową grubość na całym obszarze podlegającym korozji. Szybkość korozji ocenia się najczęściej na podstawie przyrostu masy metalu lub objętości wytworzonych produktów bądź zużytych substratów gazowych, przeliczonych na jednostkę powierzchni korodującego metalu, a także poprzez określenie szybkości przemieszczania strefy reakcji (głębokości strefy korozji), na przykład w mm/rok.

Wzrost warstwy produktów korozji gazowej daje się na ogół opisać drugim typem krzywych ze stałe malejącą szybkością reakcji. W różnych warunkach i na różnych metalach proces ten przebiega według prawa liniowego, parabolicznego bądź logarytmicznego (patrz krzywe na rysunku 3.4.2). Zależy to głównie od natury tworzących się tlenków i szczelności pokrycia metalu warstwą produktów korozji

Na metalach, na których nie tworzą się warstwy ochronne, szybkość reakcji wzrostu warstwy tlenku jest stała. Proces utleniania przebiega wówczas według prawa liniowego:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = k_s^1 \cdot \Delta c \quad (3.4.1)$$

gdzie:  $k_s^1$  – stała szybkości reakcji utleniania,

$\Delta c$  – siła napędowa procesu,

$\tau$  – czas trwania korozji,

$\delta$  – grubość warstwy produktu reakcji (warstwy tlenku metalu), przy czym dla  $\tau = 0$  mamy  $\delta = 0$ .

Jeżeli proces utleniania przebiega w warunkach, w których skład fazy gazowej nie zależy od czasu, np. w warunkach stałego kontaktu z atmosferą powietrza, równanie 3.4.1 można uprościć, eliminując zmienną określającą siłę napędową. Rozdzielenie zmiennych i scałkowanie równania 3.4.1 w czasie od zera ( $\tau=0$ ) do dowolnej wartości  $\tau$  umożliwia określenie grubości warstwy produktów korozji w dowolnej chwili procesu:

$$\delta = k_s \cdot \tau \quad (3.4.2)$$

gdzie:  $k_s$  – współczynnik szybkości dyfuzji reagentów gazowych.

Całkowanie w dowolnym, innym zakresie czasu prowadzi do równania ogólnego:

$$\delta = k_s \cdot \tau + A \quad (3.4.3)$$

gdzie:  $A$  – stała całkowania (grubość warstwy w początkowej chwili utleniania).

Utlenianie metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych przebiega według prawa liniowego, zgodnie z którym grubość warstwy tlenkowej jest proporcjonalna do czasu utleniania. Dla tych metali kryterium szczelności warstwy tlenkowej  $\frac{W \cdot D}{w \cdot d}$  przyjmuje wartości mniejsze od jedności (patrz dane w tabeli 3.4.1).

Większość metali stosowanych w technice (na przykład nikiel, chrom, wolfram, miedź) utlenia się według prawa parabolicznego. Prawo to opisuje procesy utleniania tych metali, na których powstają szczelne warstwy produktów. W tym przypadku proces korozji hamowany jest dyfuzją reagentów poprzez warstwę tlenków i w miarę wzrostu grubości tej warstwy szybkość migracji czoła reakcji maleje.

Szybkość heterogenicznych procesów chemicznych – w tym także korozji gazowej – można wyrazić następującym równaniem formalnym:

$$\frac{dG_k}{d\tau} = k_k \cdot F \cdot \Delta c \quad (3.4.4)$$

gdzie:  $k_k$  – stała szybkości korozji,  
 $F$  – powierzchnia kontaktu metalu ze środowiskiem korodującym,  
 $\Delta c$  – siła napędowa korozji,  
 $\tau$  – czas trwania korozji,  
 $G_k$  – ilość produktu korozji.

Dla procesów przebiegających bez zakłóceń w początkowym czasie  $\tau = 0$  należałoby przyjąć  $G_k = 0$ .

Jak już wcześniej powiedziano, przy zaniedbaniu udziału dyfuzji atomów metalu poprzez warstwę tlenku można przyjąć, iż szybkość reakcji korozji będzie determinowana wyłącznie dyfuzją tlenu – szybkością jego migracji poprzez warstwę tlenkową do зоła reakcji. Zgodnie z prawem dyfuzji szybkość tę można wyrazić równaniem:

$$\frac{dG}{d\tau} = D \cdot F \cdot \frac{dc}{d\delta} \quad (3.4.5)$$

gdzie:  $G$  – ilość dyfundującego tlenu,  
 $\tau$  – czas dyfuzji,  
 $D$  – współczynnik dyfuzji tlenu,  
 $\frac{dc}{d\delta}$  – gradient stężenia tlenu w warstwie produktu korozji,  
 $F$  – powierzchnia utleniania (wielkość powierzchni utlenianego metalu).

Równanie (3.4.5) ma sens fizyczny jedynie dla  $\delta > 0$ , ponieważ opisuje ono dyfuzję atomów poprzez warstwę tlenku metalu.

Po ustaleniu warunków stacjonarnych rozkład stężeń atomów tlenu w warstwie tlenku jest monotonicznie zmienny, zależny od głębokości warstwy. Wartość  $dc/d\delta$  można wówczas zastąpić gradientem stężenia tlenu wzdłuż drogi jego dyfuzji:

$$\frac{dc}{d\delta} = \frac{C_o - C_l}{\delta} \quad (3.4.6)$$

gdzie:  $C_o$  i  $C_l$  – stężenie tlenu, odpowiednio: na granicy z powietrzem i z powierzchnią metalu.

Szybkość dyfuzji tlenu poprzez warstwę tlenku w przeliczeniu na jednostkę powierzchni granicznej można zatem opisać równaniem:

$$u_D = \frac{dG}{d\tau} = D \cdot \frac{C_o - C_l}{\delta} \quad (3.4.7)$$

Jeżeli na powierzchni metalu istnieje już warstwa ochronna ( $\delta \neq 0$ ), dalszy postęp procesu limitowany jest dyfuzją tlenu poprzez tę warstwę. W przypadku, gdy szybkość elementarnego aktu chemicznego (utleniania metalu) jest większa od szybkości transportu tlenu do strefy przebiegu reakcji, jony lub molekuly wolnego tlenu będą natychmiast zużywane w wyniku przebiegającej reakcji chemicznej, zaś na powierzchni granicznej metal–tlenek metalu jego stężenie będzie bliskie zeru ( $C_l=0$ ). Można wówczas przyjąć, że szybkość wzrostu warstwy tlenkowej ( $u_{kor}$ ) jest równa szybkości dyfuzji tlenu ( $u_D$ ):



$$u_{kor} = u_D = \frac{D \cdot C_0}{\delta} \quad (3.4.8)$$

Proces izotermicznego utleniania metalu w atmosferze o stałym stężeniu tlenu (na przykład w atmosferze powietrza) można wówczas opisać zależnością zwaną **parabolicznym prawem** utleniania:

$$u_{kor} = \frac{d\delta}{d\tau} = \frac{k_D^I}{\delta} \quad (3.4.9)$$

Biorąc pod uwagę wcześniej poczynione zastrzeżenia, powyższa zależność może być spełniona jedynie dla  $\delta \neq 0$ .

