

Jan NOWOK,  
Dorota DIDIK

## ZASTOSOWANIE METOD CAŁKOWYCH DO ANALIZY TERMOGRAMÓW OTRZYMANYCH W PROCESIE UTLENIANIA STOPÓW $FeMnAl$

**Streszczenie.** Ogólnie energię aktywacji procesu korozji przyjęto wyznaczać z zależności Arrheniusa, jeżeli znane są kinetyki utleniania materiałów.

W niniejszej pracy zastosowano również metody przyspieszone opracowane przez Kofstada i Gyulaia, zaś otrzymane wyniki porównano z podobnymi wyliczonymi z zależności Arrheniusa.

Stwierdzono, że istnieje zadowalająca zgodność pomiędzy energiami aktywacji wyznaczonymi za pomocą równania Arrheniusa i metodami całkowymi dopiero powyżej ok. 34 Kcal/mol. Ponieważ zależność  $\log(\Delta m/S)$  od  $T$  nie jest całkiem liniowa poniżej 1173 K, a szczególnie poniżej 873 K, zastosowanie metod całkowych prowadzi do pojawienia się dodatkowego błędu i obniża dokładność wyznaczenia energii aktywacji.

### 1. Wprowadzenie

Zagadnienie korozji gazowej materiałów przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach jest jednym z podstawowych problemów korozyjnej praktyki przemysłowej. Istotnym czynnikiem decydującym o przydatności danego tworzywa metalicznego do eksploatacji jest dokładna znajomość przebiegu korozji i związany z nim mechanizm korozji.

Opracowanie mechanizmu korozji gazowej wymaga między innymi wyznaczenia parabolicznych stałych szybkości korozji i energii aktywacji tego procesu.

W niniejszej pracy zastosowano dwie przyspieszone metody wyznaczania energii aktywacji, oparte na całkowaniu termogramów, jedną opracowaną przez Kofstada [1] i drugą opracowaną przez Gyulaia [2], zaś otrzymane wyniki porównano z podobnymi otrzymanymi metodą tradycyjną na podstawie zależności Arrheniusa.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Materiały do badań

Do badań użyto próbki żelaza Armco o zawartości węgla 0,05 % wag. o wymiarach 20 x 20 x 2 mm oraz stopu typu FeMnAl o składach chemicznych podanych w tablicy 1, o wymiarach 20 x 20 x 1 mm.

Tablica 1

Skład chemiczny badanych stopów

Nr próbki	Skład chemiczny w % wag.					
	C	Mn	Al	Mo	Si	Ti
1	0,05	0,05	-	0,01	0,03	0,01
2	0,05	28,7	8,40	0,09	0,16	-
3	0,25	30,5	8,60	0,11	0,52	0,05
4	0,57	30,2	8,70	0,08	0,49	0,09
5	0,27	31,1	8,80	0,09	0,59	0,09
6	0,31	22,8	5,60	0,82	0,15	0,40

W celu ujednorodnienia struktury próbki ze stopu FeMnAl poddano specjalnej obróbce cieplnej - przesycaaniu, tj. wygrzewaniu w temperaturze 1373 K przez 0,5 h i chłodzeniu w wodzie oraz starzeniu w 773 K przez 100h.

Z kolei powierzchnie próbek szlifowano na papierach ściernych o kolejno zmniejszającej się gradacji od 320 do 800, a następnie polerowano na polerkach przy użyciu past diamentowych.

Przed zdejmowaniem termogramów próbki przemywano alkoholem etylowym.

### 2.2. Metodyka badań

Badania kinetyki utleniania prowadzono dwoma metodami:

- izotermicznie, przy zastosowaniu wagi termogravimetrycznej, wyznaczając przyrosty masy próbek w funkcji czasu z dokładnością  $\pm 0,05$  mg w atmosferze powietrza pod ciśnieniem 1 atm, w temperaturach 873, 973, 1023, 1073, 1123, 1173, 1273, 1323 i 1373 K,
- nieizotermicznie - wykorzystując zmiany masy próbek w funkcji temperatury od 298 do 1473 K, przy stałej szybkości grzania (w naszym przypadku 6 deg./min). Badania te prowadzono na termowadze typu B-60 prod. Sefram - Francja, rejestrując odchylenia skal TG od wartości poziomu zerowego w mm, dla skal o czułościach 1 mm = 0,081 mg dla próbek nr 1, 2, 3, 4, 5 oraz 1 mm = 0,163 mg dla próbki nr 6.

