

Iwo POLLO
Andrzej NARÓG
Instytut Chemii i Technologii
Niorganicznej

UTLENIANIE MIEDZI W POWIETRZU I TLENIE

Cz. II. Obserwowane prawa narastania warstewek

Streszczenie. Potwierdzono stosowalność parabolicznego prawa utleniania do przypadku reakcji miedzi z powietrzem i tlenem w temperaturze 180...460°C. Stwierdzono, że w tych granicach temperatur i przy niezbyt długim czasie eksperymentacji, ochronne własności zgorzeliny pozostają w przybliżeniu stałe.

Omówione we wstępie do części pierwszej (1) zastrzeżenia wysuwane przez różnych autorów odnośnie geometrycznego kształtu próbek używanych do doświadczeń nad utlenianiem metali w podwyższonych i wysokich temperaturach, potwierdzone zostały w części doświadczalnej. Zaobserwowane zmiany w teksturze warstewki zgorzeliny, a także nierównomierny przebieg korozji w temperaturze wyższej od około 500°C utrudnia w wysokim stopniu interpretację i obliczenia kinetyczne.

Jak to już jednakże podkreślano, szereg konstrukcji spotykanych w praktyce zawiera elementy o znacznej krzywiźnie i zwrócenie uwagi na osobliwości tego rodzaju korozji lub stwierdzenie ewentualnej zgodności z prawidłowościami obserwowanymi przy użyciu próbek inaczej wykonanych, może okazać się interesujące.

W tej części pracy zasadniczym celem naszych doświadczeń było zaobserwowanie własności warstewek tlenkowych na miedzi powstających w wyniku utleniania powietrzem i tlenem w podwyższonej temperaturze oraz określenie makrokinetycznych praw, które można przypisać obserwowanym zjawiskom. Brano przy tym pod uwagę następujące możliwości (2,3,4) :

1. Prawo liniowe

$$\frac{dx}{dt} = k_z$$

czyli

$$x = k_z \cdot t + C$$

2. Prawo paraboliczne

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

czyli

$$x^2 = 2 k'_p \cdot t + C = k_p \cdot t + C$$

3. Prawo kubiczne (trzeciej potęgi)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_c}{x^2}$$

czyli

$$x^3 = 3 k'_c \cdot t + C = k_c \cdot t + C$$

4. Prawo logarytmiczne

$$x = a \cdot \lg (b \cdot t + C)$$

5. Prawo odwrotne logarytmiczne

$$\frac{1}{x} = A - B \lg t$$

W równaniach tych zastosowano oznaczenia:

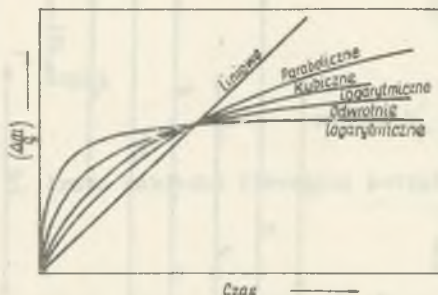
- x - grubość warstewki tlenkowej (lub wytworzonej przez inny produkt korozji gazowej metalu) lub równoważny jej ubytek grubości próbki; funkcyjnie związana wielkość z masą wytworzonego produktu lub przereagowanego metalu na jednostkę powierzchni próbki,
- t - czas,
- k_z - stała prawa liniowego,
- k_p - stała prawa parabolicznego,
- k_c - stała prawa trzeciej potęgi,
- a, b, A, B - stałe praw logarytmicznych,
- C - stałe całkowania.

Tablica 1

Prawa korozji stosujące się do procesu utleniania miedzi w powietrzu
 Prawo: 1 - liniowe, 2 - paraboliczne, 3 - kubiczne, 4 - logarytmiczne, 5 - odwrotnie logarytmiczne

Autor	Temperatura °C	-200	-100	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	
Rhodin		5 ————— 4													
White i Germer		4													
Young i współpracownicy		5 —————													
Lustman i Mehl		4													
Campbell i Thomas		3 —————													
Bouillon		2 —————													
Dighton i Miley		2 —————													
Hudson i współpracownicy		2 —————													
Natyas		2 —————													
Tylecote		2...3 ————— 2													
Pilling i Bedworth		2 —————													
de Carli i Collari		5 ————— 2													
Kofstad		3 ————— 2													
Bridges i współpracownicy		2+1 —————													
Felkrecht		2 —————													
Baur i współpracownicy		2+1 —————													
Mc Kewan i Fassell		2 —————													