Równanie (3.4.9) może być również wynikiem innego, niezależnego rozumowania, w którym przyjmuje się, iż stężenie tlenu na granicy faz metal–tlenek metalu nie zależy od grubości warstwy zgorzeliny (długości drogi dyfuzji tlenu!), bowiem jest determinowane potencjałem chemicznym i odpowiada stanowi równowagi z powierzchnią metalu w danej temperaturze.

Należy podkreślić, że równanie (3.4.9), a także równania (3.4.5) – (3.4.8), tracą swój sens fizyczny przy bardzo cienkich warstwach produktu korozji – tlenku metalu. Równanie opisujące paraboliczne prawo może być więc stosowane jedynie dla  $\delta \neq 0$ . Z matematycznego punktu widzenia dla  $\delta \rightarrow 0$  mamy  $d\delta/d\tau \rightarrow \infty$ , co pozostaje również w sprzeczności z faktem, że szybkość reakcji korozji w każdej chwili osiąga wartości skończone.

Po scałkowaniu równania (3.4.9) otrzymuje się dogodną do interpretacji postać równania parabolicznego:

$$\delta^2 = k_D \cdot \tau + A \quad (3.4.10)$$

gdzie:  $k_D$  – paraboliczna stała szybkości reakcji (formalnie równa:  $k_D = 2 \odot k_D^I = 2 \odot D \odot C_0$ ),  
 $A$  – stała całkowania ( $A \neq 0$ ).

W przypadku korozji przebiegającej według prawa parabolicznego wykres kwadratu grubości zgorzeliny w funkcji czasu jest prostą, której współczynnik kątowy (kąt nachylenia do osi czasu) równy jest wartości parabolicznej stałej szybkości. Przyjmuje się, iż stała całkowania  $A$  uwzględnia odstępstwa reakcji utleniania w początkowych stadium procesu. Odstępstwa te wynikają przede wszystkim z braku warunku izotermiczności początkowego etapu procesu, jak również z faktu, iż szybkość utleniania metalu w warunkach bezpośredniego kontaktu jego powierzchni z powietrzem (tlenem) może być znacznie niższa niż szybkość migracji atomów tlenu do powierzchni. Wartość stałej całkowania  $A$  równa jest rzędnej punktu przecięcia wykresu kwadratu grubości zgorzeliny w funkcji czasu przez oś  $OY$  ( $\tau = 0$ ). Należy podkreślić, iż podobnie jak równanie paraboliczne, tak i inne typy równań kinetycznych nie opisują w sposób zadowalający granicznych etapów zjawiska korozji. W każdym z tych przypadków dla  $\tau = 0$  należy przyjąć  $\delta \neq 0$ , co uzasadnia się odstępstwami warunków początkowych od warunków przebiegu procesu.

W ustalonych warunkach utleniania (określony metal i stężenie tlenu) wartość stałej szybkości utleniania ( $k_D$ ) jest charakterystyczna dla danego metalu i zależy tylko od temperatury.

Niekiedy wzrost grubości warstwy w czasie następuje wolniej, niż wynika to z prostego mechanizmu dyfuzyjnego hamowania, prowadzącego do prawa parabolicznego. W szeregu przypadków, szczególnie w warunkach niewysokich temperatur, utlenianie metali może przebiegać według **prawa logarytmicznego**:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{k}{e^{\delta}} \quad (3.4.11)$$

lub

$$\delta = \ln(k \cdot \tau) \quad (3.4.11a)$$

zaś w bardzo wysokich temperaturach według **prawa kubicznego**:

$$\delta^3 = k \cdot \tau + C \quad (3.4.12)$$

gdzie:  $k$  – stała szybkości reakcji,  
 $e$  – podstawa logarytmu naturalnego.

Należy podkreślić, iż zależność logarytmiczna jest charakterystyczna dla procesów niskotemperaturowego utleniania większości metali, w tym żelaza.

### 3.4.4. Opis ćwiczenia

#### 3.4.4.1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest przekazanie podstawowej wiedzy o zjawisku korozji gazowej oraz zapoznanie z grawimetryczną techniką badań kinetycznych oraz metodyką obróbki danych i opisu kinetyki heterogenicznej reakcji chemicznej (na przykładzie gazowej korozji metali przebiegającej w wysokich temperaturach).

#### 3.4.4.2. Zadania

1. Określić dynamikę procesu korozji gazowej próbki metalu w dwóch temperaturach wskazanych przez prowadzącego ćwiczenie (przeprowadzić eksperymenty izotermicznego utleniania celem pozyskania krzywych  $TG$  przebiegu procesu korozji w formie zapisu elektronicznego).
2. Wybrać postać równania kinetycznego opisującego przebieg zjawiska korozji (poprzez aproksymację danych doświadczalnych do różnej postaci krzywych kinetycznych).
3. Wyznaczyć parametry równania kinetycznego (stałą szybkości reakcji i energię aktywacji).
4. Określić charakter zjawiska korozji (typ warstwy tlenkowej powstającej na badanej próbce metalu).

*Uwaga: próbkę metalu i warunki pomiaru wskaże prowadzący ćwiczenia.*

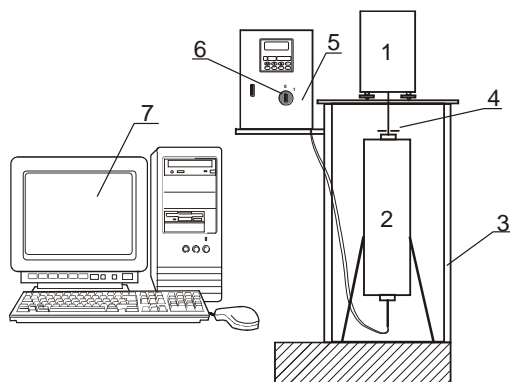
#### 3.4.4.3. Sprzęt

1. Zestaw do badania dynamiki korozji gazowej (rysunek 3.4.3).
2. Drucik do zawieszania próbki na wadze.
3. Drobnny sprzęt – 1 komplet (pobiera się od prowadzącego ćwiczenia).

#### 3.4.4.4. Opis aparatury

Schemat aparatury do badania dynamiki zjawiska korozji gazowej metali w wysokich temperaturach ilustruje rysunek 3.4.3. Zestaw składa się z następujących elementów:

- 1) reaktora przepływowego, umieszczonego w piecu rurowym (2) zasilanym oporowo prądem zmiennym poprzez układ regulacji temperatury z programatorem FP93 (5),



Rysunek 3.4.3. Schemat aparatury do badania dynamiki korozji gazowej w wysokich temperaturach (1 – waga elektroniczna, 2 – piec rurowy, 3 – konstrukcja nośna, 4 – przesyłony zamykający piec, 5 – regulator temperatury FP93, 6 – włącznik główny regulatora, 7 – komputer)

- 2) wagi elektronicznej (1) umieszczonej na konstrukcji nośnej (3), umożliwiającej sprzężenie jej z reaktorem przepływowym oraz zapobiegającej przenoszeniu przypadkowych drgań,
- 3) komputera (7) z zainstalowanym programem do akwizycji danych doświadczalnych z wagi.