### 2.3. Wyznaczanie energii aktywacji procesu korozji

Energję aktywacji procesu korozji gazowej wyznaczono również dwoma sposobami:

#### A. W oparciu o zależność Arrheniusa

$$k_p'' = A \exp\left(-\frac{E_{akt}}{kT}\right) \quad (1)$$

znając paraboliczne stałe szybkości korozji ( $k_p''$ ) wyznaczone z kinetyk utleniania stopów przy stałej temperaturze.

B. Wykorzystując metody przyspieszone opracowane z jednej strony przez Kofstad [1], a z drugiej przez Gyulala [2], a ogólnie polegające na całkowaniu termogramów, czyli wykresów podających zmiany masy próbek w funkcji temperatury grzania, przy stałej szybkości grzania "a" próbek.

Kofstad, dla procesu korozji gazowej przebiegającej wg zależności potęgowej, wyprowadził następującą zależność pomiędzy przyrostem masy próbek a energią aktywacji " $E_{akt}$ ":

$$n \ln\left(\frac{\Delta m}{S}\right) + \ln\left(\frac{d \frac{\Delta m}{S}}{dT}\right) = \ln B - \frac{E_{akt}}{kT} \quad (2)$$

gdzie:

n - wartość stała, zależna od mechanizmu korozji gazowej

B = A/a.

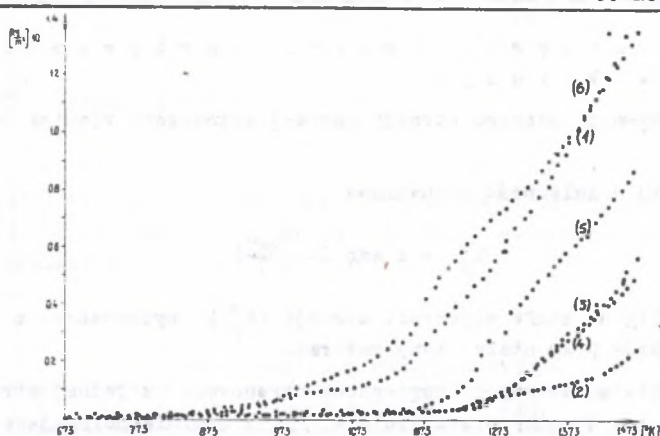
Gyulał zaproponował pewne równanie aproksymacyjne, pozwalające wyznaczyć energię aktywacji dla dowolnego procesu fizykochemicznego, jeżeli znane tylko będą zmiany odpowiednich wielkości (np. zmian masy) w funkcji temperatury. Ostateczna postać:

$$\log\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = \log\left(\frac{A E_{akt}}{a k}\right) - 2,315 - 0,4567\left(\frac{E_{akt}}{kT}\right) \quad (3)$$

wyprowadzona została, po przyjęciu przybliżenia aproksymacyjnego Doyle'a [2] dla całki typu:

$$\int_u^{\infty} \frac{1}{u^2} \exp(-u) du \quad \text{gdzie } u = \frac{E_{akt}}{kT}$$

Energia aktywacji, dla obydwu metod, wyznaczano na podstawie znajomości przebiegu zmian masy próbek od temperatury (rys. 1). Obliczenia prowadzono przy zastosowaniu komputera Hewlett Packarda 9100 A.



Rys. 1. Zmiany masy próbek stopu FeMnAl, podczas narastania zgorzeli tlenkowych w atmosferze powietrza w funkcji temperatury, przy stałej szybkości grzania

### 3. Omówienie i dyskusja wyników

#### 3.1. Wyznaczanie energii aktywacji procesu utleniania z zależności Arrheniusa

Na rys. 2 i 3 pokazano przykładowo zmiany kwadratów przyrostu masy próbek, odniesione na jednostkę powierzchni rdzenia metalicznego, w funkcji czasu utleniania, odpowiednio dla temperatur 1073 K i 1273 K. Z przebiegu punktów doświadczalnych wynika, że stopy typu FeMnAl utleniają się zgodnie z prawem parabolicznym, a zatem współczynnik "n" w równaniach (2) i (3) równy jest 2.

Dla materiałów utleniających się zgodnie z prawem parabolicznym słuszne jest następujące równanie:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p'' t \quad (4)$$

gdzie:

S - oznacza końcową powierzchnię rdzenia metalicznego wyznaczoną z zależności  $S = S_0 - \gamma(\Delta m)$ ,  $S_0$  - początkową powierzchnię rdzenia,  $\gamma$  - współczynnik [3], t - czas.

Wartości parabolicznych stałych szybkości korozji, wyliczonych na podstawie równania (4), zebrano w tabl. 2.

Jak należało oczekiwać, wartości stałych  $k_p''$  zależą do składu chemicznego stopów FeMnAl. Duża zawartość węgla i mała zawartość aluminium, prowadzą do wzrostu szybkości korozji gazowej.

