

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66 236

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 421,3/53

Zgłoszono: 17.X.1969 (P 136 372)

Pierwszeństwo:

MKP G01n 33/20

Opublikowano: 30.X.1972

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Grabiec, Antoni Borowski, Jerzy Rozbicki

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Zakład Parazytologii), Warszawa (Polska)

Sposób oznaczania podatności metali na utlenianie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania podatności metali na utlenianie, które to oznaczenie należy traktować jako kryterium oceny jakości surowca metalowego, przy czym może ono jednocześnie wskazywać na odporność korozyjną przedmiotów wykonywanych z tego surowca.

Dotychczas stosowane metody badania podatności metali na utlenianie się długotrwale i nie gwarantują pożądanego wysokiego stopnia dokładności pomiarów. Znany sposób polega na długotrwałym działaniu na badaną próbkę wodnym roztworem soli kuchennej w postaci mgły.

W izolowanej komorze, w której wytwarza się zawiesinę roztworu soli kuchennej w powietrzu, umieszcza się próbkę badanego metalu na określony okres czasu. Temperatura w komorze może być regulowana w zależności od potrzeby, przy czym na ogół podatność metali na utlenianie bada się w temperaturze 25—50°C. Czas prowadzenia analizy wynosi od 7—14 dni, po czym następuje ważenie próbki, a z różnicy wag określa się wielkość przyrostu spowodowanego utlenieniem.

Metoda ta obarczona jednak jest niedogodnościami, a mianowicie długotrwałością pomiaru oraz niedokładnościami wynikającymi z faktu krystalizacji soli na powierzchni próbki podawanej korozi w komorze.

Celem wynalazku jest opracowanie szybkiej i sprawnej metody oznaczania podatności metali na utlenianie.

2

Sposób według wynalazku polega na obserwacji zmian zjawiska luminescencji jakie występuje przy utlenianiu metalu. Zjawisko luminescencji będące emisją fal elektromagnetycznych towarzyszy wielu reakcjom chemicznym i powodowane jest stanami wzbudzonymi powstającymi kosztem egzoergicznym energii procesów elementarnych.

Pomiary sposobem według wynalazku prowadzi się w dwóch etapach. W pierwszej fazie bada się emisję fal elektromagnetycznych, występujących w reakcji oksydoredukcyjnej traktowanej jako model, dokonując kilkakrotnych pomiarów luminescencji w krótkich odstępach czasu, np. 10—30 sekund. W drugiej fazie wprowadza się badaną próbkę do modelowanej mieszaniny reakcyjnej i dokonuje się dalszych kolejnych 20—25 pomiarów luminescencji w identycznych odstępach czasu jak w fazie pierwszej. Jako modelowy układ oksydoredukcyjny można stosować każdą znaną mieszaninę zawierającą silny środek utleniający i substancję łatwoutlenialną zwłaszcza wodę utlenioną i pirogalol lub purpurogalinę bądź nadmanganin potasu i pirogalol lub purpurogalinę. Próbki badanego materiału winny być przygotowane standardowo, np. w formie krążka o zawsze identycznych wymiarach.

Pomiary luminescencji prowadzi się za pomocą specjalnego zestawu aparatury przedstawianego na schemacie podanym na fig. 2 składającego się z fotopowielacza (1), wzmacniacza wysokonapięcio-

wego (2), oscyloskopu (3) oraz przelicznika elektronowego (4) lub analizatora amplitud, który może zastąpić przelicznik elektronowy. Przy prowadzeniu pomiarów każdorazowo stosuje się tą samą modelową mieszaninę reakcyjną oraz identyczne warunki przygotowywania próbek materiału do badania, przy zachowaniu tych samych warunków napięcia zasilacza wysokonapięciowego oraz warunków dyskryminacji przelicznika elektronowego, eliminując tym samym zawsze identyczną wielkość szumów termicznych fotopowielacza.