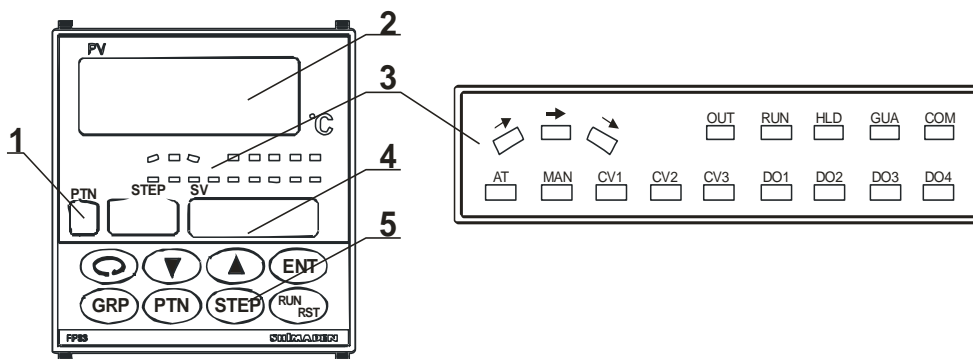
Przez otwór w obudowie wagi wyprowadzona jest nić (drucik) ze stali żaroodpornej, zamocowana na zaczepie wagi i służąca do zawieszania badanej próbki metalu. Drucik winien przechodzić pionowo wzdłuż osi pieca rurowego umieszczonego pod wagą i sięgać połowy jego wysokości. W środku pieca umieszczona jest termopara (Fe-const), służąca do pomiaru temperatury w strefie przebiegu reakcji. Regulacji temperatury pieca dokonuje się za pomocą programu „*korozja\_cw9.vi*” z poziomu komputera (patrz *Kooo*) lub bezpośrednio za pomocą zmiany parametrów na panelu regulatora (patrz *Obsługa regulatora programowalnego Shimaden FP93*).

Dolny i górny otwór pieca rurowego zaopatrzone są w przesyłony (4) do regulacji ciągu powietrza, analogiczne do urządzeń stosowanych w palnikach gazowych. Umożliwiają one odpowiednią regulację przepływu powietrza, nieodzowną do uzyskania zadanych temperatur oraz uniknięcia wpływu „ciągu” na wskazania wagi.

### 1. Obsługa regulatora programowalnego Shimaden FP93

Na rysunku 3.4.4 przedstawiono widok przedniego panelu regulatora temperatury FP93. Aparat wyposażony jest w wyświetlacz aktualnej wartości temperatury czytanej z termopary znajdującej się w reaktorze, wyświetlacze parametrów konfiguracyjnych, panel przyciskowy do zmiany tych parametrów oraz lampki sygnalizujące aktualny stan urządzenia. Do najważniejszych lampek stanu należą:

- RUN – miga podczas wykonywania programu w trybie *FIX* (tryb ustalonego profilu temperatury)
- COM – świeci, gdy aktywna jest komunikacja urządzenia w trybie *com*.



Rysunek 3.4.4. Schemat przedniej części panelu regulatora programowalnego Shimaden FP93 (1 – wyświetlacz numeru poziomu, 2 – wyświetlacz mierzonej wartości temperatury pieca, 3 – lampki sygnalizujące aktualny stan urządzenia, 4 – wyświetlacz docelowej wartości zadanej, 5 – panel przycisków

Przygotowanie urządzenia do pracy:

1. Włączyć regulator temperatury, przełączając przełącznik zasilania (poz. 6 na rysunku 3.4.3) w pozycję 1.
2. Ustawić regulator w tryb *Loc* poprzez wciśnięcie przycisku **TRYB.LOC**.
3. Zgodnie z poleceniem prowadzącego ćwiczenia dokonać nastawy temperatury:
  - Za pomocą przycisku (oznaczonego odpowiednią strzałką) umieszczonego w panelu regulatora wprowadzić zadaną nastawę temperatury,
  - Zatwierdzić temperaturę przyciskając przycisk ENT.
4. Włączyć ogrzewanie pieca:
  - Wcisnąć i przytrzymać przez 2 sek. przycisk RUN/RST.
4. Po zakończeniu pomiaru wyłączyć ogrzewanie pieca przez naciśnięcie i przytrzymanie przycisku RUN/RST.

*Uwaga:*

*Wprowadzanie nastaw temperatury z wykorzystaniem panelu regulatora FP93 należy wykonać, jeżeli prowadzący ćwiczenia nie zaleci wykonanie tej czynności za pomocą programu „korozja\_cw9.vi” zainstalowanego na komputerze (wówczas regulator FP93 winien być zabezpieczony przed wprowadzaniem nastaw z własnego panelu poprzez przełączenie w tryb pracy Com poprzez wciśnięcie na panelu programu przycisku **TRYB.COM**. Szczegółowy sposób postępowania z wykorzystaniem programu „korozja\_cw9.vi” opisano w części „Wykonanie ćwiczenia”*

## 2. Obsługa wagi elektronicznej OHAUS Analytical Plus

Waga elektroniczna przeznaczona jest do precyzyjnych pomiarów masy w warunkach laboratoryjnych. Najważniejsze z parametrów technicznych urządzenia zestawiono w tabeli 3.4.2.

Tabela 3.4.2 Najważniejsze parametry techniczne wagi elektronicznej OHAUS Analytical Plus

Dane techniczne	Jednostka	Wartość
Obciążenie maksymalne	[g]	110
Obciążenie minimalne	[mg]	10
Temperatura stosowania	[°C]	10-40

Po włączeniu zasilania waga wykona test wyświetlacza cyfrowego i przejdzie do stanu wyświetlania wartości zerowej. W tym czasie następuje proces stabilizacji termicznej

urządzenia, który trwa ok. 30 minut. Po upływie tego czasu należy wcisnąć przycisk tarowania (*TARE*, patrz rysunek 3.4.5). W przypadku, kiedy wyświetlacz pokazuje wartość niezerową proces tarowania należy powtórzyć.