Tablica 2

Zbiór parabolicznych stałych szybkości korozji  $k_p''$   
wyznaczonych dla stopów FeMnAl

Temperatura °K	$k_p''$ $[\text{kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ sek}^{-1}] \times 10^{-6}$					
	1	2	3	4	5	6
873	-	0,33	0,35	0,27	0,15	2,18
973	0,55	0,44	0,39	0,26	0,28	9,40
1023	0,99	0,53	0,46	0,28	0,37	26,49
1073	6,65	0,69	0,56	0,30	0,47	43,83
1123	9,80	0,87	0,61	0,35	0,67	110,90
1173	39,0	0,94	0,83	1,20	0,90	225,28
1273	-	7,05	5,68	12,8	7,55	585,0
1323	-	7,90	21,5	27,0	21,5	-
1373	-	12,4	87,2	85,1	76,7	-

W tabl. 3 zebrano wartości energii aktywacji wyznaczone na podstawie równania (1). Dla próbek nr 2, 3, 4 i 5 obserwuje się zmiany energii aktywacji procesu utlenienia w pobliżu temperatury ok 1123 K, która sugeruje zmianę mechanizmu utleniania stopów (rys. 4).

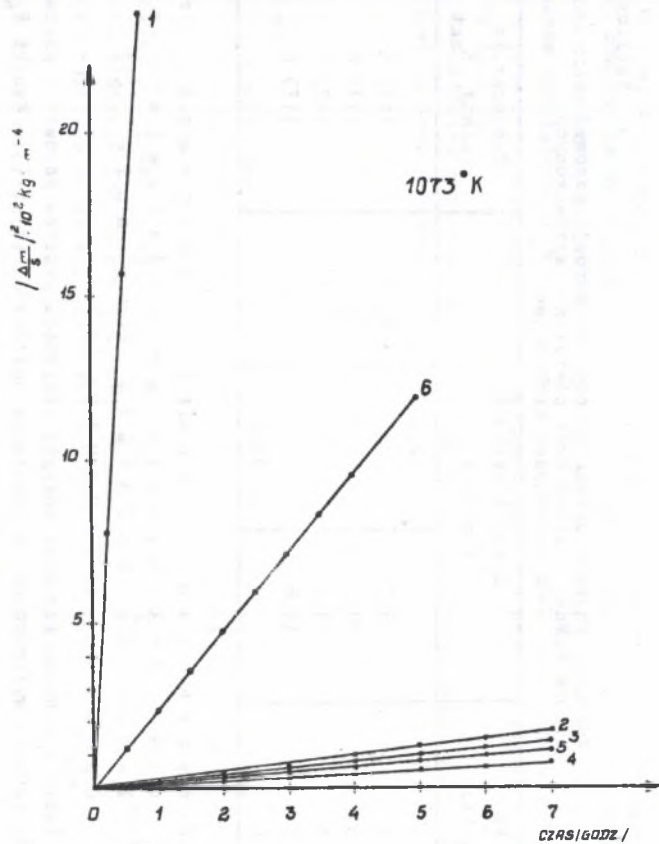
Tablica 3

Wartości energii aktywacji procesu korozji gazowej  
stopów FeMnAl w atmosferze powietrza, wyznaczonych  
z zależności Arrheniusa

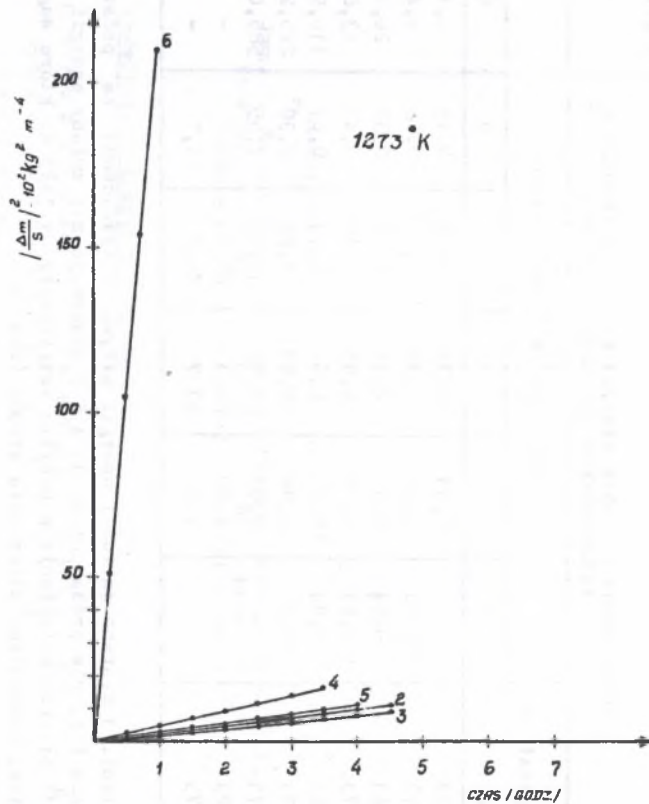
Nr próbki	Energia aktywacji Kcal/mol		Temperatura zmiany $E_{akt}$
1		42,6	
2	8,7		1173 K
3	8,0		1173 K
4	4,5		1123 K
5	12,8		1173 K
6		34,4	