Z interpretacji fizycznej tych praw wynika, że forma ich wiąże się z ochronnymi właściwościami warstewek. Brak ochronnych właściwości przejawia



Rys. 1. Kształt krzywych ilustrujących prawa narastania warstewek na metalach

się stosownością prawa liniowego, stały opór dyfuzyjny warstewki wiąże się z występowaniem prawa parabolicznego. Prawa kubiczne, logarytmiczne i odwrotnie logarytmiczne odpowiadają coraz szczelniejszym warstewkom o wzrastających właściwościach ochronnych. Ilustruje to rys. 1 [4, 5].

Oprócz omówionych praw, niektórzy badacze obserwowali przebieg procesów utleniania, który dogodniej było opisać liniową kombinacją tych równań. Przykładowo prawo liniowo-paraboliczne może przybrać kształt:

$$\frac{x}{k_1} + \frac{x^2}{k_2} = t$$

Obecność stałej "C" nie zawsze daje się zauważyć, niekiedy zbliża się ona do zera.

Miedź ulega utlenianiu w temperaturze otoczenia i niższej, zgodnie z prawem odwrotnie logarytmicznym. W temperaturze około 100°C obserwowano również prawo logarytmiczne. Dane dla wyższych temperatur nie są całkowicie zgodne. Przeważa pogląd, iż od około 200...300° przebieg utleniania daje się wyrazić prawem parabolicznym, a dla nieco niższych temperatur przejściowych najlepsze przybliżenie daje prawo kubiczne. Przegląd opublikowanych wyników zawiera tablica 1 (6...23).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Aparatura

Zgodnie z założeniami omówionymi w części wstępnej, przedmiotem doświadczeń była miedź w postaci drutu oraz przebieg jej utleniania w powietrzu i tlenie w temperaturze podwyższonej. Do prób użyto drutu miedzianego M1M o zawartości miedzi 99,97%.

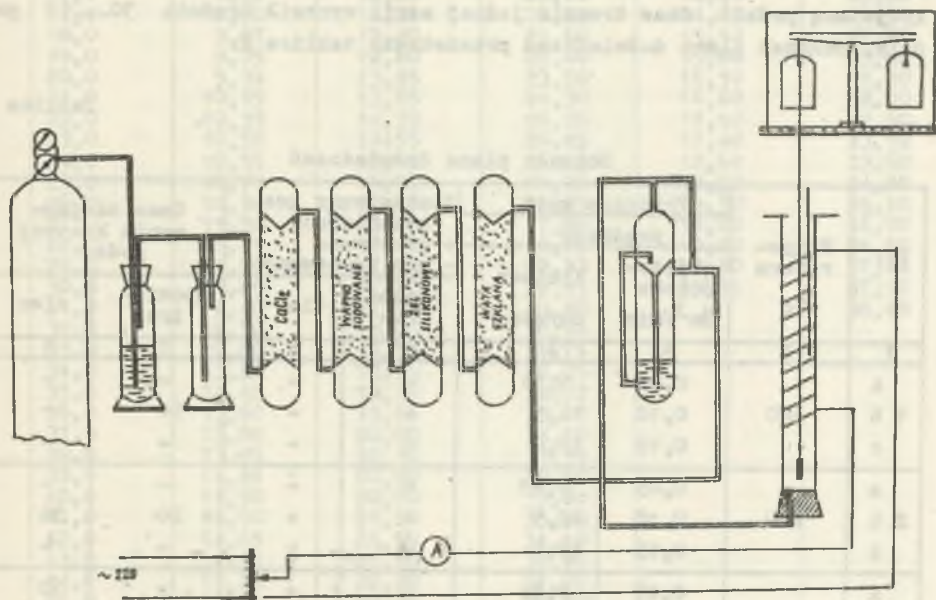
Zastosowano metodę termograwimetryczną z pomiarem ciągłym. Powietrze i tlen czerpano z butli, gazy oczyszczano starannie od zanieczyszczeń pyłem, dwutlenkiem węgla, parą wodną w systemie oczyszczającym, składającym się z kolumn wypełnionych kwasem siarkowym stężonym, chlorkiem wapnia bezwodnym, wapnem sodowanym, żelazem krzemionkowym i watą szklaną. Przepływ gazu