*Uwaga:*

*W czasie stabilizacji wagi wskazania wyświetlacza mogą ulegać zmianie.*

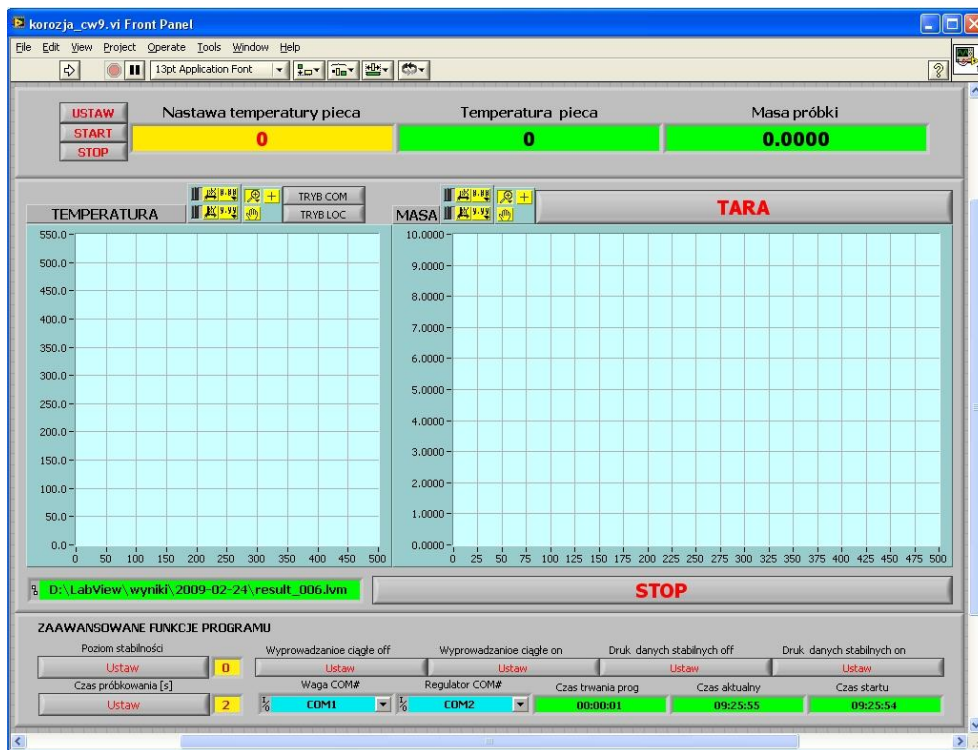
*W przerwach pomiędzy seriami pomiarów nie należy wyłączać zasilania wagi. Zaleca się natomiast wyłączenie wyświetlacza przyciskiem OFF. W przypadku odłączenia zasilania należy ponownie przeprowadzić proces stabilizacji termicznej urządzenia.*



Rysunek 3.4.5. Schemat przedniej części panelu wagi OHAUS Analytical Plus. (*PRINT* – przesłanie aktualnie wyświetlanej wartości wyświetlacza do portu com, *MODE* – przycisk aktywowania funkcji konfiguracyjnych wagi, *OFF* – wyłączenie wyświetlacza, *ON/TARE* – włączanie wyświetlacza lub tarowanie w zależności od stanu urządzenia)

### 3. Obsługa programu „korozja\_cw\_9.vi”.

W celu prowadzenia akwizycji danych z wagi należy uruchomić program „korozja\_cw\_9.vi”. Wygląd programu przedstawiono na rysunku:



Rysunek 3.4.5. Wygląd panelu programu *korozja\_cw9.vi* w stanie nieaktywnym.

Okno programu „korozja\_cw9.vi” składa się z czterech zasadniczych części. Od góry ekranu wyróżniamy:

- pasek menu - jego wygląd zmienia się w zależności od stanu programu. Na rysunku 3.4.5 przedstawiono widok programu w stanie nieaktywnym,
- pasek nastaw – służy do zmiany nastawy temperatury pieca oraz wyświetla aktualne wartości masy próbki i temperatury w reaktorze podczas eksperymentu,
- pasek wykresów – w stanie aktywnym programu na wykresach przedstawiane są krzywe wartości temperatury pieca i masy próbki w funkcji kolejnego cyklu odczytu. Częstotliwość „próbkowania” odczytów wartości mierzonych (masy i temperatury) może być zaprogramowana przy pomocy funkcji *Czas próbkowania* umieszczonej w pasku funkcji zaawansowanych.  
Pasek wykresów zawiera ponadto pole deklaracji miejsca zapisu danych<sup>1</sup> oraz przycisk *STOP*. Po przyciśnięciu przycisku *STOP* program przechodzi do stanu nieaktywnego.
- pasek funkcji zaawansowanych – umożliwia zmianę niektórych funkcji wagi, które dotyczą sposobu wyprowadzania danych do portu RS-232 (ciągłe wyprowadzanie danych, wyprowadzanie tylko danych stabilnych) oraz zmianę parametrów stabilności. W pasku funkcji zaawansowanych umieszczono ponadto kontrolki wyboru numeru portu *COM* wagi oraz regulatora. Pasek udostępnia również parametry takie jak: „czas aktywacji programu”, „czas aktualny”, oraz „czas trwania programu” - czyli czas, jaki upłynął od ostatniej aktywacji programu do chwili obecnej.

#### 3.4.4.5. Wykonanie ćwiczenia

##### 1. Przygotowanie próbki folii metalu

###### *Oczyszczenie powierzchni próbki*

Powierzchnia metalu jest zazwyczaj zanieczyszczona i pokryta warstewką tlenków lub innych związków, na przykład zasadowych węglanów. Przygotowanie próbki folii metalu do badań polega na usunięciu z jej powierzchni wytworzonej warstewki niemetalicznej. Czynność tę wykonuje się na drewnianej deszczulce za pomocą drobnego papieru ściernego. Po oczyszczeniu folię należy wypolerować drobnodziarnistym papierem ściernym.

###### *Zwinięcie i przygotowanie folii do zawieszenia*

W oczyszczonej i wypolerowanej folii należy zrobić otworek (do przełożenia ucha drucika żaroodpornego, na którym próbkę wiesz się na dźwigni wagi), a następnie zwinąć ją w rulon o średnicy zewnętrznej nie przekraczającej 2cm.

*Uwaga: Otwór na ucho nici powinien być zlokalizowany przy krótszej krawędzi folii, od której należy zacząć jej zwijanie. Folię metalową należy zwijać wraz z załączonym paskiem kartonu. Po usunięciu paska kartonowego w rulonie folii metalowej pozostają kanały zapewniające swobodną dyfuzję powietrza podczas procesu utleniania. Omawiane czynności wykonuje się za pomocą specjalnego zestawu narzędzi.*

---


<sup>1</sup> Dane z programu zapisywane są w katalogu: *C:/LabView/wyniki/aktualna data/*, w pliku *result\_0x.lvm*, gdzie „x” oznacza numer kolejnych aktywacji programu.

## 2. Przygotowanie zestawu do wykonania ćwiczenia.

### a) Przygotowanie wagi do pracy

Przygotowanie wagi polega na wykonaniu czynności opisanych w p. *Obsługa wagi elektronicznej OHAUS Analytical Plus* (patrz p.2 w rozdziale 3.4.4.4. *Opis aparatury*) i obejmuje: stabilizację termiczną, wytarowanie i wyzerowanie wagi.