Mając wynotowane wartości emisji można wykreślić krzywą porównawczą dającą pogląd odnośnie podatności badanego materiału na utlenianie, w układzie współrzędnych, odkładając na osi rzędnych wielkości emisji a na osi odciętych — czas. Można również wyznaczyć wartości sumaryczne z poszczególnych pomiarów zarówno dla reakcji modelowej jak i dla badanej próbki, co również daje pogląd na temat podatności badanego materiału na utlenianie. Po wprowadzeniu badanej próbki do układu oksyredukcyjnego zwiększa się emisja fal elektromagnetycznych, która jest wynikiem nie tylko utleniania metalu lecz również zjawiskiem katalizy kontaktowej.

Sposób według wynalazku może być stosowany również do badania metali pokrytych powłokami ochronnymi takimi jak farby, lakiery itp. W takim przypadku warunki utleniania winny być odpowiednio dobrane zarówno od strony czynnika utleniającego jak i przygotowania próbki oraz aparatury. Jeśli pomiary luminescencji wykazują taką podatność, to oznacza, że powłoka ochronna posiada mikroszczeliny, co jest niepożądane, zwłaszcza w przemyśle opakowań blaszanych oraz w przemyśle konserwowym, gdyż wszelkie mikropory mogą być przyczyną zmniejszonej trwałości konserw.

Przykład I. W szklanym naczynku reakcyjnym umieszcza się 3,6 ml wody bidestylowanej, 1 ml buforu fosforanowego o wartości pH 5, 0,1 ml 0,1% roztworu pirogalolu oraz 0,3 ml 0,1% roztworu wody utlenionej. Naczynko to, w którym zachodzi modelowa reakcja oksyredukcyjna, umieszcza się w komorze fotopowielacza. Przed rozpoczęciem pomiarów cały zestaw aparatury tj. fotopowielacz, wzmacniacz wysokonapięciowy i przelicznik elektronowy uruchamia się uprzednio

co najmniej na 30 minut celem odpowiedniego wygrzania. Po włączeniu przelicznika na okres 30 sekund otrzymuje się sumę emisji tła.

Po trzykrotnym powtórzeniu pomiarów emisji reakcji modelowej w odstępach 30 sekund umieszcza się w naczynku badaną próbkę w ten sposób, aby powierzchnia jej była pokryta mieszaniną reakcyjną. Po zamknięciu naczynka wykonuje się 20 pomiarów emisji fotonów co 30 sekund, które następnie nanosi się na wykres w układzie czas (wielkość świecenia. Z różnicy krzywej dla emisji reakcji modelowej i krzywej dla emisji badanej próbki wynika stopień podatności na utlenianie. Przykład ten ilustruje osobny wykres, który przedstawiony jest na fig. 1.

Przykład II. W naczyniu z polimetakrylanu metylu z dokładnie przyszlifowanym dnem w sposób optyczny, umieszcza się 2 ml wody bidestylowanej, 0,2 ml 0,1% roztworu wodnego pirogalolu oraz 0,3 ml 0,5% roztworu wodnego KMnO_4 . Naczynie z zachodzącą reakcją modelową umieszcza się w komorze już wygrzanego fotopowielacza i mierzy emisję fotonów co 30 sekund. Po kilkukrotnym powtórzeniu pomiaru emisji umieszcza się w naczynku badaną próbkę tak, aby była pokryta mieszaniną reakcyjną. Po wykonaniu 20 pomiarów, wyniki nanosi się na wykres w układzie czas/wielkość emisji. Z różnicy krzywej na emisji z materiałem standartowym i badanej próbki metalu wynika stopień podatności na utlenianie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania podatności metali na utlenienie, **znamienny tym**, że w pierwszej fazie prowadzi się pomiar luminescencji modelowej mieszaniny oksyredukcyjnej, zawierającej środek utleniający i substancję łatwoutlenialną, a następnie wprowadza się badaną próbkę do mieszaniny modelowej i prowadzi pomiar luminescencji w identycznych odstępach czasu jak w fazie pierwszej, przy czym wynikiem pomiaru jest różnica pomiędzy odczytami dla reakcji modelowej i reakcji utleniania badanej próbki.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mieszaninę oksyredukcyjną stosuje się KMnO_4 lub H_2O_2 i pirogalol lub purpurogalinę.