mierzone przepływomierzem (fleometrem) cieczowym. Reaktor stanowił piec rurowy kwarcowy ogrzewany elektrycznie oraz izolowany włóknem azbestowym. Ponad piecem umieszczono wytarowaną wagę ekranowaną przed promieniowaniem cieplnym. Do jednej z szalek podwieszono drut platynowy sięgający górnej części pieca. Do tego drutu mocowano próbkę z drutu miedzianego napinane-go obciążnikiem szklanym, wypełnionym śrutem. Równoległe do próbki wprowadzono do pieca termoparę.

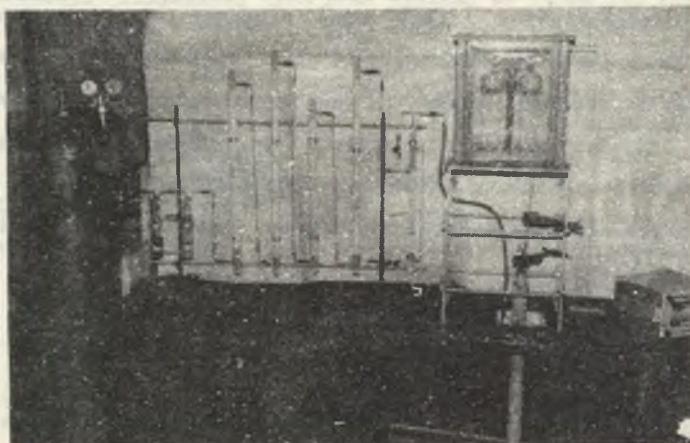
W poszczególnych seriach wielkościami zmiennymi były:

- temperatura (regulowana wartością prądu zasilającego piec),
- rodzaj gazu utleniającego (powietrze lub tlen),
- szybkość przepływu gazu utleniającego.

Podczas doświadczeń dokonywano odczytu zmiany masy próbki w czasie. Schemat aparatury przedstawia rys. 2, a jej widok rys. 3.



Rys. 2. Schemat aparatury



Rys. 3. Widok ogólny aparatury

2. Parametry doświadczeń

Zgodnie z wynikami części pierwszej doświadczenia przy użyciu próbek w kształcie drutu ograniczono do temperatur poniżej 500°C, co pozwoliło na pracę w zakresie małych odkształceń warstewki zgorzeliny spowodowanej krzywizną próbki. Czas trwania jednej serii wynosił średnio 30...50 godzin. Schemat planu doświadczeń przedstawia tablica 2.

Tablica 2

Schemat planu doświadczeń

Lp.	Tempe- ratura °C	Przepływ gazu		Zastosowany gaz utleniający		Czas zdejmowania krzywej godz.	
		prędkość		+ stosowano		powie- trze	tlen
		objęto- ściowa dm ³ /min	liniowa cm/min	- nie stosowano			
1	2	3	4	5	6	7	8
a	180	0,05	5,25	-	-	-	-
b		0,10	10,5	+	-	50	-
c		0,15	15,6	-	-	-	-
a	280	0,05	5,25	-	-	-	-
b		0,10	10,5	+	+	50	30
c		0,15	15,6	-	-	-	-
a	460	0,05	5,25	-	+	-	30
b		0,10	10,5	+	+	50	30
c		0,15	15,6	-	+	-	30

Tablica 3

Jednostkowe przyrosty ciężaru próbek w czasie pomiarów
Przepływ tlenu lub powietrza: 0,1 dm³/min. Wpływ temperatury