### b) Przygotowanie programu „korozja\_cw9.vi”

Po uruchomieniu stanowiska komputerowego należy aktywować program „korozja\_cw9.vi” przyciskiem  z paska menu. Program automatycznie pobiera dane z wagi oraz regulatora temperatury i na bieżąco wyświetla je na wykresach w funkcji czasu<sup>2</sup>. Po około 15 minutach należy przerwać akwizycję danych poprzez przyciśnięcie przycisku „STOP”, znajdującego się bezpośrednio pod wykresami masy i temperatury.


### c) Zawieszenie próbki metalu


Zwiniętą w rulon folię należy zawiesić na druciku żaroodpornym (przekładając jej ucho przez otwór w folii), umieścić w zimnym piecu, podwiesić do zaczepu wagi i zważyć.


*Uwaga: Przed zawieszeniem próbki metalu do zaczepu wagi należy sprawdzić poprawność ustawienia pieca względem wagi i przesuując go (bardzo delikatnie) poszukać takiego ustawienia, przy którym swobodnie zwisający z wagi drucik żaroodporny będzie idealnie osiowo „wchodzić” do wnętrza pieca.*

## 3. Stabilizacja temperatury pieca

Po sprawdzeniu stabilności pomiaru masy należy przerwać akwizycję danych poprzez przyciśnięcie przycisku „STOP”, (znajdującego się bezpośrednio pod wykresami masy i temperatury na ekranie programu „korozja\_cw9.vi”) i zdjąć próbkę metalu z wagi wraz z częścią drucika żaroodpornego. W dalszej kolejności należy ponownie aktywować program „korozja\_cw9.vi” i wprowadzić parametry doświadczenia według wskazówek prowadzącego.

Wartość temperatury należy wprowadzić z klawiatury komputera w pole „Nastawa temperatury pieca”, po czym wcisnąć przycisk . Po wykonaniu tej czynności należy sprawdzić, czy regulator przyjął wprowadzony parametr. Jeśli wyświetlacz regulatora znajduje się w pozycji wyświetlania nastawy trybu temperatury ustalonej „FIX”, w polu widoczna będzie wprowadzona wartość temperatury.


Uruchomienie ogrzewania pieca<sup>3</sup> następuje poprzez przyciśnięcie przycisku . Na odpowiednim polu paska wykresów obserwuje się wówczas krzywą narostu temperatury pieca. Proces stabilizacji temperatury pieca należy prowadzić do momentu uzyskania plato na krzywej temperatury.

*Uwaga: Regulator wyposażony jest w zabezpieczenie przed zmianą parametrów z własnego panelu. Aby program „korozja\_cw9.vi” funkcjonował poprawnie wymagane jest włączenie Trybu Com! Zmiany trybu można dokonać poprzez wciśnięcie na panelu programu przycisku . Po zakończeniu pomiarów zaleca się przełączenie regulatora do trybu Loc, w celu umożliwienia pracy regulatora w trybie ręcznej zmiany nastaw.*

<sup>2</sup> Dane rysowane są na wykresie w zależności od ustawienia parametru „Czas próbkowania”. Jeżeli czas próbkowania wynosi 2s wtedy punkty na wykresie rysowane są co dwie sekundy. Aby program pracował stabilnie nie zaleca się stosowania krótszych czasów próbkowania jak 2s.

<sup>3</sup> Wyświetlacz regulatora wyposażony jest w kontrolki diagnostyczne, które na bieżąco wskazują status aparatu. Etap ogrzewania regulator sygnalizuje migającą kontrolką „RUN” patrz rysunek 3.4.4

#### 4. Wykonanie pomiaru

Po osiągnięciu zadanej temperatury pieca próbkę należy ponownie zawiesić na druciku, wprowadzić ją do pieca (odchylając na zewnątrz przesłony (4) wskazane na rys. 3.4.3.), połączyć z górną częścią drucika zamontowaną na zaczepie wagi, po czym zamknąć przesłony pieca. Czynności te należy wykonać możliwie szybko, aby chwilowo zwiększony ciąg powietrza nie spowodował obniżenia temperatury pieca. Po wprowadzeniu próbki do pieca należy możliwie szybko aktywować program „korozja\_cw9.vi” zbierający dane przyciskiem .

Po upływie ustalonego okresu czasu przewidzianego na wykonanie pomiaru, należy zakończyć proces ważenia poprzez wciśnięcie przycisku „STOP”, wyjąć próbkę z pieca, dokonać jej oględzin i opisać wygląd.

Celem wykonania pomiaru izotermicznego utleniania metalu w drugiej zadanej temperaturze należy ponownie aktywować program, przestawić temperaturę pieca, włączyć program ogrzewania i po osiągnięciu stabilizacji temperatury pieca założyć nową próbkę metalu (uprzednio przygotowaną i zważoną zgodnie z opisem..) i kontynuować pomiar według punktów 1-4.

#### 3.4.4.6. Opracowanie wyników doświadczeń

1. Parametry doświadczenia należy zestawić wg wzoru tabeli 3.4.3.

Tabela 3.4.3. Parametry doświadczenia

1.	rodzaj próbki metalu	
2.	temperatura pomiaru, [°C]	
3.	wymiary próbki: długość [cm]	
4.	szerość, [cm]	
5.	całkowita (obustronna) pow. próbki, [cm <sup>2</sup> ]	
6.	początkowa masa próbki, [mg]	
7.	koncowa masa próbki, [mg]	
8.	czas pomiaru, [sec]	

2. Wyniki badań należy zestawić w wzoru tabeli 3.4.4.

Tabela 3.4.4. Przebieg utleniania metalu w wysokiej temperaturze

A	B	C	D	E	F	G	H	I
czas, $\tau$ [sec]	T [°C]	masa $G_t$ [mg]	śr. masa $G_r$ [mg]	$\lg \tau$	$\Delta G^*$ [mg]	$\Delta G_S^{**}$ [mg/m <sup>2</sup> ]	$(\Delta G_S)^{2***}$ [(mg/m <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> ]	Uwagi
					=Di -D1	=Fi/S <sub>Cu</sub>	=Gi' <sup>2</sup>	

\* Przyrost masy próbki;  $\Delta G = G_r - G_o$ ,

\*\* Przyrost masy próbki odniesiony do jednostki powierzchni S;

$$\Delta G_S = \frac{\Delta G}{S} \quad (3.4.13)$$

\*\*\* Kwadrat przyrostu masy próbki,

gdzie:  $G_o$  – początkowa masa próbki (przed utlenianiem) [g],

$G_r$  – masa próbki po określonym czasie  $\tau$  [g],

S – powierzchnia próbki [m<sup>2</sup>].

