

## REAKCJE W UKŁADACH CIAŁO STAŁE-GAZ KOROZJA GAZOWA CIAŁ STAŁYCH

Instrukcja zawiera:

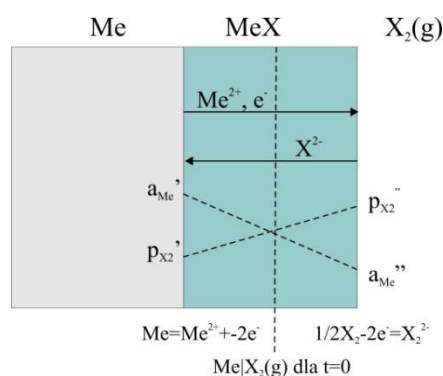
1. Cel ćwiczenia
2. Wprowadzenie teoretyczne; definicje i wzory
3. Opis wykonania ćwiczenia
4. Sposób przygotowania sprawozdania
5. Lista pytań do kolokwium pisemnego
6. Literatura

### 1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie mechanizmu powstawania zgorzelin podczas wysokotemperaturowej gazowej korozji metali, poznanie praw opisujących szybkość utleniania metali i stopów i wyznaczenie stałej szybkości utleniania metalu i energii aktywacji procesu utleniania metalu.

### 2. Wprowadzenie teoretyczne; definicje i wzory

Korozja gazowa metali stanowi ważną dziedzinę w zakresie badań reakcji w układzie ciało stałe-gaz. Efektem reakcji utleniania są najczęściej tlenki lub siarczki, które mogą być półprzewodnikami typu p (wykazującymi niedomiar metalu  $Me_{1-y}X$  lub co jest równoważne nadmiar utleniacza  $MeX_{1+y}$ ) lub półprzewodnikami typu n (wykazującymi nadmiar metalu  $Me_{1+y}X$  lub co jest równoważne niedomiar utleniacza  $MeX_{1-y}$ ). W przypadku utleniania metali, gdy tworzy się zgorzelina zwarta, dobrze przylegająca do podłoża, narastanie warstwy zgorzeleniny zachodzi na skutek transportu jonowego metalu i/lub utleniacza poprzez warstwę produktu reakcji. Narastanie zgorzeleniny zachodzić może w wyniku: dyfuzji kationów wraz z równoważną ilością elektronów poprzez warstwę produktu reakcji od granicy międzyfazowej metal/zgorzelina do granicy międzyfazowej zgorzelina/utleniacz (dyfuzja odrdzeniowa, zdefektowanie typu p), dyfuzji anionów od granicy międzyfazowej utleniacz/zgorzelina do granicy międzyfazowej zgorzelina/metal wraz z równoważną ilością elektronów w kierunku przeciwnym (dyfuzja dordzeniowa, zdefektowanie typu n), jednoczesnej dyfuzji sieciowej obu reagentów i elektronów. Na rys. 1 przedstawiono schemat powstawania zgorzeleniny. Narastanie zgorzeleniny jest efektem różnicy potencjałów utleniacza i metalu na granicach faz metal|zgorzelina i zgorzelina|utleniacz.



Rys. 1. Schemat powstawania zgorzeli.

### Reguła Pillinga-Bedwortha, prawa utleniania, paraboliczne stałe szybkości utleniania

Obecnie najczęściej stosowaną metodą pomiaru szybkości korozji jest termogravimetria. Polega ona na pomiarze przyrostu masy próbki przy użyciu mikrotermo wagi. Ważne jest aby zgorzelina była w stanie stałym, nie parowała i nie odpadała od rdzenia metalicznego. Przyrost masy odpowiada masie utleniacza wiązanego w produkcie reakcji utleniania. Szybkość reakcji w pomiarach grawimetrycznych wyraża się przyrostem masy utlenianej próbki odniesionej do jednostki powierzchni na jednostkę czasu.