Czas godz.	Odczytane przyrosty masy próbki odniesione do jednostki długości próbki $\Delta m/l$ mg/m				
	powietrze			tlen	
	temperatura °C				
	180	280	460	280	460
0,25	0,27	0,27	0,80	0,27	1,33
0,50	0,40	0,73	1,33	0,68	1,86
0,75	0,54	0,80	-	1,20	2,40
1,0	0,80	1,33	3,20	1,60	3,20
1,5	1,33	1,86	-	2,13	4,26
2,0	1,73	2,67	5,33	2,40	4,80
3,0	2,40	2,94	6,67	3,60	7,20
4,0	2,93	3,47	7,33	4,80	9,60
5,0	3,74	4,54	9,06	6,21	12,30
6,0	4,40	4,94	10,12	7,74	13,20
7,0	4,90	6,27	11,73	8,40	13,60
8,0	5,20	6,67	12,66	9,72	16,30
9,0	5,34	7,46	14,13	10,30	17,90
10,0	5,87	8,27	15,48	10,90	18,90
11,0	6,27	9,37	16,52	11,75	20,30
12,0	6,67	10,15	17,31	12,30	22,20
13,0	7,07	11,20	17,86	12,63	23,80
14,0	7,47	11,75	18,91	13,30	24,50
15,0	7,74	12,00	19,45	14,00	25,30
16,0	8,26	12,25	20,00	14,40	26,20
17,0	8,50	12,55	20,78	14,65	26,70
18,0	9,07	12,80	21,60	15,10	27,20
19,0	9,75	12,80	22,40	15,80	29,30
20,0	9,94	13,25	23,50	16,10	31,20
21,0	10,15	13,85	24,30	16,60	32,00
22,0	10,39	14,39	25,05	17,10	32,60
23,0	10,55	14,55	25,85	17,40	33,10
24,0	10,55	15,05	26,40	17,60	33,60
25,0	10,79	15,90	26,95	18,30	34,70
26,0	10,94	16,15	27,45	18,50	35,50
27,0	11,20	16,50	27,98	18,80	36,00
28,0	11,49	16,80	28,55	19,20	36,60
29,0	11,70	17,20	29,33	19,50	37,40
30,0	11,89	17,50	29,55	19,85	37,90
31,0	12,40	17,75	30,40	-	38,40
32,0	12,50	18,00	30,90		
33,0	12,80	18,50	31,75		
34,0	13,20	18,95	32,25		
35,0	13,45	19,35	32,52		
36,0	13,60	19,65	33,10		
37,0	13,85	20,00	33,10		
38,0	13,95	20,30	33,35		
39,0	14,25	20,50	33,60		
40,0	14,50	20,80	33,60		
41,0	14,50	21,20	33,90		
42,0	14,69	21,50	34,10		
43,0	14,90	21,90	34,90		
44,0	15,20	22,20	34,90		
45,0	15,50	22,50	35,20		
46,0	15,80	22,80	35,80		
47,0	16,00	23,20	35,80		
48,0	16,29	23,20	36,00		
49,0	16,60	23,50	36,00		
50,0	16,90	23,70	36,20		

Tablica 4

Jednostkowe przyrosty ciężaru próbek w czasie pomiarów
 Temperatura 460°C. Czynniki utleniający: tlen
 Wpływ szybkości przepływu

Czas godz.	Odczytane przyrosty masy próbki odniesione do jednostki długości próbki		
	$\Delta m/l$ mg/m		
	Objętościowe natężenie przepływu dm^3/min		
	0,05	0,10	0,15
0,25	1,60	1,33	-
0,50	2,94	1,86	-
0,75	4,00	2,40	-
1,0	4,79	3,20	4,54
1,5	7,07	4,26	-
2,0	9,07	4,80	6,67
3,0	11,35	7,20	8,54
4,0	13,35	9,60	11,20
5,0	14,80	12,30	12,53
6,0	17,20	13,10	13,88
7,0	18,40	13,60	15,49
8,0	19,30	16,30	16,52
9,0	21,10	17,90	18,80
10,0	22,00	18,90	20,00
11,0	23,20	20,30	21,04
12,0	23,80	22,20	22,40
13,0	24,80	23,80	23,20
14,0	25,40	24,50	24,30
15,0	25,40	25,30	26,40
16,0	25,80	26,20	28,30
17,0	26,70	26,70	29,30
18,0	27,70	27,20	30,10
19,0	28,10	29,30	31,40
20,0	28,80	31,20	32,30
21,0	29,60	32,00	33,30
22,0	29,90	32,60	34,70
23,0	30,40	33,10	35,80
24,0	31,00	33,60	36,50
25,0	31,40	34,70	37,10
26,0	32,00	35,50	37,40
27,0	32,80	36,00	37,60
28,0	33,60	36,60	38,40
29,0	34,40	37,40	39,00
30,0	34,90	37,90	39,50
31,0	-	38,40	-

Przyrosty ciężaru próbek odnoszono do jednostki długości odcinka drutu poddanego działaniu temperatury i przedstawiono w tablicy 3. W kolejnej tablicy (tablica 4) przedstawiono wyniki uzyskane dla różnych prędkości przepływu.