9. Na podstawie danych zestawionych w tabeli 3.4.3 sporządzić wykresy (dla obu temperatur pomiaru) w układzie współrzędnych kartezjańskich:

$$\Delta G_S = f(\tau), (\Delta G_S)^2 = f(\tau) \text{ oraz } \Delta G_S = f(\lg \tau).$$



10. Na podstawie sporządzonych wykresów określić równanie, które charakteryzuje najlepsze dopasowanie wyników doświadczalnych do liniowej postaci funkcji.

*Uwaga: Osoby chętne mogą określić współczynniki korelacji liniowej funkcji i na tej podstawie dokonać wyboru równania opisującego wyniki badań. Współczynnik korelacji  $r$  jest wskaźnikiem określającym stopień liniowej zależności pomiędzy dowolnym zbiorem  $X$  i  $Y$ . Z definicji wynika, iż bezwzględna wartość  $r$  nie może być większa od jedności:*

$$|r| \leq 1$$

Gdy  $r=1$ , to wartości  $X$  i  $Y$  są związane liniową dodatnią zależnością funkcyjną (linie regresji  $Y$  względem  $X$  i  $X$  względem  $Y$  pokrywają się wzajemnie). Gdy  $r=-1$ , wówczas mówimy o korelacji liniowej ujemnej, zaś gdy  $r=0$ , to nie istnieje liniowa zależność korelacyjna między  $X$  i  $Y$ . Najlepsze dopasowanie danych doświadczalnych osiąga się zatem w przypadku, kiedy  $|r|$  przyjmuje wartości najbliższe jedności. Współczynnik korelacji liniowej możemy obliczyć ze wzoru:

$$r = \frac{n \cdot \sum x_i \cdot y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \cdot [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (3.4.14)$$

gdzie:  $n$  – liczba punktów eksperymentalnych.

Jeżeli najlepsze dopasowanie osiągnięto w przypadku aproksymacji danych doświadczalnych do funkcji  $\Delta G_S = f(\tau)$ , wówczas przebieg reakcji utleniania badanej próbki metalu opisuje równania liniowe:  $\delta = k \cdot \tau$ .

Jeżeli najlepszą korelację liniową osiąga się w układzie  $(\Delta G_S)^2 = f(\tau)$ , wówczas dane eksperymentalne opisuje równanie:  $\delta^2 = k_D \cdot \tau + A$

Jeśli najlepsze dopasowanie danych doświadczalnych osiąga się w układzie współrzędnych  $\Delta G_S = f(\lg \tau)$ , wówczas proces utleniania podlega prawu logarytmicznemu:  $\delta = \ln(k \cdot \tau)$ .

4. Po ustaleniu typu równania kinetycznego opisującego wyniki doświadczeń należy określić stałą równania (stałą szybkości reakcji –  $k$ ) dla obu izotermicznych eksperymentów. Wartość stałej można wyznaczyć podczas komputerowej aproksymacji danych eksperymentalnych do określonej postaci funkcji (stała będzie równa współczynnikowi kierunkowemu liniowej postaci funkcji) lub matematycznie na podstawie odpowiedniego algorytmu:

przy liniowym przebiegu utleniania:

$$k = \frac{[\Delta G_S]_1 - [\Delta G_S]_2}{\tau_1 - \tau_2} \quad (3.4.15)$$

przy parabolicznym przebiegu utleniania:

$$k = \frac{[\Delta G_S^2]_1 - [\Delta G_S^2]_2}{\tau_1 - \tau_2} \quad (3.4.16)$$

przy logarytmicznym przebiegu utleniania:

$$k = \frac{[\Delta G_S]_1 - [\Delta G_S]_2}{\lg \tau_1 - \lg \tau_2} \quad (3.4.17)$$

gdzie indeksy 1,2 odpowiadają dowolnym punktom (chwili) postępu reakcji.

*Uwaga: celem dokładnego wyznaczenia wartości stałej  $k$  do obliczeń należy wybierać punkty leżące na prostej i maksymalnie oddalone od siebie.*

5. Określić energię aktywacji reakcji ( $E$ ) i stałą przedeksponencjalną równania Arrheniusa ( $A$ ).

Stała szybkości reakcji związana jest z temperaturą następującą zależnością matematyczną:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.4.18)$$

Po zlogarytmowaniu tego równania otrzymuje się liniową postać zależności Arrheniusa:

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{RT} \cdot 0,4343 \quad (3.4.19)$$

gdzie:  $0,4343 = \lg(e)$ ;  $e = 2,71828$  (podstawa logarytmu naturalnego).

Dla dwu dowolnych izotermicznych eksperymentów przebiegających w temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ , odpowiednie wyrażenia Arrheniusa wiążące stałą szybkości reakcji z temperaturą stanowią układ równań:

$$\lg k_1 = \lg A - \frac{E}{RT_1} \cdot 0,4343 \quad (3.4.20a)$$

$$\lg k_2 = \lg A - \frac{E}{RT_2} \cdot 0,4343 \quad (3.4.20b)$$

Jeżeli argument funkcji określimy jako zbiór wartości odwrotności temperatury, zaś wartość funkcji zdefiniujemy jako logarytm ze stałej szybkości reakcji ( $\lg k = f(1/T)$ ), to równania (3.4.20a i 3.4.20b) stanowią prosty do rozwiązania układ równań liniowych.

Odpowiednie przekształcenia umożliwią obliczenie wartości energii aktywacji ( $E$ ):

$$E = \frac{-2,303 \cdot R \cdot (\lg k_1 - \lg k_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (3.4.21)$$

Wygodniejszą w obliczeniach formą równania (3.4.21), a z całą pewnością bezpieczniejszą jeśli chodzi o uniknięcie błędów zaokrągleń podczas operacji matematycznych, jest wyrażenie eliminujące konieczność wykonywania operacji na bardzo małych liczbach (wartości odwrotności temperatury), posiadające następującą postać:

$$E = \frac{-2303 \cdot R \cdot (\lg k_1 - \lg k_2)}{\frac{1000}{T_1} - \frac{1000}{T_2}} \quad (3.4.22)$$

gdzie:  $2,303 = 0,4343^{-1}$ ,

$R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  – stała gazowa.

Po obliczeniu wartości energii aktywacji stałą  $A$  znajduje się z równania:

$$\lg A = \lg k_i + \frac{E}{RT_i} \cdot 0,4343 \quad (3.4.23a)$$

bądź:

$$A = k_i \cdot \frac{I}{e^{-E/RT_i}} \quad (3.4.23b)$$

6. Wyniki częściowe i końcowe należy umieścić w tabeli 3.4.4.

B. Opracowanie danych pozyskanych w formie elektronicznego zapisu.

Tabela 3.4.4. Zestawienie parametrów równania kinetycznego reakcji utleniania metalu

Temperatura		$\frac{1000}{T}$	$k$ [g/m <sup>2</sup> ·godz]	$E$ [J/mol]	$A$
[°C]	[K]				

### klasyka

11. Wyniki badań należy zestawić w tabeli według wzoru tabeli 3.4.3.

Tabela 3.4.3. Przebieg utleniania metalu w wysokiej temperaturze

Rodzaj próbki (metal)..... Temperatura pomiaru: ..... °C  
 Wymiary próbki: długość ..... cm, szerokość ..... cm  
 Dwustronna powierzchnia próbki ( $S$ ): ..... m<sup>2</sup>  
 Początkowa masa próbki ( $G_0$ ): ..... g

Czas utleniania		Masa próbki $G_\tau$ [g]	Przyrost masy próbki			Uwagi
$\tau$ [min]	$\lg\tau$		$\Delta G^*$ [g]	$\Delta G_S^{**}$ [g/m <sup>2</sup> ]	$(\Delta G_S)^{2***}$ [(g/m <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> ]	
0			0	0	0	
1						
2						
...						