### 3.2. Wyznaczanie energii aktywacji procesu utleniania na podstawie zależności Kofstada (równanie (2)) i Gyulajia (równanie (3))

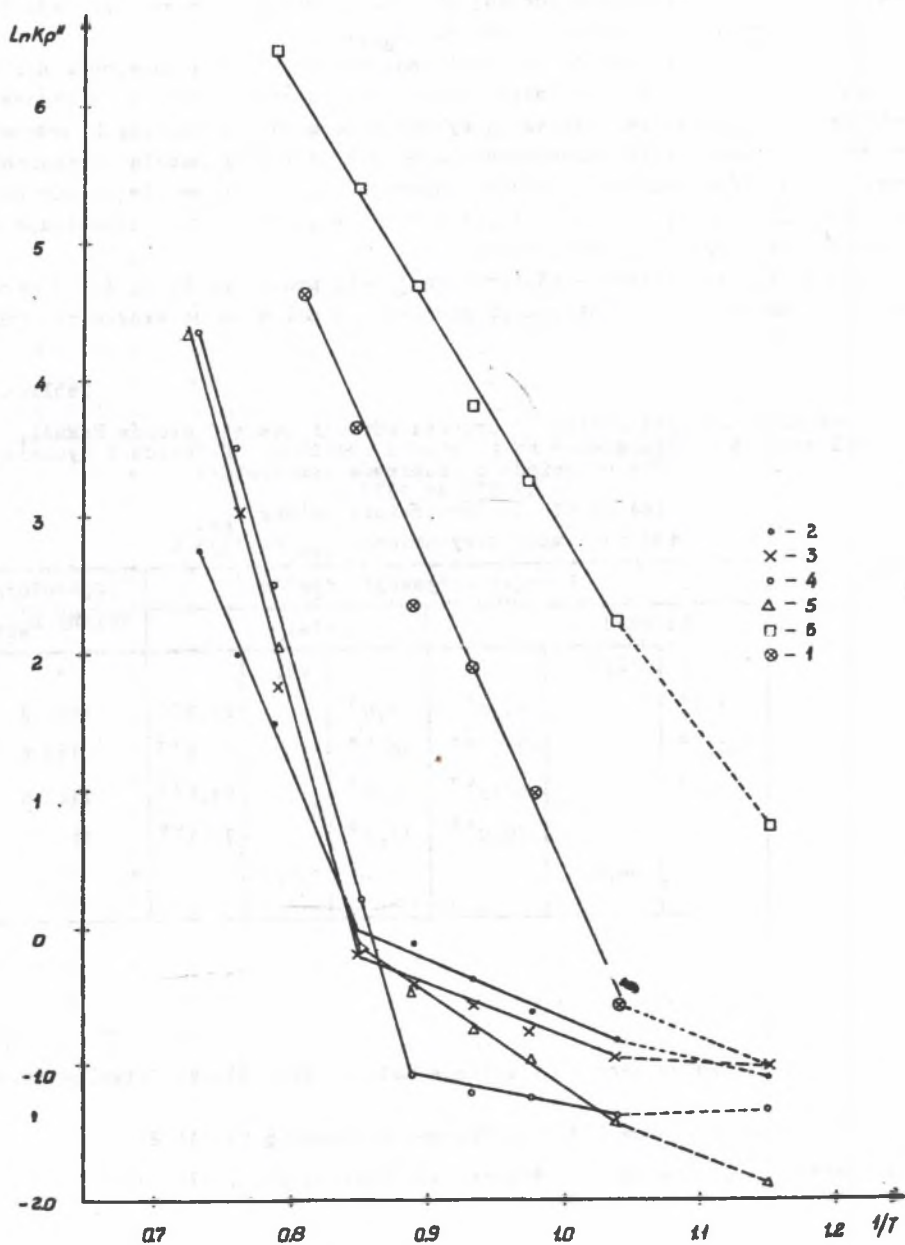
W tabl. 4 zebrano wartości energii aktywacji procesu korozji gazowej stopów FeMnAl, wyliczonych na podstawie zależności (2) i (3). Wyniki  $E_{akt}$  są do siebie zbliżone, jednakże porównane z podobnymi wielkościami wyli-