Uzyskane rezultaty nanoszono na wykresy typu

$$\left(\frac{\Delta m}{l}\right) = f(\tau),$$

gdzie:

- Δm - przyrost masy próbki,
- l - długość próbki w strefie grzania,
- n - wykładnik potęgowy,
- τ - temperatura.

Osiągnięcie przybliżonej rektyfikacji krzywej uznawano za równoznaczne z przybliżonym wyznaczeniem prawa utleniania próbki dla danych warunków. Wykresy te przedstawiono na rys. 4-6. Współczynniki równań obliczono metodą najmniejszych kwadratów. W badanym zakresie temperatur najbardziej odpowiednie do opisu zjawiska okazuje się prawo drugiej potęgi (paraboliczne), typu:

$$\left(\frac{\Delta m}{l}\right)^2 = k_p \cdot \tau$$

Znalezione wartości współczynników k_p zawarto w tablicach 5 i 6

Tablica 5

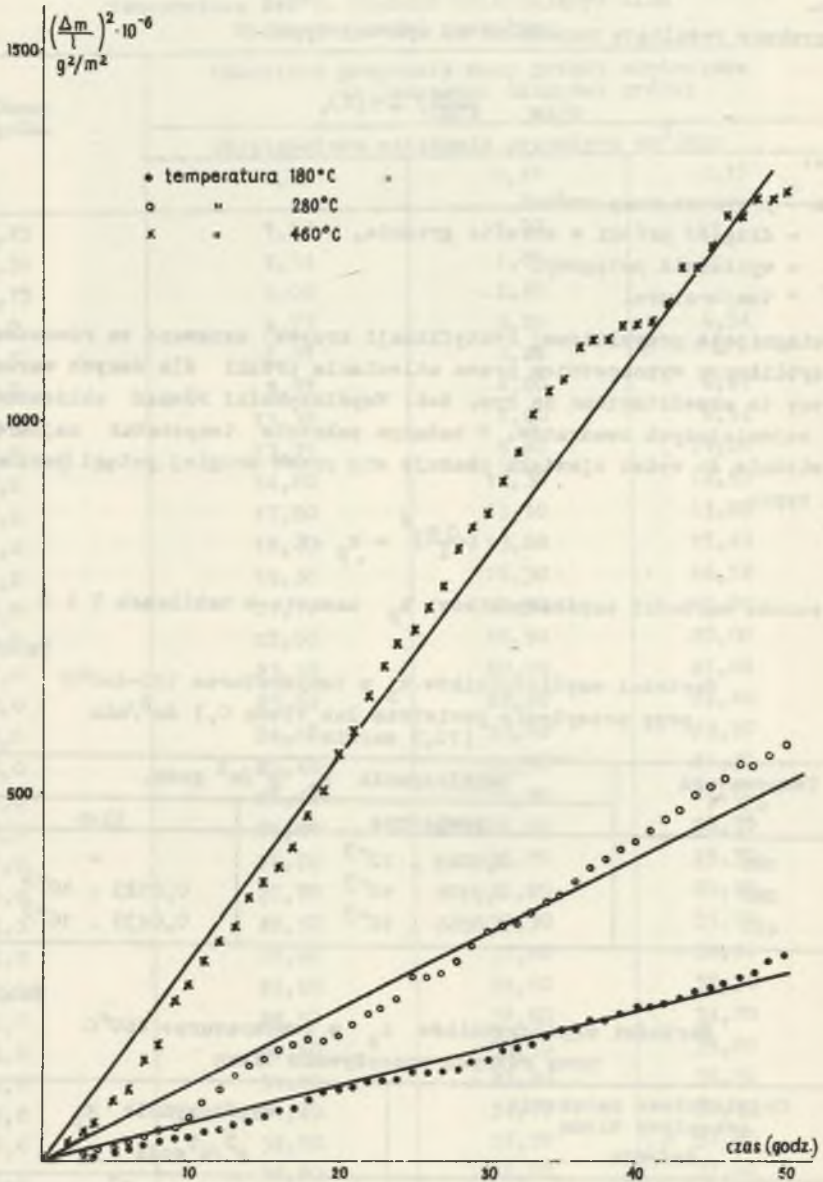
Wartości współczynników k_p w temperaturze 180-460°C
przy przepływie powietrza lub tlenu 0,1 dm³/min
(10,5 cm/min)