\* Przyrost masy próbki;  $\Delta G = G_\tau - G_0$ .

\*\* Przyrost masy próbki odniesiony do jednostki powierzchni  $S$ ;

$$\Delta G_S = \frac{\Delta G}{S} \quad (3.4.13)$$

\*\*\* Kwadrat przyrostu masy próbki,

gdzie:  $G_0$  – początkowa masa próbki (przed utlenianiem) [g],  
 $G_\tau$  – masa próbki po określonym czasie  $\tau$  [g],  
 $S$  – powierzchnia próbki [m<sup>2</sup>].

12. Na podstawie danych zestawionych w tabeli 3.4.3 sporządzić wykresy (dla obu temperatur pomiaru) w układzie współrzędnych kartezjańskich:

$$\Delta G_S = f(\tau), (\Delta G_S)^2 = f(\tau) \text{ oraz } \Delta G_S = f(\lg \tau).$$

13. Na podstawie sporządzonych wykresów określić równanie, które charakteryzuje najlepsze dopasowanie wyników doświadczalnych do liniowej postaci funkcji.

*Uwaga: Osoby chętne mogą określić współczynniki korelacji liniowej funkcji i na tej podstawie dokonać wyboru równania opisującego wyniki badań. Współczynnik korelacji  $r$  jest wskaźnikiem określającym stopień liniowej zależności pomiędzy dowolnym zbiorem  $X$  i  $Y$ . Z definicji wynika, iż bezwzględna wartość  $r$  nie może być większa od jedności:*

$$|r| \leq 1$$

*Gdy  $r=1$ , to wartości  $X$  i  $Y$  są związane liniową dodatnią zależnością funkcyjną (linie regresji  $Y$  względem  $X$  i  $X$  względem  $Y$  pokrywają się wzajemnie). Gdy  $r=-1$ , wówczas mówimy o korelacji liniowej ujemnej, zaś gdy  $r=0$ , to nie istnieje liniowa zależność*

korelacyjna między  $X$  i  $Y$ . Najlepsze dopasowanie danych doświadczalnych osiąga się zatem w przypadku, kiedy  $|r|$  przyjmuje wartości najbliższe jedności. Współczynnik korelacji liniowej możemy obliczyć ze wzoru:

$$r = \frac{n \cdot \sum x_i \cdot y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \cdot [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (3.4.14)$$

gdzie:  $n$  – liczba punktów eksperymentalnych.

Jeżeli najlepsze dopasowanie osiągnięto w przypadku aproksymacji danych doświadczalnych do funkcji  $\Delta G_s = f(\tau)$ , wówczas przebieg reakcji utleniania badanej próbki metalu opisuje równanie liniowe:  $\delta = k \cdot \tau$ .

Jeżeli najlepszą korelację liniową osiąga się w układzie  $(\Delta G_s)^2 = f(\tau)$ , wówczas dane eksperymentalne opisuje równanie:  $\delta^2 = k_D \cdot \tau + A$

Jeśli najlepsze dopasowanie danych doświadczalnych osiąga się w układzie współrzędnych  $\Delta G_s = f(\lg \tau)$ , wówczas proces utleniania podlega prawu logarytmicznemu:  $\delta = \ln(k \cdot \tau)$ .

- Po ustaleniu typu równania kinetycznego opisującego wyniki doświadczeń należy określić stałą równania (stałą szybkości reakcji –  $k$ ) dla obu izotermicznych eksperymentów. Wartość stałej można wyznaczyć podczas komputerowej aproksymacji danych eksperymentalnych do określonej postaci funkcji (stała będzie równa współczynnikowi kierunkowemu liniowej postaci funkcji) lub matematycznie na podstawie odpowiedniego algorytmu:

przy liniowym przebiegu utleniania:

$$k = \frac{[\Delta G_s]_1 - [\Delta G_s]_2}{\tau_1 - \tau_2} \quad (3.4.15)$$

przy parabolicznym przebiegu utleniania:

$$k = \frac{[\Delta G_s^2]_1 - [\Delta G_s^2]_2}{\tau_1 - \tau_2} \quad (3.4.16)$$

przy logarytmicznym przebiegu utleniania:

$$k = \frac{[\Delta G_s]_1 - [\Delta G_s]_2}{\lg \tau_1 - \lg \tau_2} \quad (3.4.17)$$

gdzie indeksy 1,2 odpowiadają dowolnym punktom (chwili) postępu reakcji.

*Uwaga: celem dokładnego wyznaczenia wartości stałej  $k$  do obliczeń należy wybierać punkty leżące na prostej i maksymalnie oddalone od siebie.*

- Określić energię aktywacji reakcji ( $E$ ) i stałą przedeksponencjalną równania Arrheniusa ( $A$ ).

Stała szybkości reakcji związana jest z temperaturą następującą zależnością matematyczną:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.4.18)$$

Po zlogarytmowaniu tego równania otrzymuje się liniową postać zależności Arrheniusa:

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{RT} \cdot 0,4343 \quad (3.4.19)$$

gdzie:  $0,4343 = \lg(e)$ ;  $e = 2,71828$  (podstawa logarytmu naturalnego).

Dla dwu dowolnych izotermicznych eksperymentów przebiegających w temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ , odpowiednie wyrażenia Arrheniusa wiążące stałą szybkości reakcji z temperaturą stanowią układ równań:

$$\lg k_1 = \lg A - \frac{E}{RT_1} \cdot 0,4343 \quad (3.4.20a)$$

$$\lg k_2 = \lg A - \frac{E}{RT_2} \cdot 0,4343 \quad (3.4.20b)$$

Jeżeli argument funkcji określimy jako zbiór wartości odwrotności temperatury, zaś wartość funkcji zdefiniujemy jako logarytm ze stałej szybkości reakcji ( $\lg k = f(1/T)$ ), to równania (3.4.20a i 3.4.20b) stanowią prosty do rozwiązania układ równań liniowych.