O szybkości utleniania metali i zdolności ochronnej zgorzeli przed dalszym utlenianiem decydują względne objętości produktu reakcji i metalu. Stosunek obydwu objętości nazywany jest stosunkiem Pillinga-Bedwortha i w przypadku metali o wartościowości różnej od 2<sup>+</sup> można go przedstawić w postaci:

$$\text{Stosunek P-B} = \frac{M_{\text{MeX}_b} \rho_{\text{Me}}}{a M_{\text{Me}} \rho_{\text{MeX}_b}},$$

gdzie M oznacza masę molową i ρ gęstość.

Dla metali, dla których stosunek P-B jest mniejszy od jedności, zgorzelina ma tendencję do porowatości i nie posiada właściwości ochronnych ponieważ nie pokrywa pełnej powierzchni metalu. Jeśli ten stosunek jest większy od jedności w zgorzelinie występują naprężenia ściskające. Dla przypadku, gdy stosunek P-B ≥ 2-3 zgorzelina może pękać i złuszczać się nie chroniąc powierzchni metalu. Przypadkiem idealnym jest ten, w którym stosunek ten jest bliski 1.

W zależności od różnych warunków utleniania i od tego jaki metal lub stop jest utleniany kinetyka utleniania może mieć różny przebieg:

1. W przypadku gdy tworzy się zgorzelina zwarta, dobrze przylegająca do podłoża, szybkość powstawania zgorzeli jest kontrolowana przez dyfuzję jonową i zależność pomiędzy przyrostem masy na jednostkę powierzchni i czasem ma charakter paraboliczny:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k'' t + C,$$

gdzie  $k''$  jest paraboliczną stałą szybkości reakcji utleniania, niezależną od czasu.

2. W przypadku utleniania metali gdy zgorzelina jest porowata lub złuszczone (dla stos. P-B < 1 lub > 2) szybkość utleniania jest determinowana szybkością reakcji chemicznej tworzenia produktu reakcji na granicy faz metal|zgorzelina i przebiega zgodnie z prawem liniowym:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = k_l t + C.$$

3. W przypadku tworzenia bardzo cienkich zgorzelin (grubość zgorzeliny jest mniejsza od 100 nm), które mogą powstawać np. podczas utleniania Al, Fe i Cu w temperaturze pokojowej, szybkość utleniania ma charakter logarytmiczny:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = k_{log} \log(t + t_o) + C.$$

4. Proces utleniania może zachodzić także zgodnie z prawem odwrotnie logarytmicznym:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^{-1} = C - k_{olog} \log t,$$

lub kubicznym:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^3 = k_k t + C.$$

Wszystkie przedstawione prawa utleniania można zapisać w postaci ogólnego prawa wykładniczego:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^n = kt + C.$$

W przypadku gdy proces utleniania zachodzi zgodnie z prawem parabolicznym pomiar szybkości utleniania można także przestawić jako:

szybkość wzrostu grubości zgorzeliny:

$$x^2 = 2k' t + C.$$

szybkość cofania powierzchni metalu:

$$l^2 = 2k_c t + C.$$

Ponieważ paraboliczne stałe szybkości reakcji utleniania opisują ten sam proces można je łatwo przeliczyć. Zależność pomiędzy  $k''$  i  $k_c$  jest następująca:

$$k'' = 2k_c \left(\frac{M_X}{Z_X \tilde{V}_{Me}}\right)^2,$$

gdzie  $M_X$  jest masą utleniacza,  $\tilde{V}_{Me}$  objętością równoważnikową metalu.

### Utlenianie stopów

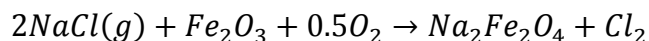
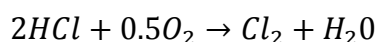
W przypadku utleniania stopów i stali o kinetyce utleniania i składzie zgorzeliny decyduje ich skład. Szybkość utleniania stopów lub stali na bazie Cu, Fe i Ni maleje wraz z dodatkiem niewielkiej ilości metalu bardziej szlachetnego, np. Al, Cr, Si czy Be. Metale tj. Al, Cr czy Si tworzą tlenki wykazujące małe zdefektowanie, w których dyfuzja defektów przebiega wolno. W projektowaniu materiałów odpornych na korozję, np. w przypadku projektowania stali kotłowych, pod uwagę brana jest szybkość dyfuzji składników w stopie, która decyduje o zdolności fazy metalicznej do dostarczania do powierzchni metalu składnika bądź składników, które w reakcji z utleniaczem tworzą warstwy o właściwościach ochronnych. Jeśli koncentracja takich składników na powierzchni utlenianego materiału jest niższa od krytycznej, dochodzi do przebudowy składu zgorzeliny czemu towarzyszy gwałtowny wzrost szybkości reakcji utleniania.