Rys. 2. Paraboliczny przebieg procesu utleniania stopów FeMnAl, w atmosferze powietrza, przy temperaturze 1173 K



Rys. 3. Paraboliczny przebieg procesu utleniania stopów FeMnAl, w atmosferze powietrza, przy temperaturze 1273 K



Rys. 4. Zależność logarytmu parabolicznej stałej szybkości korozji od odwrotności temperatury

czonymi na podstawie równania Arrheniusa sugerują, że przy niskich temperaturach utleniania stopów poniżej ok. 1100K, metody zarówno Kofstada jak i Gyulaia prowadzą do dużego błędu na  $E_{akt}$ .

Przyjmuje, się że metoda izotermiczna, wykorzystująca zależność Arrheniusa, jest obciążona tylko błędem eksperymentalnym, a metoda nieizotermiczna, wykorzystująca całkowanie wykresów termograwimetrycznych, obciążona jest zarówno błędem eksperymentalnym, jak i dokładnością oznaczenia zmian masy próbek na termogramach. Sugeruje to, że stosowanie metody nieizotermicznej nadaje się dla stopów lub metali, dla których przewiduje się duże zmiany przyrostu masy próbek.

Podobnie jak w metodzie izotermicznej, dla próbek nr 2, 3, 4 i 5 obserwuje się zmianę energii aktywacji procesu korozji w temperaturze ok. 1193K.

Tablica 4

Wartości energii aktywacji procesu korozji gazowej stopów FeMnAl, wyliczonych z termogramów na podstawie zależności Kofstada i Gyulaia, dla odpowiednich zakresów temperatur:

od 873 do 1373 K

(\*) od 873 do temperatury zmiany  $E_{akt}$

(\*\*) od temperatury zmiany  $E_{akt}$  do 1373 K

Nr próbki	Energia aktywacji Kcal/mol						Temperatura zmiany $E_{akt}$
	Kofstad			Gyulai			
1		42,2			42,9		-
2	9,2*		45,0**	9,0*		44,3**	1193 K
3	10,5*		75,2**	10,7*		76,2**	1193 K
4	6,9*		64,5**	6,6*		64,8**	1143 K
5	13,0*		70,0**	13,3*		70,5**	1153 K
6		36,2			35,9		

## LITERATURA

- [1] Mrowec S.: Zarys teorii utleniania metali. Wyd. Śląsk, Katowice 1971, s. 351.
- [2] Gyulai G., Greenhow E.J.: J. Thermal Analysis 6 (1974) 279.
- [3] Mrowec S., Stokłosa A.: Werkst. und Korros. 21, (1970) 934.



ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕРМОГРАММ ПОЛУЧЕННЫХ  
В ПРОЦЕССЕ ГАЗОВОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ FeMnAl

## Р е з ю м е

Если известными являются кинетики окисления материалов, тогда энергию активации коррозионного процесса принято в общем определять из зависимости Арренюса.

В настоящей работе одновременно были применены ускоренные методы разработанные Кофштадом и Гуилеом, а полученные результаты были сравнены с похожими результатами рассчитанными из зависимости Арренюса.

Авторы пришли к выводу, что достаточное совпадение между энергиями активации определенными с помощью уравнения Арренюса и интегральными методами существует лишь выше чем ок. 34 ккал/моль. Так как зависимость  $\log(\Delta m/s)$  от  $T$  ниже 1173 K, а в особенности ниже 873 K, не является вполне линейной, применение интегральных методов приводит к появлению добавочной ошибки и понижает точность определения энергии активации.

THE APPLICATION OF INTEGRAL METHODS FOR THE KINETIC ANALYSIS OF  
THERMOGRAVIMETRIC DATA OBTAINED IN GAS OXIDATION OF FeMnAl ALLOYS

## S u m m a r y

It is well known that the Arrhenius type expression can be used in the calculation of activation energies when the kinetic oxidation of materials is obtained.

In the present paper Kofstad's method and Gyulai's method were used and those results were compared with Arrhenius ones.

It was stated that there was high accuracy between the results of activation energies calculated by Arrhenius type expression and integral methods only above 34 Kcal/mol. Since  $\log(\Delta m/S)$  versus  $1/T$  relationship is not completely linear below 1173 K especially below 873 K, the use of the integral methods gives rise to errors and therefore  $E_{akt}$  accuracy is regarded as being less reliable.