Temperatura °C	Współczynnik k_p g ² /m ² godz.	
	powietrze	tlen
180	0,0049 · 10 ⁻³	-
280	0,0105 · 10 ⁻³	0,0123 · 10 ⁻³
460	0,0266 · 10 ⁻³	0,0439 · 10 ⁻³

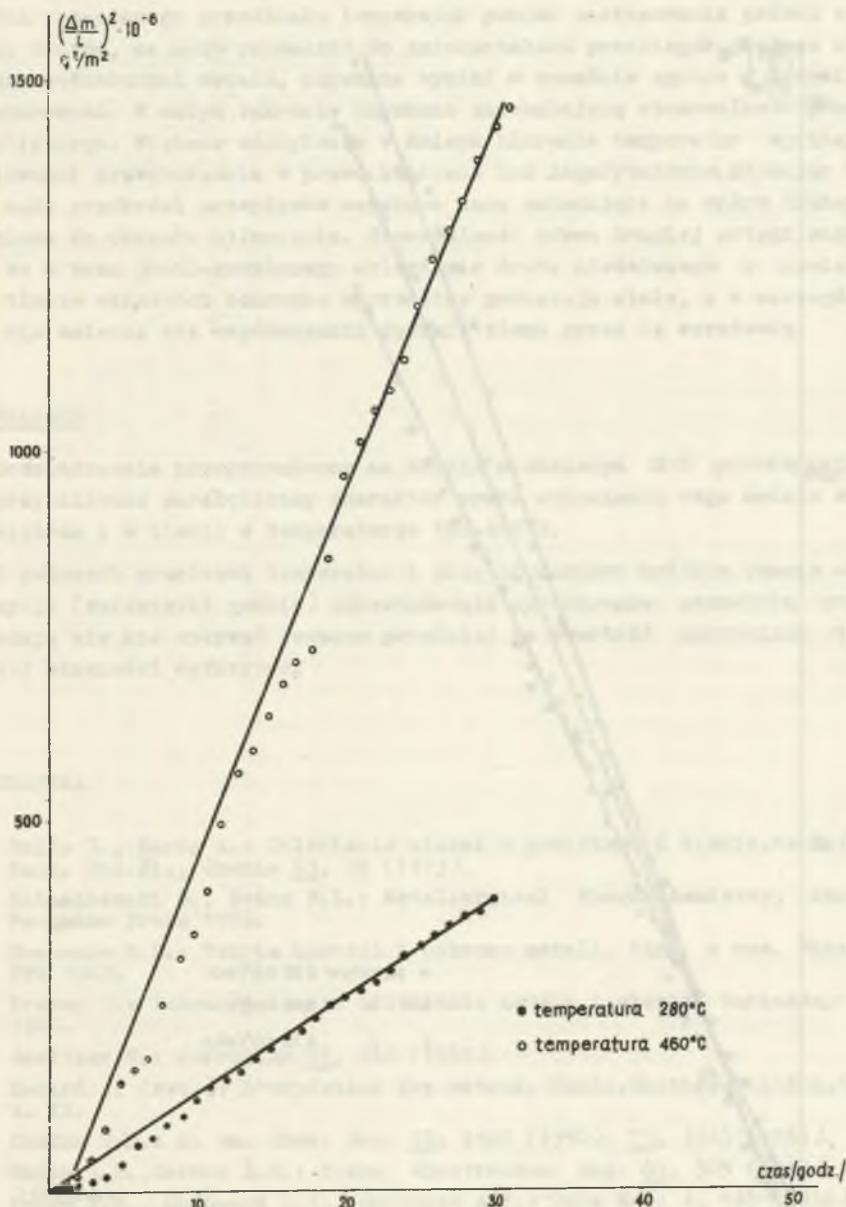
Tablica 6

Wartości współczynników k_p w temperaturze 460°C
przy różnych przepływach tlenu

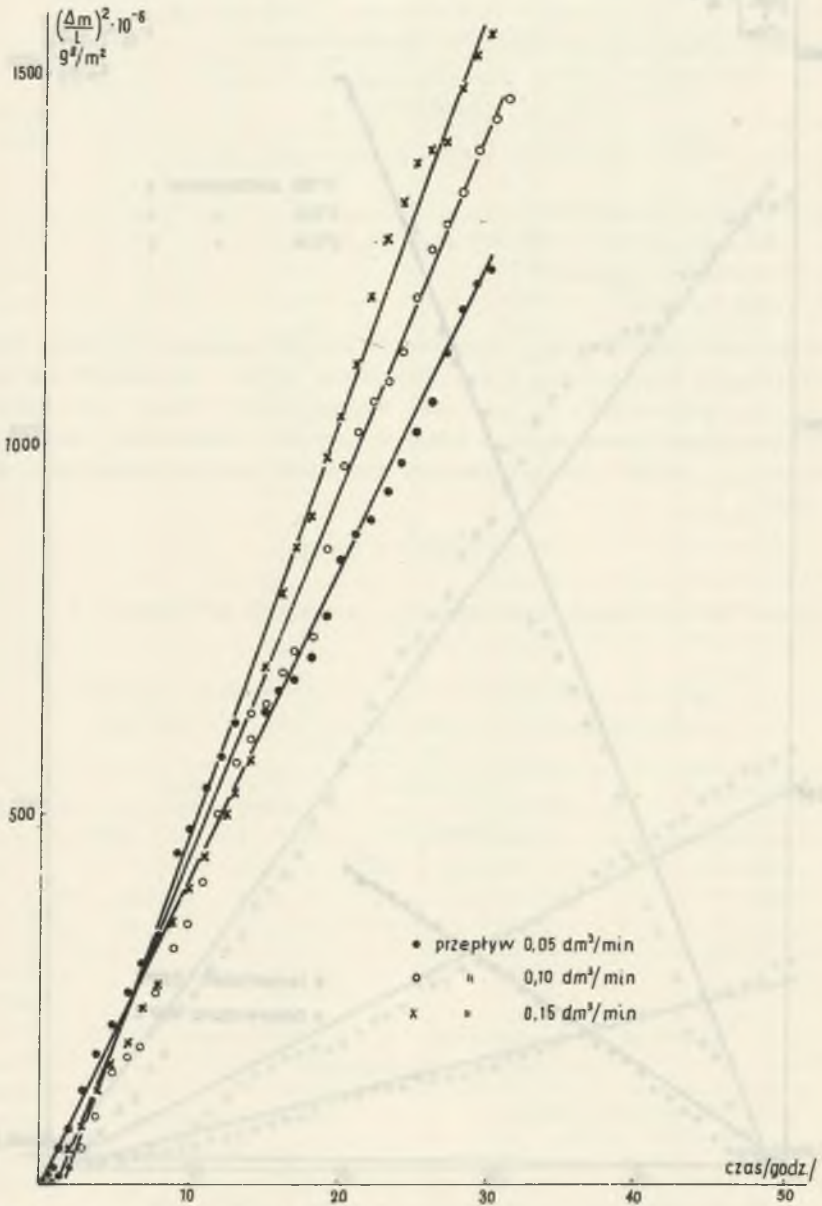
Objętościowe natężenie przepływu tlenu dm ³ /min	Współczynnik k_p g ² /m ² godz
0,05	0,0421 · 10 ⁻³
0,10	0,0439 · 10 ⁻³
0,15	0,0489 · 10 ⁻³



Rys. 4. Analiza zbieżności danych doświadczalnych (przepływ powietrza 0,1 dm³/min; różne temperatury) z prawem parabolicznym



Rys. 5. Analiza zbieżności danych doświadczalnych (przepływ tlenu 0,1 dm³/min; różne temperatury) z prawem parabolicznym



Rys. 6. Analiza zbieżności danych doświadczalnych (temperatura 460°C; różne przepływy tlenu) z prawem parabolicznym

3. Omówienie wyników

Dla rozważanego przedziału temperatur pomimo zastosowania próbek w postaci drutów, co może prowadzić do zniekształceń przebiegu procesu utlenienia powierzchni metalu, uzyskano wyniki w zasadzie zgodne z danymi literaturowymi. W całym zakresie uzyskano zadowalającą stosowalność prawa parabolicznego. Większe odchylenia w dolnym zakresie temperatur wynikają z możliwości przechodzenia w prawo kubiczne lub logarytmiczne. Stosując bardzo małe prędkości przepływów uzyskano dane wskazujące na wpływ transportu tlenu do obszaru utleniania. Stosowalność prawa drugiej potęgi sugeruje, że w toku 30-50-godzinnego utleniania drutu miedzianego w powietrzu lub tlenie własności ochronne zgorzeliны pozostają stałe, a w szczególności nie zmienia się współczynnik dyfuzji tlenu przez tę warstwę.