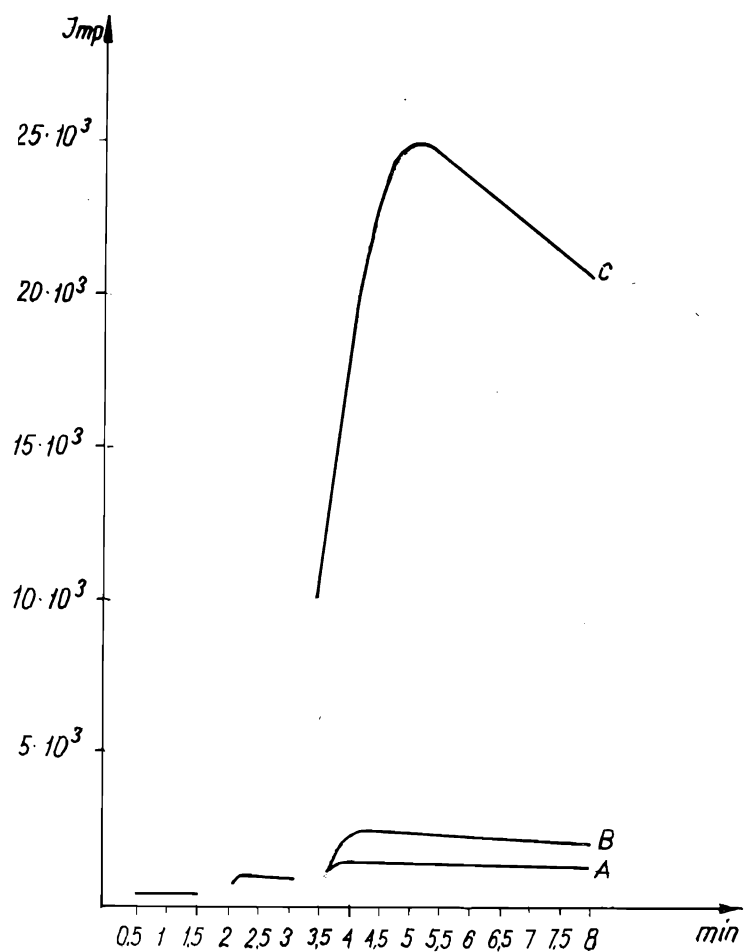


Fig. 1

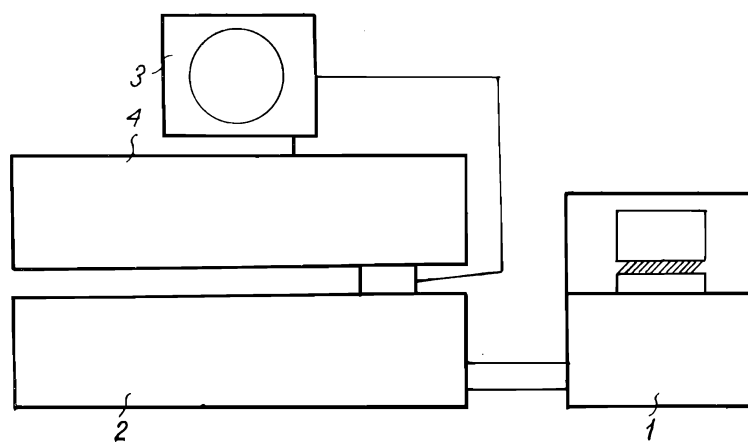


Fig. 2