### Korozja gazowa

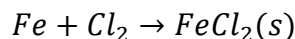
W warunkach spalania paliw stałych, odpadów komunalnych i biomasy w kotłach energetycznych w wyniku korozji wysokotemperaturowej mamy do czynienia z korozją płomieniową. Korozja płomieniowa (hot corrosion) to niszczenie metalicznego materiału wywołane działaniem gazowych, ciekłych oraz stałych produktów spalania paliw. Produkty te niszczą zarówno metale jak i zgorzeliny tlenkowe. Korozję wywołują składniki gazowe spalin ( $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$  i  $CO$ ) oraz osady na rurach ścian kotłów zawierające metale alkaliczne K i Na. Wyróżnia się dwa główne procesy związane z korozją płomieniową, są nimi aktywne utlenianie związane z występowaniem związków chloru i korozją związaną z obecnością metali alkalicznych w osadach.

Proces aktywnego utleniania można przedstawić jako szereg sprzężonych procesów:

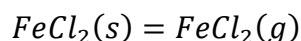
1. tworzenie  $Cl_2$  w wyniku utleniania  $HCl$  w fazie gazowej parą wodną lub reakcja chlorków metali alkalicznych z powierzchnią zgorzeliny:

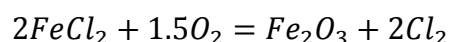
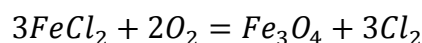


2. transport  $Cl_2$  poprzez zgorzelinę do granicy faz zgorzelina|stal i jego reakcja z ze składnikami stali:



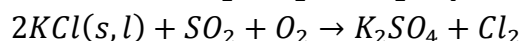
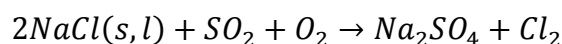
3. dyfuzja chlorków metali na zewnątrz zgorzeliny, ich utlenianie w atmosferze wykazującej większy potencjał tlenu, w efekcie tworzenie tlenków metali i uwalnianie  $Cl_2$ :





Część uwalnianego  $Cl_2$  może powtórnie dyfundować do granicy faz zgorzelina/metal i powtórnie reagować z żelazem lub innymi składnikami stali tworząc chlorki, które w kontakcie z atmosferą o wyższym parcjalnemu ciśnieniu tlenu mogą znowu tworzyć tlenki. W ten sposób dochodzi do dużego ubytku fazy metalicznej. Ponadto tlenek powstający na zewnętrznej powierzchni zgorzeliny jest porowaty i nie posiada właściwości ochronnych.

Gdy lotne sole chloru mają kontakt z nieco chłodniejszą powierzchnią ścian kotłów kondensują i tworzą zarówno ciekłe jak i stałe osady, które mogą zawierać siarczki i chlorki metali alkalicznych. Chlorki reagując z  $SO_2(g)$  i  $SO_3(g)$  tworzą skondensowane siarczany metali alkalicznych:



Chlorki występujące w osadzie mogą być powodem utleniania aktywnego lub mogą powodować powstawanie niskotopliwych eutektyk (poprzez tworzenie pirosiarczanów i trójsiarczanów), które z kolei mogą rozpuszczać zgorzelinę ochronną.

Kotły najczęściej wykonane są ze specjalnych wysokostopowych stali martenzytycznych (Cr = 9-12%) lub stali austenitycznych (Cr = 15-27%, Ni około 25%), które są dużo bardziej odporne na działanie korozji siarkowej i chlorowej niż niskostopowe stale ferrytyczne (Cr poniżej 2%).

Działania zmierzające do ograniczenia korozji kotłowej polegają na:

1. Zapewnieniu utleniającej atmosfery przy powierzchniach ogrzewalnych.
2. Stosowanie powłok ochronnych na rury.
3. Wprowadzenie do spalin dodatków (np. siarczanu amonu w przypadku korozji chlorkowej).