4. Wnioski

1. Doświadczenia przeprowadzone na drucie miedzianym M1M potwierdziły w przybliżeniu paraboliczny charakter prawa utleniania tego metalu w powietrzu i w tlenie w temperaturze 180-460°C.
2. W podanych granicach temperatur i przy stosunkowo krótkim czasie ekspozycji (dziesiątki godzin) odkształcenia spowodowane geometrią próbki zdają się nie wpływać jeszcze poważniej na zwartość zgorzeliны i na jej własności dyfuzyjne.

LITERATURA

- [1] Pollo I., Naróg A.: Utlenianie miedzi w powietrzu i tlenie, cz. I. Zesz. Nauk. Pol. Śl., Chemia 63, 39 (1973).
- [2] Kubaschewski O., Evans F.L.: Metallurgical Thermochemistry, London, Pergamon Press 1956.
- [3] Tomaszow N.D.: Teoria korozji i ochrony metali, tłum. z ros. Warszawa, PWN 1962.
- [4] Mrowec S.: Podstawy teorii utleniania metali i stopów, Warszawa, WNT, 1964.
- [5] Smeltzer W.: Corrosion 11, 366 (1955).
- [6] Benard J. (red.): L'oxydation des metaux, Paris, Gauthier-Villars, 1964, t. II.
- [7] Rhodin T.N.: J. Am. Chem. Soc. 72, 5102 (1950), 73, 3143 (1951).
- [8] White A.H., Germer L.H.: Trans. Electrochem. Soc. 81, 305 (1942).
- [9] Young F.W., Cathcart I.V., Gwathmey A.T.: Acta Met. 4, 145 (1956).
- [10] Lustman B., Mehl R.P.: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 143, 246 (1941).
- [11] Campbell W.E., Thomas U.B.: Trans. Electrochem. Soc. 91, 623 (1947).
- [12] Bouillon P.: Bull. Soc. Chim. Belge 60, 451 (1951).
- [13] Dighton A.L., Miley H.A.: Trans. Electrochem. Soc. 81, 321 (1942).

- [14] Hudson O.F., Herbert T.H., Ball F.E., Bucknall E.H.: J. Inst. Met. 42, 221 (1929).
- [15] Matyas M.: J. Phys. Czechoslov. 4, 174 (1954), 5, 214 (1955).
- [16] Tylecote R.F.: J. Inst. Met. 78, 259 (1950), 81, 681 (1953).
- [17] Pilling N.B., Bedworth R.E.: J. Inst. Metals 29, 529 (1953).
- [18] Carli de F., Collari N.: Chimica e industria (Milan) 33, 77 (1951).
- [19] Kofstad P.: Acta Chem. Scand. 12, 701 (1958), Nature 179, 1362 (1957).
- [20] Bridges D.W., Baur J.P., Baur G.S., Fassell W.M.: J. Electrochem. Soc. 103, 475 (1956).
- [21] Feitknecht W.: Z. Elektrochem. Soc. 35, 142 (1929).
- [22] Baur J.P., Bridges D.W., Fassell W.M.: J. Electrochem. Soc. 103, 273 (1956).
- [23] Mc.Kevan W., Fassell W.M.: J. of Metals 5, 1127 (1953).

ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ В ВОЗДУХЕ И КИСЛОРОДЕ
 Ч. II. Наблюдаемые законы роста слоев

Р е з ю м е

Подтверждена применимость параболического закона окисления для случая реакции меди с воздухом и кислородом при температурах 180–460°C. Было обнаружено что в этом температурном интервале при небольшом времени экспозиции защитные свойства окислов остаются приблизительно постоянными.

OXIDATION OF COPPER IN AIR AND IN OXYGEN
 Part II Observed laws of building up of films

S u m m a r y

The applicability of the parabolic law of oxidation to the case of the reaction of copper with air and oxygen in the temperature range 180–460°C has been confirmed. It has been found that in this temperature interval and at not too large exposition time the protective properties of scale remain approximately constant.