Odpowiednie przekształcenia umożliwią obliczenie wartości energii aktywacji ( $E$ ):

$$E = \frac{-2,303 \cdot R \cdot (\lg k_1 - \lg k_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (3.4.21)$$

Wygodniejszą w obliczeniach formą równania (3.4.21), a z całą pewnością bezpieczniejszą jeśli chodzi o uniknięcie błędów zaokrągleń podczas operacji matematycznych, jest wyrażenie eliminujące konieczność wykonywania operacji na bardzo małych liczbach (wartości odwrotności temperatury), posiadające następującą postać:

$$E = \frac{-2303 \cdot R \cdot (\lg k_1 - \lg k_2)}{\frac{1000}{T_1} - \frac{1000}{T_2}} \quad (3.4.22)$$

gdzie:  $2,303 = 0,4343^{-1}$ ,

$R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  – stała gazowa.

Po obliczeniu wartości energii aktywacji stałą  $A$  znajduje się z równania:

$$\lg A = \lg k_i + \frac{E}{RT_i} \cdot 0,4343 \quad (3.4.23a)$$

bądź:

$$A = k_i \cdot \frac{1}{e^{-E/RT_i}} \quad (3.4.23b)$$

7. Wyniki częściowe i końcowe należy umieścić w tabeli 3.4.4.

B. Opracowanie danych pozyskanych w formie elektronicznego zapisu.

Tabela 3.4.4. Zestawienie parametrów równania kinetycznego reakcji utleniania metalu

Temperatura		$\frac{1000}{T}$	$k$ [g/m <sup>2</sup> ·godz]	$E$ [J/mol]	$A$
[°C]	[K]				

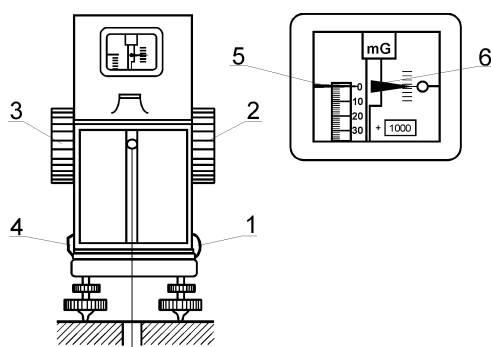
## Dodatek

### Obsługa wagi torsyjnej

Schemat wagi przedstawia rysunek 3.4.4. Waga torsyjna jest przyrządem wymagającym ostrożnej obsługi – nagłe szarpnięcie za szalkę, zawieszoną próbkę lub przeciążenie wagi z reguły prowadzi do wygięcia belki i zniszczenia przyrządu. Wszelkie czynności: zawieszanie próbek bądź obciążanie drugiej strony dźwigni odpowiednimi odważnikami należy zatem *prowadzić przy zaaretowanej wadze*. Aretowanie wagi polega na przekręceniu pokrętła (1) o 180°, tak aby czerwona kropka pokrętła znalazła się naprzeciw litery „Z”.

Po zawieszeniu próbki na nici wagi (masa próbki nie może przekraczać dopuszczalnego obciążenia przyrządu) w pierwszej kolejności należy nastawić odpowiedni zakres ważenia, tj. obciążyć przeciwną stronę belki odważnikiem odpowiadającym całkowitej liczbie gramów ważonej próbki. Czynność tę przeprowadza się przy pomocy pokrętła (2) – rysunek 3.4.4.

*Uwaga: podczas tej czynności dozwolony jest obrót pokrętłem tylko w prawo, co uwidacznia strzałka na pokrętle!*



Rysunek 3.4.4. Schemat wagi torsyjnej z widokiem okienka wagi (1 – pokrętło aretowania wagi, 2 – pokrętło (dźwignia) zakresu wagi, 3 – pokrętło sprężyny torsyjnej, 4 – pokrętło stanu początkowego dźwigni wagi, 5 – wskaźnik stanu początkowego, 6 – wskazówka)

### Przykład ważenia

*Tarowanie:* Przed przystąpieniem do ważenia w pierwszej kolejności należy przeprowadzić tarowanie wagi, które polega na odpowiednim ustawieniu wskazówki stanu początko-

wego (5) na skali bębna sprężyny torsyjnej. W tym celu przy nieobciążonej dźwigni wagi (na dźwigni zamocowana jest wyłącznie nić żaroodporna) należy odaretować wagę pokrętłem (1) i pokrętłem (3) poszukiwać takiego stopnia napięcia sprężyny torsyjnej, aby dźwignia wagi osiągnęła stan równowagi (wskazówkę (6) widoczną w okienku i połączoną z dźwignią wagi należy sprowadzić do położenia zerowego).

Po ustaleniu stanu równowagi dźwigni, pokrętłem (4) należy sprowadzić wskazówkę stanu początkowego (5) do położenia „zerowego” na skali bębna (lub do innego dowolnego położenia). Po wytarowaniu należy zapamiętać ustawienie położenia wskazówki stanu początkowego i nie zmieniać go podczas dalszych pomiarów.

*Ważenie:* Przy masie próbki 2,345 g, pokrętłem (2) nastawia się zakres 2 g (2000 mg w okienku), zaś pozostałą część masy (345 mg) wyznacza się przeprowadzając właściwe ważenie. W tym celu, po ustawieniu zakresu, odaretowuje się wagę (pokrętłem (1) odblokowuje się dźwignię wagi) i obracając pokrętłem (3) – napinanie sprężyny torsyjnej – sprowadza dźwignię wagi do położenia zerowego (wskazówkę (6) widoczną w okienku i połączoną z dźwignią wagi sprowadza się do linii zerowej). Ilość miligramów przekraczających gramową masę próbki odczytuje się na bębnie na poziomie odpowiadającym położeniu wskazówki stanu początkowego (5). Masa próbki równa jest różnicy odczytu określonego podczas ważenia i odczytu ustalonego podczas tarowania wagi. Po zakończeniu ważenia wagę aretuje się (pokrętłem 1), usuwa gramowe obciążenie belki (pokrętłem 2), zdejmując ważoną próbkę i sprowadza bęben wagi do położenia zerowego (pokrętłem 3).

Podczas badania dynamiki zmian masy próbki w czasie przebiegu procesu utleniania może zaistnieć konieczność przejścia na inny, wyższy zakres wagi. W takim przypadku w pierwszej kolejności należy zaaretować wagę, zaś dalej:

- sprowadzić bęben do zera,
- zmienić gramowy zakres obciążenia belki,
- odaretować wagę i kontynuować czynność ważenia.

## Literatura

1. Ostaszewicz J., *Ochrona elektrochemiczna przed korozją*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1991.
2. Kurzawa Z., *Chemia dla wydziałów mechanicznych*, Politechnika Poznańska, Poznań 1981.
3. Mrowec St., *Kinetyka i mechanizm utleniania metali*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1982.
4. *Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej*, Materiały Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego, Poraj, listopad 1994.
5. Mrowec St., *Teoria dyfuzji w stanie stałym*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1989.
6. Barret P., *Kinetyka chemiczna w układach heterogenicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.