### 3. Opis wykonania ćwiczenia

3 próbki dokładnie zeszlifować na papierze ściernym. Zmierzyć rozmiary próbek suwmiarką. Przemyć próbki alkoholem i wysuszyć. Po nagraniu pieca do odpowiedniej temperatury podpiąć drut kantalowy z próbką do dolnej części wagi i umieścić próbkę centralnie w piecu. Wytarować wagę. Pomiar zmiany masy próbki dokonywać przez 30 min. co 5 min. Wyniki pomiarów zapisać w tabeli. Następnie powoli, uważnie wyjąć rozgrzaną próbkę z pieca. Zwiększyć temperaturę pieca o  $100^\circ C$  i powtórzyć procedurę opisaną powyżej.

#### 4. Sposób przygotowania sprawozdania

1. Opisać przebieg ćwiczenia.
2. Określić zależność  $\log(\Delta m/A)$  od  $\log t$ . Gdy jest ona linią prostą wyznaczyć wartość wykładnika potęgowego  $n$  z zależności wykładniczej. Dla  $n=2$ , z zależności  $(\Delta m/A)^2$  od  $t$  wyznaczyć paraboliczną stałą szybkości utleniania  $k''$ .
3. Według pkt. 1 i 2 opracować wyniki uzyskane dla 3 temperatur. Dla każdego z wykresów 1-6 określić wartość współczynnika korelacji. Określić względny błąd pomiaru stałej szybkości reakcji zakładając, że dokładność ważenia nie przekracza 0.1 miligramu, pomiaru powierzchni próbki 0.1 cm<sup>2</sup>, pomiaru czasu 5 sek, a pomiaru temperatury 5 °C.
4. Na podstawie  $k''$  oszacowanych dla trzech temperatur wyznaczyć energię aktywacji procesu utleniania z zależności  $\ln k'' = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \text{stała}$ , gdzie  $R$  jest stałą gazową,  $T$  temperaturą w stopniach Kelvina. Wartość  $E_a$  wyznaczyć w kJ/mol ( $E_a$  wyznaczoną w J/g pomnożyć przez masę molową miedzi). Określić błąd pomiaru  $E_a$ .
5. Opracować wnioski.

T [min.]	m [g]	Δm/A [g cm <sup>-2</sup> ]	log(Δm/A)	logt

#### 5. Lista pytań do kolokwium pisemnego

1. Diagram Ellinghama, jak się go tworzy. ([1], str. 11-16, [4] str. 22-024)
2. Co warunkuje skład fazowy zgorzelin? ([1], str. 11-17)
3. Zależność parabolicznej stałej szybkości reakcji utleniania od ciśnienia utleniacza na granicach faz w związkach typu Me<sub>1-y</sub>X. ([1], str. 64-66)
4. Zależność parabolicznej stałej szybkości reakcji utleniania od ciśnienia utleniacza na granicach faz w związkach typu Me<sub>1+y</sub>X. ([1], str. 67-68)
5. Mechanizm dyfuzji w zgorzelinach. Metoda markerów. ([1] str 57-59, [3], str. 296-300)
6. Teoria Wagnera utleniania metali, założenia. ([1], str. 59-63)
7. Reguła Pillinga-Bedwortha.
8. Prawa kinetyki utleniania metali i stopów. ([1], str. 21-27)
9. Tworzenie zgorzelin wielofazowych, utlenianie żelaza. ([1], str. 82-86)
10. Korozja katastrofalna.

#### 6. Literatura

1. S. Mrowec, T. Werber, „*Korozja gazowa metali*”, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, wyd. 1, 1975.
2. S. Mrowec, „*Zarys teorii utleniania metali*”, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, wyd. 1, 1971.
3. S. Mrowec, „*Elementy teorii defektów i dyfuzji w stanie stałym*”, Skrypt AGH Kraków, wyd. 1. 1978.
4. N. Birks, G. Meier, F. Pettit, “*Introduction to the high-temperature oxidation of metals*”, Cambridge University Press, wyd. 2, 2006.